একক 1 □ 16 নং শ্রেণির মৌলসমূহ

গঠন

1.1 প্রস্তাবনা

1.1.1 উদ্দেশ্য

1.2 উৎস, নিষ্কাশন ও ব্যবহার

1.3 সাধারণ বৈশিষ্ট্য, ভৌত ধর্ম, রাসায়নিক ধর্ম

অক্সিজেনের ব্যতিক্রমী ধর্ম পলোনিয়ামের বিশেষত্ব বহুরূপতা

1.4 16 নং শ্রেণির মৌলদের যৌগসমূহ

হাইড্রাইড, হ্যালাইড, অক্সাইড

1.5 অক্সিঅ্যাসিড সমূহ — সালফার, সেলেনিয়াম, টেলুরিয়াম

1.6 সালফারের অন্যান্য যৌগ

1.7 সারাংশ

1.8 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1.9 উত্তরমালা / উত্তর সংকেত

1.1 প্রস্তাবনা ঃ

এই পরিচ্ছেদে 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহ যেমন অক্সিজেন, সালফার, সেলেনিয়াম, টেলুরিয়াম নিয়ে আলোচনা করা হবে। প্রথম চারটি মৌলই বিভিন্ন ধাতুর সঙ্গে যুক্ত হয়ে প্রাকৃতিক খনিজ অক্সাইড, সালফাইড ও সেলেনাইড রূপে পাওয়া যায়। সেজন্য এই মৌলগুলিকে আকরিক গঠনকারী চালকোজেন (Chalcogen) নামে অভিহিত করা হয়। 14 নং ও 15 নং মৌলসমূহের তুলনায় এই শ্রেণীর মৌলসমূহের অধাতু বৈশিষ্ট্য বেশী। অবশ্য শ্রেণীর নীচের দিকে অধাতু থেকে আস্তে আস্তে ধাতব বৈশিষ্ট্য প্রাপ্ত হয়। পঞ্চম মৌল পলোনিয়ামের প্রায় সম্পূর্ণ ধাতব বৈশিষ্ট্য পরিলক্ষিত হয়। এই পলোনিয়াম মৌলটি একটি তেজস্ক্রিয় ধাতু ও পরিমাণে অত্যন্ত কম পাওয়া যায়। এছাড়া এর অপরাপর বৈশিষ্ট্যের জন্য এটি পৃথকভাবে আলোচনা করা হবে।

1.1.1 উদ্দেশ্য ঃ

এই পরিচ্ছেদ পাঠ করলে আপনি 16 নং শ্রেণীর মৌলগুলির (যথা অক্সিজেন, সালফার, সেলেনিয়াম, টেলুরিয়াম এবং পলোনিয়াম) নিম্নলিখিত বিষয়গুলি সম্পর্কে জানতে পারবেন ঃ

- উৎস, নিষ্কাশন ও ব্যবহার
- মৌলগুলির সাধারণ বৈশিষ্ট্যসমূহ, অক্সিজেন ও পলোনিয়ামের বিশেষ আচরণ
- বহুরূপতা
- মৌলগুলির হাইড্রাইড, হ্যালাইড ও অক্সাইড
- মৌলগুলির অক্সিঅ্যাসিড
- সালফারের কয়েকটি বিশেষ যৌগ

1.2 উৎস, নিষ্কাশন ও ব্যবহার

1.2.1 উৎস ঃ

(i) মৌলসমূহের মধ্যে পৃথিবীতে অক্সিজেনের প্রাচুর্য সর্বাধিক। জল, মাটি, বায়ু, বহু খনিজ পদার্থ এবং প্রাণী ও উদ্ভিদজগতের বিভিন্ন উপাদানে অক্সিজেন প্রচুর পরিমাণে বর্তমান। বাতাসে মৌলিক অবস্থায় এবং অন্যান্য পদার্থে যৌগিক অবস্থায় অক্সিজেন পাওয়া যায়। বায়ুর আয়তনের শতকরা 20.9 ভাগ এবং জলের ওজনের শতকরা 88.8 ভাগ অক্সিজেন।

(ii) প্রকৃতিতে মৌলাবস্থাতেই সালফার পাওয়া যায়। সিসিলি ও জাপানে যথেষ্ট সালফার আছে, কিন্তু সালফারের সর্বাপেক্ষা বড় খনি আমেরিকা যুক্তরাষ্ট্রে অবস্থিত। পৃথিবীর প্রয়োজনীয় সালফারের প্রায় 80% আমেরিকা থেকে আসে। বিভিন্ন সালফাইড যেমন, আয়রণ পাইরাইটিস, FeS_2 ও সালফেট যেমন, জিপসাম, $CaSO_4$, $2H_2O$ হিসাবে প্রকৃতিতে পাওয়া যায়। অনেক জৈব প্রোটিনে সালফার বিদ্যামান। পেঁয়াজ, রসুন, মূলা, ডিম, মাথার চুল প্রভৃতিতে সালফার যৌগ থাকে।

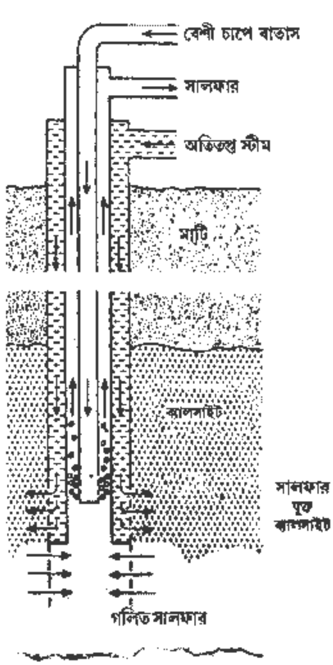
(iii) সেলিনিয়াম প্রায়ই পাইরাইটিস জাতীয় খনিজের সঙ্গে সামান্য পরিমাণে থাকে। সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুত করার সময় সীসার প্রকোষ্ঠগুলির গায়ে একটা লাল রংয়ের আস্তরণ পড়ে। এতে পাইরাইটিস থেকে তাপজারণে সেলিনিয়াম ডাই অক্সাইড উদ্বায়িত হয়ে জমা হয়। এটিই সেলিনিয়াম পাওয়ার প্রধান উৎস। এই লাল পদার্থটি নিয়ে আবার তাপিত করলে সেলিনিয়াম ডাই অক্সাইড ঊর্দ্ধপাতিত হয়।

(iv) প্রকৃতিতে টেলুরিয়ামের পরিমাণ সামান্য। সিলভার, লেড, বিসমাথ, গোল্ড প্রভৃতি ধাতু টেলুরাইড যৌগরূপে খনিতে থাকে।

1.2.2 নিষ্কাশন ঃ অক্সিজেন বহুল কোন কোন যৌগিক পদার্থ — যেমন KClO, $KMnO_4$, Na_2O_2 ইত্যাদি, জল এবং বাতাস থেকে অক্সিজেন পাওয়া যায়।

সালফার ঃ (i) মৌলাবস্থায় প্রকৃতিতে যে সালফার পাওয়া যায় তাকে বিশুদ্ধ করে নিতে হয়। এইকাজে সিসিলীয় ও আমেরিকান পদ্ধতির প্রয়োগ দেখা যায়। আমেরিকান ফ্রাস (Frasch) পদ্ধতিতে পৃথিবীতে বেশীর ভাগ সালফার নিষ্কাশন করা হয় (চিত্র 1)। বিভিন্ন ব্যাসের তিনটি এককেন্দ্রীয় নল মাটির নীচে সালফার খনিতে প্রবেশ করানো হয়। বহিঃস্থ নলটি দিয়ে প্রায় দশগুণ বায়ুমণ্ডলীর চাপে অতিতপ্ত স্টীম 180° সে.-এ পাম্পের সাহায্যে প্রবেশ করানো হয়।

মধ্যস্থলে যে নলটি থাকে তার মধ্য দিয়ে অত্যন্ত বেশি চাপে বাতাস ঢোকানো হয়। উত্তপ্ত জলের সংস্পর্শে এসে সালফার গলে যায়। গলিত সালফারের ভিতর দিয়ে অতিরিক্ত চাপে বাতাস যখন বুদবুদের আকারে পরিচালিত করা হয়, তখন সালফার ফেনায়িত হয়ে ওঠে এবং মধ্যবর্তী নলটি দিয়ে এই সালফার ফেনা উপরে উঠে আসে। এই ধরনের সালফারে বিশুদ্ধতা (99.5 – 99.9%)।



চিত্র 1

(ii) ভারতবর্ষের মত দেশে যেখানে মৌলাবস্থায় সালফার পাওয়া যায় না, সেখানে অন্যান্য রাসায়নিক শিল্পের উপজাত (by-product) সালফার যৌগ থেকে সালফার উৎপাদন করতে হয়। এইরকম কয়েকটি প্রচলিত উপায়ের বিষয় উল্লেখ করা হল।

(a) কয়লার অন্তর্ধূম পাতনে যে কোন গ্যাস পাওয়া যায় তাতে কিছুটা H_2S মিশ্রিত থাকে। আর্দ্র ফেরিক অক্সাইডের উপর দিয়ে কোন গ্যাস পরিচালিত করলে H_2S শোষিত হয়ে আয়রণ সালফাইডে পরিণত হয়। এই ফেরিক সালফাইড বাতাসের অক্সিজেনের সংস্পর্শে পুনরায় ফেরিক হাইড্রক্সাইডে পরিণত হয়। সেইসঙ্গে সালফার উৎপন্ন হয়।

$$2Fe(OH)_3 + 2H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 + 6H_2O = 6S + 4Fe(OH)_3$$

আমাদের দেশে আসামে ও মধ্যপ্রদেশে যে নিম্নশ্রেণীর কয়লা পাওয়া যায় তাকে যথেষ্ট সালফার বর্তমান। সেখানে এই পদ্ধতির প্রয়োগ হতে পারে।

(b) খনিজ সালফাইড থেকে Cu, Zn, Pb প্রভৃতি ধাতু নিষ্কাশনের সময় SO_2 উপজাত হয়। উত্তপ্ত (1100° সে.) কোকের উপর দিয়ে এই গ্যাসকে পরিচালিত করলে সালফার বাষ্পাকারে পাওয়া যায়।

$$C + SO_2 = CO_2 + S$$

(c) জিপসামের সঙ্গে বালি, কেওলিন, কোক ইত্যাদি মিশিয়ে প্রায় 1400° সে. উষ্ণতায় চুল্লীতে উত্তপ্ত করলে SO_2 উৎপন্ন হয়। এই SO_2 কে বিজারিত করে সালফার উৎপাদন করা হয়।

অন্যান্য মৌল নিষ্কাশন — কপার পাইরাইটিস থেকে কপার নিষ্কাশন করায় শেষ পর্যায়ে কপারের তড়িৎ-বিশোধন প্রক্রিয়ায় যে অ্যানোড গাদ (anode mud) জমা হয় তা থেকে সেলেনিয়াম ও টেলুরিয়াম পাওয়া যায়। এই অ্যানোড গাদকে সোডা ও সোডিয়াম নাইট্রেটের সঙ্গে মিশিয়ে চুল্লীতে গলান হয়। গলিত ক্ষারীয় মিশ্রণকে জলে দ্রবীভূত করে সেই দ্রবণকে সালফিউরিক অ্যাসিড দ্বারা প্রশমিত করা হয়। তখন ক্ষারীয় SeO_2 ও TeO_2 অধঃক্ষিপ্ত হয়। এরপর ঐ অধঃক্ষেপকে ছেঁকে পৃথক করে তাপিত করলে SeO_2 ঊর্ধপাতিত হয়। SeO_2 জলে দ্রবীভূত করলে সেলেনিয়াম অ্যাসিড পাওয়া যায়। সেলেনিয়াম অ্যাসিডকে SO_2 গ্যাস দ্বারা বিজারিত করলে সেলেনিয়াম মৌল

অধঃক্ষিপ্ত হয়।

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + Se$$

যাহোক SO_2 ঊর্দ্ধপাতিত হবার পর যে TeO_2 পরে থাকে তাকে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত করা হয়। এই দ্রবণকে SO_2 গ্যাস দ্বারা বিজারিত করলে টেলুরিয়াম মৌলটি পাওয়া যায়।

অপরদিকে, নিউক্লিয়ার রিঅ্যাক্টার বিসমাথের উপর নিউট্রনের বিক্রিয়ায় অধিক পরিমাণ (গ্রাম মাত্রায়) পলোনিয়াম সংশ্লেষণ করা গেছে। ঊর্দ্ধপাতন প্রক্রিয়ায় পলোনিয়ামকে অন্যান্য পদার্থ থেকে পৃথক করা যায়।

$$^{209}_{83}Bi + {}^{1}_{0}n \longrightarrow Bi \longrightarrow {}^{210}_{84}Po + {}^{0}_{-1}c$$

1.2.3 ব্যবহার ঃ

প্রাণীমাত্রেরই জীবনধারণের জন্য প্রতিনিয়ত বাতাসের অক্সিজেনের প্রয়োজন হয়। বস্তুতঃ প্রাণি-জগতের অস্তিত্বের মুলে আছে অক্সিজেন। এটিই অক্সিজেনের শ্রেষ্ঠ ব্যবহার। জলের নীচে ডুবুরীকে, উড়োজাহাজের চালকের রোগীর শ্বাসকষ্টের সময় শ্বাসকার্য পরিচালনার জন্য কৃত্রিম উপায়ে অক্সিজেন সরবরাহ করা হয়। অক্সিঅ্যাসিটিলিন ও অক্সিহাইড্রোজেন শিখায় উষ্ণতা বেশী হওয়ায় তা বিভিন্ন ধাতু ও কঠিন পদার্থ গলানোর কাজে ব্যবহৃত হয়। সালফিউরিক অ্যাসিড, নাইট্রিক অ্যাসিড, ইথিলিন ও প্রোপিলিন অক্সাসাইড, ভিনাইল অ্যাসিটেট ইত্যাদির শিল্প উৎপাদনে প্রচুর অক্সিজেন প্রয়োজন হয়।

সালফারের প্রধান উপযোগিতা সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুতিতে। রবার প্রস্তুতিতে, বারুদের জন্য সালফার যথেষ্ট ব্যবহৃত হয়। বহুরকম সালফার যৌগ প্রস্তুত করতে যেমন জৈব দ্রাবক কার্বন ডাই সালফাইড, সালফাইড রঞ্জক, দীপশলাকার জন্য ফসফরাস সালফাইড, সোডিয়াম থায়োসালফেট, বিরঞ্জক ক্যালসিয়াম বাই সালফাইট, মলম ও বিভিন্ন ওষুধে সালফার ব্যবহার করা হয়।

জেরক্স-এ ফটোকপি করার জন্য, ফটোসেলে, কাচকে শৌখিন করতে, অনুঘটকরূপে, SeO_2 রূপে জৈব বিক্রিয়ায় জারক দ্রব্য হিসাবে প্রচুর সেলেনিয়াম ব্যবহৃত হয়।

কাঠিন্য বৃদ্ধির জন্য ইস্পাত শিল্পে এবং অ্যাসিডের আক্রমণ রোধের জন্য লেডের সঙ্গে টেলুরিয়াম মেশান হয় / কাঁচ ও মৃৎশিল্পে সামান্য ব্যবহার হয় / ফটোগ্রাফিতে সিলভারের উপর কালো ছাপ দিতে এর প্রয়োগ আছে / মরিচা প্রতিরোধেও টেলুরিয়াম ব্যবহৃত হয়।

1.3 সাধারণ বৈশিষ্ট্য ঃ

1.3.1 ভৌত ধর্ম ঃ

পারমাণবিক ক্রমাঙ্ক বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এই শ্রেণীর মৌলের ভৌত ধর্মের ক্রম-পরিবর্তন হয়। পারমাণবিক ব্যাসার্দ্ধ, আয়নিক ব্যাসার্দ্ধ, ঘনত্ব, গলনাঙ্ক, স্ফুটনাঙ্ক ইত্যাদি ক্রমান্তরে ধারাবাহিকভাবে বৃদ্ধি পায়। আবার তখন

আয়নন-বিভব, ইলেকট্রন আসক্তি ইত্যাদি হ্রাস পায় (সারণী 1)

সারণী 1 ঃ 16 নং শ্রেণীর মৌল সমূহের ভৌত ধর্মের তুলনা —

ধর্ম	অক্সিজেন	সালফার	সেলেনিয়াম	টেলুরিয়াম	পলোনিয়াম
পা-ক্রমাঙ্ক	8	16	34	52	84
ইলেকট্রন-বিন্যাস	$[He]2S^2 2P^4$	$[Ne]3S^2 3P^4$	$[Ar]4S^2 4P^4$	$[Kr]5S^2 5P^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6S^2 76P^4$
জারণস্তর	–2, –1, 1,2	–2, 2,4,6	–2, 2, 4,6	–2, 2, 4, 6	2, 4
পা-ব্যাসার্দ্ধ (Å)	0.66	1.04	1.17	1.37	1.46
আয়নীয় ব্যাসার্দ্ধ (E^{2-}, Å)	1.40	1.84	1.98	2.21	2.30
আয়নন বিভব (প্রথম, KJ/mole)	1314	1000	941	869	813
ইলেকট্রন আসক্তি (E,KJ/mole)	–141	– 200	– 195	– 190	– 183
অপরাধর্মিতা	3.5	2.5	2.4	2.1	1.75
পাঃ আয়তন (মিলি)	12.6	15.5	165	20.4	–
ঘনত্ব (গ্রাম / মিলি)	1.27 (গলনাঙ্ক)	2.06 (রম্বিক)	4.82 (ধূসর)	6.25	9.4
গলনাঙ্ক (°সে)	– 218.9	119.6	220.2	450	527
স্ফুটনাঙ্ক (°সে)	– 182.96	444.6	688	1390	1235

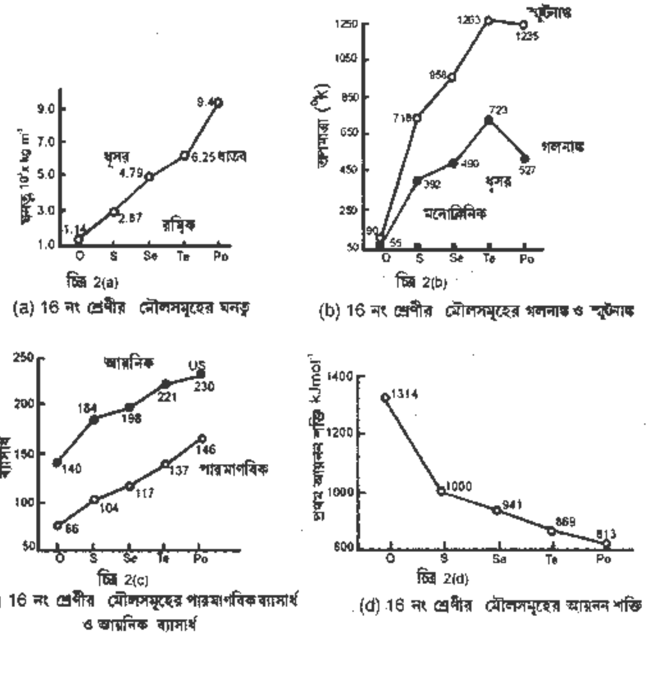
চিত্র 2 (a) – (d) তে এই শ্রেণীর মৌলের ক্ষেত্রে কিভাবে যথাক্রমে ঘনত্ব, গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক, পারমাণবিক ও আয়নিক ব্যাসার্ধ, আয়নন শক্তি পরিবর্তিত হয় তা দেখান হয়েছে। গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের এই বিস্তর পার্থক্য তাদের আণবিক গঠনের পার্থক্য দ্বারা ব্যাখ্যা করা যায়। যেমন, অক্সিজেন দ্বিপরমাণুক অণুবিশিষ্ট যা প্রধানতঃ দুর্বল ভ্যান ডার ওয়ালস বল দ্বারা বিধৃত; কিন্তু অন্যান্যরা বহু পারমাণুক অণু যেমন, S_8, Se_8 ইত্যাদির বেলায় অণুগুলি উচ্চ বিয়োজন শক্তি বিশিষ্ট সমযোজী বন্ধন দ্বারা গঠিত। অক্সিজেন -অক্সিজেন দ্বি বন্ধের (0 = 0) বন্ধন শক্তি 498 কিলোজুল / মোল / এই শক্তি 0 – 0 একক বন্ধন শক্তি (142 কিলোজুল / মোল) অপেক্ষা তিনগুন বেশি।

তুলনামূলকভাবে, S = S দ্বি-বন্ধ S – S একক বন্ধ অপেক্ষা দ্বিগুণেরও কম শক্তিসম্পন্ন ঃ যেমন, S = S দ্বি-বন্ধ শক্তি 431 কিলোজুল / মৌল, S – S একক বন্ধ শক্তি 264 কিলোজুল / মৌল। সুতরাং O = O-র তুলনায় –O–O–O এই বহুগুণিত (catenated) শৃঙ্খল সুস্থিত আবার S = S তুলনায় –S–S–S– এই বহুগুণিত শৃঙ্খল সুস্থিত।

16 নং শ্রেণীর মৌলগুলির বৈশিষ্ট্য হল তারা উচ্চ আয়ন শক্তি বিশিষ্ট — যা অক্সিজেন থেকে পলোনিয়াম পর্যন্ত কম হ্রাসমান । উচ্চ আয়নন শক্তির অর্থ হল এই মৌলগুলির ক্যাটায়ন গঠনের প্রবণতা কম । পক্ষান্তরে, এই

শ্রেণীতে পারমাণবিক ক্রমাঙ্ক বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে তড়িৎ ঋণাত্মকতা কমতে থাকে। আর তড়িৎ ঋণাত্মকতা হ্রাস তথা পারমাণবিক আয়তন বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ধাতবগুণ বৃদ্ধি পায়। এইভাবে অক্সিজেন ও সালফার অধাতু, সেলেনিয়াম ও টেলুরিয়ামের মধ্যে কিছু কিছু ধাতব প্রকৃতি পরিলক্ষিত হয়, সেইজন্য এই দুটিকে ধাতুকল্প বলা হয়। আর এই শ্রেণীর শেষ মৌল পলোনিয়াম একটি ধাতু। পাঃ ক্রমাঙ্ক বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে মৌলগুলির ধাতবগুণ তথা বিদ্যুৎ-পরাধর্মিতা বাড়তে থাকে। সব কটি মৌলেরই বহুরূপতা দেখা যায়।

তারা প্রত্যেকটি মৌলের সর্ববহিঃস্থ কক্ষে মোট ছটি ইলেকট্রন আছে। সুতরাং আরো দুটি ইলেকট্রন সংগ্রহ করে
যৌগ নিষ্ক্রিয় মৌলের গঠন লাভ করে। এইজন্য এদের দ্বিযোজী যৌগ গঠন করতে দেখা যায়। এই দ্বিযোজী
লক্ষিত সমযোজী বা তড়িৎযোজী উভয়ই হয়। এছাড়া এই মৌলগুলির মধ্যে অনেকের ক্ষেত্রে সর্বাধিক সমযোজ্যতা পরিল
মূহের হয়; যেমন, SF_6, SeO_3। যেহেতু পা. ক্রমাঙ্কের সঙ্গে বিদ্যুৎ-পরাধর্মিতা বাড়তে থাকে, মৌলগুলির যৌগস
গুলির ধর্মও সহজে বোঝা যায়। এই যৌগগুলির ধর্মের ক্রমান্বয়তা সুপরিস্ফুট। তবে মনে রাখা দরকার এই শ্রেণীর মৌল
মধ্যে অক্সিজেনের আবার কিছু স্বাতন্ত্র্য আছে।



চিত্র 2(a)
(a) 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের ঘনত্ব
চিত্র 2(b)
(b) 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক
চিত্র 2(c)
(c) 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ ও আয়নিক ব্যাসার্ধ
চিত্র 2(d)
(d) 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের আয়নন শক্তি

চিত্র 2

প্রশ্ন ।. (a) - টেলুরিয়ামের ইলেকট্রন বিন্যাস কেমন?

(b) O, S, Se, Te-র নিম্নলিখিত ধর্মগুলির ঊর্ধক্রমে সজ্জিত কর ঃ (i) স্ফুটনাঙ্ক, (ii) গলনাঙ্ক, (iii) আয়নন বিভব, (iv) ইলেকট্রন আসক্তি।

1.3.2 রাসায়নিক ধর্ম ঃ

চারটি মৌলেরই একই রকম হাইড্রাইড H_2X(X = 0, S, Se, Te) জানা আছে। মৌলগুলির পা. ক্রমাঙ্ক বৃদ্ধির সঙ্গে হাইড্রাইডগুলির স্থায়িত্ব কমে, অম্লত্ব বৃদ্ধি পায় ও স্ফুটনাঙ্ক বাড়ে। তবে এইক্ষেত্রে ও অক্সিজেনের স্বাতন্ত্র্য লক্ষ্যনীয়। কারণ H_2O-র স্ফুটনাঙ্ক অনেক কম হওয়া উচিত কিন্তু হাইড্রোজেন বন্ধনী থাকায় একাধিক অণু সংগ্রণিত থাকায়, উদ্বায়িতা কমে যায় এবং জলের স্ফুটনাঙ্ক এই হাইড্রাইডগুলির মধ্যে সর্বাধিক; যথা H_2O (100°C), H_2S (– 62°C), H_2Se (–42°C), H_2Te (0°C)।

অক্সিজেন ভিন্ন তিনটি মৌলই ফ্লুওরিনের সঙ্গে যুক্ত হয়ে XF_6 গঠন করে। এই হেক্সাফ্লুওরাইডগুলি বর্ণহীন গ্যাস। SF_6 এবং SeF_6 জলের সঙ্গে বিক্রিয়া করে না, কিন্তু TeF_6 আর্দ্র-বিশ্লেষিত হয়। মৌলগুলির টেট্রাফ্লুওরাইড XF_4 জানা আছে। একইভাবে টেট্রাক্লোরাইড ও যথা, SCl_4, $SeCl_4$, $TeCl_4$ জানা আছে; তবে প্রথমটি অস্থায়ী ও অপর দুটি সুস্থির। আবার S_2Cl_2, Se_2Cl_2, Se_2Br_2 ইত্যাদি একই প্রকারের হ্যালাইড জানা আছে। অক্সি-হ্যালাইডরূপে এই মৌলগুলির দুরকমের যৌগ দেখা যায়। যথা, SOF_2, $SeOF_2$, $SOBr_2$, $SeOBr_2$ কিংবা SO_2F_2, SeO_2F_2, SO_2Cl_2।

অক্সিজেন অপরাপর মৌলদের তো বটেই, এই শ্রেণীরই অন্য তিনটি মৌলকে দহনে সহায়তা করে এবং এই মৌলগুলির XO_2 অক্সাইডে পরিণত করে; যেমন SO_2, SeO_2, TeO_2। আবার কখন কখনো XO_3 উৎপন্ন হয়। XO_2 অম্লজাতীয় এবং এদের অক্সিঅ্যাসিডের সংকেত হল H_2XeO_3। অন্যান্য অক্সিঅ্যাসিড যেমন, H_2SO_4, H_2SeO_4, H_6TeO_6 ইত্যাদিও জানা আছে।

অক্সিজেন - অক্সিজেন অণু দ্বিপরমাণুক (O_2)। অত্যন্ত উচ্চ উষ্ণতায়, কিংবা অতিবেগুনী রশ্মির প্রভাবে (λ<243nm) গ্যাসটি ভেঙে পারমাণবিক অক্সিজেন দেয়। এটি একটি তাপশোষী বিক্রিয়া।

$$O_2 \rightarrow O + O \quad \Delta H = 117.3 \text{ কিলোক্যালরি বা } 490.31 \text{ কিলো জুল}$$

পারমাণবিক অক্সিজেন অতি শক্তিশালী জারক। সাধারণ অক্সিজেনে তিন রকমের আইসোটোপ থাকে। যথা — ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O এবং তাদের অনুপাত 99.76 : 0.04 : 0.20।

অক্সিজেনের রাসায়নিক সক্রিয়তা সমধিক। কম বেশী তাপমাত্রায় বহু অধাতব ও ধাতব মৌলের সঙ্গে অক্সিজেন যুক্ত হয় এবং জারিত করে অক্সাইড গঠন করে। বিভিন্ন যৌগিক পদার্থের সঙ্গেও সংযুক্ত হয়ে অক্সিজেন জারক হিসাবে কাজ করে। যেমন,

(অধাতু) $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$

(ধাতু) $2Mg + O_2 = 2MgO$

(অধাতব যৌগ) $2NO + O_2 = N_2O_4$

(ধাতব যৌগ) $4SnCl_2 + 4HCl + O_2 = 4SnCl_4 + 2H_2O$

পটাশিয়াম পাইরোগ্যালেটের ক্ষারীয় দ্রবণ কিংবা অ্যামোনিয়া যুক্ত কিউপ্রাস ক্লোরাইডের দ্রবণ অক্সিজেন গ্যাসকে দ্রুত শোষণ করে নেয়।

সালফার ঃ বাতাসে পোড়ালে SO_2 উৎপন্ন হয়। এর ফলে বায়ু দূষিত হয়। আধুনিক কালে বায়ু বিভিন্নভাবে দূষিত হয়ে পরিবেশের এক তীব্র সমস্যার সৃষ্টি করছে। বাতাসের ধূলোর সঙ্গে SO_2 গ্রহণ করলে তা আমাদের শ্বাসযন্ত্রের পক্ষে বিশেষ ক্ষতির কারণ হয়।

উত্তপ্ত করলে ধাতু, অধাতু বিভিন্ন মৌলের সঙ্গে সালফাইড যৌগ সৃষ্টি করে।

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2,\ 2Na + S = Na_2S$$

নাইট্রিক - অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফার জারিত হয়ে সালফিউরিক অ্যাসিড দেয়।

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$$

ক্ষারক দ্রবণের সঙ্গে সালফার চূর্ণ ফোটালে ধাতব সালফাইড ও থায়োসালফেট উৎপন্ন হয়। সালফারের পরিমাণ বেশী থাকলে পলিসালফাইড গঠিত হয়।

$$4S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

$$Na_2S + 4S = Na_2S_5$$

সালফারকে নিষ্ক্রিয় দ্রাবক যেমন, তরল সালফার ডাই অক্সাইডে SbF_5 বা AsF_5 ব্যবহার করে খুব সহজে ও পরিমাণগতভাবে (quantitatively) জারিত করা যায়। যেমন —

$$S_8 + 3AsF_5 \xrightarrow{\text{তরল } So_2} [S_8]^{2+} [AsF_6]^-_2 + AsF_3$$

গাঢ় নীল রংয়ের লব্ধ দ্রবণে অষ্টপারমাণবিক সালফার ক্যাটায়ন (S_8^{2+}) উপস্থিত থাকে। X-রশ্মি পরীক্ষা দ্বারা $[S_8]^{2+} [AsF_6]^-_2$ যৌগটির গঠন প্রমাণিত হয়েছে।

সেলিনিয়াম ও টেলুরিয়াম — সেলিনিয়াম বাতাসে নীল শিখাসহ জ্বলে এবং SeO_2 দেয়। সেলিনিয়াম নাইট্রিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত হয় এবং সেলিনিয়াম অ্যাসিড (H_2SeO_3) উৎপন্ন করে। ধাতুর সঙ্গে সরাসরি যুক্ত হয়ে সেলিনাইড যৌগ গঠন করে। যেমন, Na_2Se, BaSe ইত্যাদি,

টেলুরিয়ামও বাতাসে উত্তপ্ত করলে নীল শিখাসহ জ্বলে এবং TeO_2-এ পরিণত হয়। অনেক ধাতুর সঙ্গে সংযুক্ত হয়ে টেলুরাইড যৌগ গঠন করে। যেমন — $2Al + 3Te = Al_2Te_3$।

1.3.3 অক্সিজেনের ব্যতিক্রমী ধর্ম ঃ

16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের মধ্যে অক্সিজেন অন্যান্য সদস্যদের তুলনায় ব্যতিক্রমী আচরণ করে। মৌলটির ক্ষুদ্র আয়তন, অতি উচ্চ তড়িৎ-ঋণাত্মকতা এবং d - কক্ষকে কোন ইলেকট্রন না থাকা ইত্যাদি ধর্ম এই ধরণের

পার্থক্যের জন্য দায়ী। এই শ্রেণীর অন্যান্য মৌলর সঙ্গে প্রধান প্রধান পার্থক্যগুলি দেওয়া হল ঃ

(i) অক্সিজেন গ্যাস, অন্যান্য মৌলগুলি কঠিন;

(ii) অক্সিজেন দ্বিপরমাণুক, অন্যান্য সদস্যরা বহুপরমাণুক;

(iii) উচ্চ তড়িৎ ঋণাত্মকতার জন্য কেবল অক্সিজেনই – II ও – I জারণস্তর দেখায়; ব্যতিক্রম হল OF_2 যেখানে + II জারণস্তর বিদ্যমান;

(iv) গ্যাসীয়, তরল ও কঠিন অবস্থায় অক্সিজেন সমচুম্বকীয় (paramagnetic) আচরণ করে;

(v) অক্সিজেনের হাইড্রোজেন বন্ধন গঠন করার ক্ষমতা অপরিসীম; তাই দেখা যায় H_2O তরল কিন্তু অন্যান্য মৌলের হাইড্রোইডসমূহ গ্যাসীয় ;

(vi) অক্সিজেন তীব্র জারক দ্রব্য। অক্সিজেন অপরাপর মৌলের দহনে সহায়তা করে।

1.3.4 পলোনিয়ামের বিশেষত্ব ঃ

ধাতুটি আবিষ্কার করেন মেরী কুরী। থোরিয়াম ও ইউরেনিয়ামের খনিজ আকরিক থেকে তেজস্ক্রিয় পদার্থ নিষ্কাশন ও পৃথকীকরণ প্রক্রিয়ার সময় উৎসারিত বিভিন্ন পদার্থের (decay products) মধ্যে পলোনিয়াম একটি; যার উপস্থিতি খুবই স্বল্পমাত্রায় থাকে।

$$^{210}_{82}Pb \xrightarrow[\text{অর্ধ-আয়ুষ্কাল 22.3 বৎসর}]{\beta} {}^{210}_{83}Bi \xrightarrow[\text{অর্ধ-আয়ুষ্কাল 5 দিন}]{\beta} {}^{210}_{84}Po \xrightarrow[\text{অর্ধ-আয়ুষ্কাল 138.4 দিন}]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb$$

পলোনিয়ামের সমস্ত আইসোটোপই উচ্চমাত্রায় তেজস্ক্রিয়। সবথেকে স্থায়ী আইসোটোপ হল $^{210}_{84}Po$ এবং তার অর্ধআয়ুষ্কাল 138 দিনের মত। এই আইসোটোপটি তীব্র α-উৎসারক। কিন্তু এইরূপ α-উৎসারণ জলকে বিয়োজিত করে। ফলে জলীয় দ্রবণে পলোনিয়ামের যৌগসমূহের আচরণ পরীক্ষা করা বেশ কঠিন। সেজন্য পলোনিয়ামের রাসায়নিক প্রকৃতি ভালভাবে জানা সম্ভব হয় নি।

1.3.5 বহুরূপতা ঃ

অক্সিজেনেরা বহুরূপতা — ওজোন ও অক্সিজেন বস্তুতঃ একই মৌলিক পদার্থের দুটি রূপভেদ। অক্সিজেনের অণুতে দুটি পরমাণু (O_2) আর ওজোনের অণুতে তিনটি পরমাণু (O_3) বর্তমান। এই গঠন বিভিন্নতার জন্য ওজোন ও অক্সিজেনের ভিতর অবস্থাগত ও রাসায়নিক ধর্মের যথেষ্ট বৈসাদৃশ্য দেখা যায়। O_2 দ্বিপারমাণুক গ্যাস এবং সমচুম্বকীয় (Paramagnetic) প্রকৃতির। এই সমচুম্বকীয় ধর্ম আণবিক কক্ষক তত্ত্ব (Molecular Orbital Theory) দ্বারা ব্যাখ্যা করা যায়। O_2-র আণবিক কক্ষক বিন্যাস নিম্নরূপ ঃ

$$KK\sigma 2S^2\sigma^x 2S^2\sigma 2p_x^2 \begin{matrix} \pi 2py^2\ \pi^x 2py' \\ \pi 2pz^2\ \pi^Y 2pz' \end{matrix}$$

স্পষ্টতঃই প্রতিবন্ধনী কক্ষকে (antibindign orbitals) দুটি বিজোড় ইলেকট্রনের উপস্থিতি অক্সিজেনের সমচুম্বকীয় ধর্মের জন্য দায়ী।

বায়ুমণ্ডলের উপরের অংশে স্ট্রাটোস্ফিয়ারে খুব অল্প পরিমাণে ওজোন পাওয়া যায়। অতিবেগুনী আলোর সংস্পর্শে বায়ুর অক্সিজেন থেকেই সেখানে ওজোন উৎপন্ন হয় ঃ

$$O_2 \xrightarrow[(\lambda < 243 \text{ mm})]{\text{অতিবেগুনী রশ্মি}} 2O \quad O_2 + O \rightarrow O_3$$

ওজোনও অতিবেগুনী রশ্মি শোষণ করে। এর ফলে ওজোন আবার বিয়োজিত হয়ে অক্সিজেনে পরিণত হয়।

$$O_3 \xrightarrow[(\lambda = 200 - 320 \text{ mm})]{\text{অতিবেগুনী রশ্মি}} O_2 + O$$

তবে ক্লোরোফ্লুরোকার্বন, সুপারসনিক জেট ইত্যাদির ব্যবহারেও স্ট্রাটোস্ফিয়ারের ওজোন ক্ষয় হচ্ছে। ল্যাবরেটারিতেও এই ত্রি-পরমাণুক যৌগটি নিঃশব্দ তড়িৎ-মোক্ষণের সাহায্যে অক্সিজেন থেকে তৈরি করা হয় এবং বিক্রিয়াটি খুবই তাপগ্রাহী।

$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 + 285.41$ কিলো ক্যালরি ওজোনের গঠন বিন্যাস নীচের দুটি সংস্পন্দনের গড় ঃ

সালফারের বহুরূপতা ঃ সালফার মৌলটির অনেকগুলি রূপভেদ জানা আছে। এখানে প্রধান প্রধান রূপভেদ উল্লেখ করা হল।

(a) **কঠিন সালফার ঃ** এর রূপভেদ নিম্নে কেলাসের গঠন অনুযায়ী দেওয়া হল ঃ

(i) নিয়তাকার ঃ রম্বিক সালফার বা α-সালফার (S_I), প্রিজম সালফার বা β-সালফার (S_{II}) ও নেক্রিয়াস (nacreous) সালফার (S_{III});

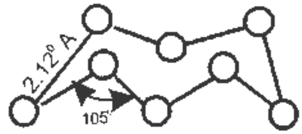
(ii) অনিয়তাকার ঃ প্লাস্টিক সালফার বা নমনীয় সালফার (γ-সালফার) শ্বেত সালফার ও কলয়েডীয় সালফার;

(b) **তরল সালফার** — এর রূপভেদ নিম্নরূপ ঃ

λ-সালফার (S_λ), π - সালফার (S_π), μ- সালফার (S_μ),

(c) গ্যাসীয় সালফার ঃ

রম্বিক সালফার বা α-সালফাব। সাধারণ অবস্থায় যে হলুদ গন্ধক পাওয়া যায় তা নিয়তাকার **রম্বিক সালফাব।** একে α-সালফার বা অষ্টপলা (Octahedral) সালফারও বলে। সাধারণ উষ্ণতায় রেখে দিলে অন্যান্য রূপভেদগুলি এই রম্বিক সালফারে পরিণত হয়। এই সালফারের ঘনত্ব 2.06 গ্রাম / সি. সি.। রূপভেদটি জলে অদ্রাব্য, কোহল ও ইথারে কিছুটা দ্রাব্য, তবে কার্বন ডাই সালফাইডে উত্তপ্ত বেঞ্জিন ও তার্পিন তেলে যথেষ্ট দ্রবণীয়। α-সালফারকে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করলে 96.5° সে.-এ β-সালফারে রূপান্তরিত হয়। কিন্তু দ্রুত গরম করলে 112.8° সে.-এ গলে যায়। X-রশ্মি পরীক্ষা দ্বারা জানা গেছে রম্বিক সালফার কেলাসের প্রতি অণুতে আটটি পরমাণু (S_8) বর্তমান (চিত্র 3)। এই জাতীয় গঠনের বৈশিষ্ট্য হল এটি দেখতে অনেকটা মুকুটের মত (Crown like)। **প্রিজন সালফার বা β সালফার।** এই সালফারের আর এক নাম মনোক্লিনিক সালফার। সাধারণতঃ বিচূর্ণ α-সালফার একটি খর্পরে নিয়ে গলানো হয় এবং 119.5° সে.-এ গলে গিয়ে একটি হলুদ তরলে পরিণত হয়। এই গলিত সালফার আস্তে আস্তে ঠাণ্ডা করলে প্রথমে এর উপরিভাগে একটি সর পরে। এই অবস্থায় দুটি ছিদ্র করে নিম্নস্থ তরলটুকু আস্তে আস্তে অন্য পাত্রে ঢেলে নেওয়া হয়। এরপর খর্পরের ভিতরে সূচের মত দীর্ঘাকৃতি স্বচ্ছ হলুদ কেলাসের সৃষ্টি হয়। এই সালফার নিয়তাকার β-সালফার এবং এর অণুতেও আটটি পরমাণু (S_8) থাকে। এই সালফারের ঘনত্ব 1.96 গ্রাম / সি. সি. এবং তা কার্বন ডাই সালফাইডে দ্রাব্য।



চিত্র 3 S_8 - র গঠন

α-সালফারের উষ্ণতা 95.6° সে.-র বেশী হলেই β-সালফারে পরিণত হয়, আবার β-সালফার এই উষ্ণতার নীচে এলেই α-সালফারে রূপান্তরিত হয়ে যায়। সুতরাং এই রূপান্তর উভমুখী। অবশ্য 95.6° সে. এই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় α এবং β -উভয়প্রকার সালফারের অস্তিত্ব সম্ভব। এই উষ্ণতাকে সংক্রমণ উষ্ণতা (transition temperature) বলা হয়।

$$S_\alpha \xrightleftharpoons{95.6^\circ \text{ সে.}} S_\beta$$

β-সালফার 119.5° সে.-এ গলে তরল হয়ে যায়। সুতরাং এই সালফারের অস্তিত্ব 95.6° সে. থেকে 119.5° সে.-র মধ্যে সীমাবদ্ধ।

নেক্রিয়াস সালফাব (nacreous sulphur, S_{III}) ঃ এটি একপ্রকার মনোক্লিনিক সালফার। বেঞ্জিন বা টলুইনে সালফারের উষ্ণ দ্রবণকে তাড়াতাড়ি ঠাণ্ডা করলে মুক্তোর মত উজ্জ্বল সাদা সালফারের যে কেলাস পাওয়া যায় তাকেই বলে নেক্রিয়াস সালফার। সালফারের এই রূপভেদটি অস্থায়ী এবং ধীরে ধীরে রম্বিক সালফারে পরিণত হয়।

প্লাস্টিক সালফার (γ - সালফার) ঃ সাধারণ α-সালফার নিয়ে উত্তপ্ত করতে থাকলে 95.6° সে. উষ্ণতায় β সালফারে পরিণত হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধি করে 119.5° সে. ঐ সালফার গলে গিয়ে তরলে পরিণত হয়। আরও উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে তরলটির রং গাঢ় হয় এবং তরল সালফারের সান্দ্রতা (viscosity) বাড়তে থাকে। এইভাবে 180° সে.-এ উত্তপ্ত করলে একটি গাঢ় কমলা রংয়ের অত্যন্ত সান্দ্র পদার্থ পাওয়া যায় আর 230° সে.-এ উত্তপ্ত করলে এই সান্দ্র

পদার্থটি আরও গাঢ় হয়ে প্রায় কালো রংয়ের হয়। আরো অধিক উষ্ণতায় এর রংয়ের বিশেষ পরিবর্তন হয় না কিন্তু সান্দ্রতা কমে যায় এবং 444° সে.-এ তরল সালফার ফুটতে থাকে এবং লাল রংয়ের সালফার বাষ্প উৎপন্ন হয়।

ফুটন্ত সালফার বা 200° সে.-র অধিক উত্তপ্ত তরল সালফারকে হঠাৎ ঠাণ্ডা জলে ঢেলে দিলে রবারের মত নমনীয় একটি সালফারের রূপভেদ পাওয়া যায়। একে **নমনীয় গন্ধক** বা **প্লাস্টিক সালফার** বলা হয়। এই সালফার অনিয়তাকার এবং সহজেই টেনে রবারের মত লম্বা করা যায়, যা সাধারণ উষ্ণতায় রেখে দিলে ধীরে ধীরে α-সালফারে পরিণত হয়। সালফারের এই রূপভেদ কিন্তু কার্বন ডাই সালফাইডে অদ্রবনীয়।

শ্বেত সালফার ঃ ফুটন্ত সালফার থেকে যে বাষ্প উৎপন্ন হয় তা শীতল গ্রাহকের গায়ের সংস্পর্শে এসে ছোট ছোট গুচ্ছ বা স্তবকরূপে জমা হয়। ফুলের মত এই ঘনীভূত সালফারকে সালফার স্তবক বা গন্ধকরজ (flowers of sulphur) বলে। এই স্তবকগুলি নিয়ে কার্বন ডাই সালফাইডে ঝাঁকালে এর একটি অংশ অদ্রবনীয় থেকে যায় যার রং সাদা এবং অনিয়তাকার প্রকৃতির। একেই বলে **শ্বেত সালফার**। এটি S_μ-র একটি রূপভেদ মনে করা হয়। আর একপ্রকার অনিয়তাকার শ্বেত সালফারও জানা আছে। কলিচুন ও সালফার চূর্ণ জলের সঙ্গে মিশিয়ে ফুটালে একটি লাল রংয়ের দ্রবণ উৎপন্ন হয়। এই দ্রবণটি অপরিবর্তিত চুন ও সালফার থেকে ছেঁকে নিয়ে অ্যাসিড মিশালে যে সালফার পাওয়া যায় তাকে বলে **মিল্ক অফ সালফাব**। এই সালফারকে দেখতে সাদা এবং কার্বন ডাই সালফাইডে দ্রবনীয়। এই সালফারকে S_λ-র একটি রূপভেদ মনে করা হয়।

কলয়েডীয় সালফার ঃ α-সালফার কোহলে দ্রবীভূত করে সেই দ্রবণটি যদি বেশী পরিমাণ ঠাণ্ডা জলে ঢেলে দেওয়া হয় তবে সূক্ষ্ম সূক্ষ্ম সালফার কণা ভাসতে থাকে এবং জল দুধের মত ঘোলাটে সাদা রংয়ের হয়ে যায়। এই সালফার যদিও জলে দ্রবীভূত অবস্থায় থাকে না তবুও অধঃক্ষিপ্ত হয়ে নীচে জমা হয় না। এই সালফারকেই **কলয়েডীয় সালফার** বলে। সোডিয়াম থায়োসালফেটের লঘু দ্রবণে কোন খনিজ অ্যাসিড যোগ করলে কলয়েডীয় সালফার উৎপন্ন হয়।

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2 + S$$

তরল সালফার ঃ 119.5°-সে.-র বেশী উষ্ণতায় উত্তপ্ত করলে সালফার গলে তরল হয়ে যায়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এই তরল সালফারের সান্দ্রতা এবং রং পরিবর্তিত হতে থাকে; এমনকি আপেক্ষিক তাপেরও পরিবর্তন হয়। তার কারণ, তরল অবস্থাতেও সালফারের একাধিক রূপভেদ বর্তমান এবং এই রূপভেদগুলির মধ্যে একটা গতিশীল সাম্যাবস্থা (dynamic equilibrium) আছে। এই সাম্যের অনুপাত উষ্ণতার সঙ্গে পরিবর্তিত হয়। বস্তুতঃ S_λ, S_π এবং S_μ এই তিনপ্রকার রূপভেদ তরল সালফারে বর্তমান। গলনাঙ্কের কাছে প্রধানতঃ S_λ থাকে। 120° - 250° সে. উষ্ণতায় এই S_π-র পরিমাণ ক্রমশঃ বাড়ে। আরও অধিক উষ্ণতায় যেমন 250° সে.-র উপরে S_μ-র পরিমাণ বাড়তে থাকে।

$$S_{\lambda} \underset{}{\overset{120\text{-}170°\text{সে.}}{\rightleftharpoons}} S_{\pi} \overset{> 250°\text{সে.}}{\rightleftharpoons} S_{\mu}$$

$$S_{\mu} \xrightarrow{200°\text{সে.}} S_{\lambda}$$

160° সে. উষ্ণতায় সাম্যাবস্থায় এইরূপভেদগুলির অনুপাত মোটামুটি $S_{\lambda} : S_{\pi} : S_{\mu} = 21.8 : 1.6 : 1$

S_{λ} পীতাভ এবং কার্বন ডাই সালফাইডে অদ্রাব্য কিন্তু S_{μ} গাঢ় লাল, প্রায় কালো রংয়ের এবং কার্বন ডাই সালফাইডে দ্রাব্য।

গ্যাসীয় সালফার ঃ সালফারের স্ফুটনাঙ্ক 444° সে.; ফুটন্ত সালফার থেকে গাঢ় লাল রংয়ের বাষ্প নির্গত হয়। উষ্ণতা বাড়াতে থাকলে বাষ্পের গাঢ় লাল রং হালকা হয়ে পীতাভ রং ধারণ করে। 1000° সে. উষ্ণতায় এই রং হয় হাল্কা হলুদ। এর কারণ বাষ্পে S_8, S_6, S_4, S_2 প্রভৃতি সংকেত বিশিষ্ট সালফার অণু থাকে। 444° সে.-র কাছাকাছি উষ্ণতা প্রধানতঃ S_8 অণু থাকে আবার 1000° সে. উষ্ণতায় প্রধানতঃ S_2 অণু থাকে।

সেলিনিয়ামের রূপভেদ ঃ এই মৌলের তিনটি রূপভেদ আছে। যথা ঃ

অনিয়তাকার সেলিনিয়াম ঃ এর ঘনত্ব 4.26 গ্রাম / সি. সি. । 80° সে.-এ উত্তপ্ত করলে এই সেলিনিয়াম ধাতব সেলিনিয়ামে পরিণত হয়।

মনোক্লিনিক সেলিনিয়াম ঃ এর ঘনত্ব 4.47 গ্রাম / সি. সি.। কার্বন ডাই সালফাইড দ্রবণ থেকে এই সেলিনিয়াম লাল সূক্ষ্ম স্ফটিকাকারে কেলাসিত হয়। এই রূপভেদটি 220° সে.-এ ধাতব সেলিনিয়ামে পরিণত হয়।

ধাতব সেলিনিয়াম ঃ এর ঘনত্ব 4.8 গ্রাম / সি. সি.। ধূসর রংয়ের এই স্ফটিকাকার রূপভেদটির গলনাঙ্ক 217° সে.। অন্ধকারে এই রূপভেদটির তড়িৎ পরিবাহিতা প্রায় নেই, কিন্তু আলোর উপস্থিতিতে যথেষ্ট তড়িৎ পরিবাহী। এইজন্য ফটোসেলে এই সেলিনিয়াম ব্যবহৃত হয়।

টেলুরিয়ামের রূপভেদ ঃ টেলুরিয়ামের দুটি রূপভেদ আছে। যথা ঃ নিয়তাকার ও অনিয়তাকার।

নিয়তাকার টেলুরিয়াম ঃ টেলুরিয়ামের একটি রূপভেদ রূপার মত উজ্জ্বল সাদা স্ফটিকাকার পদার্থ যার ঘনত্ব 6.23 গ্রাম / সি. সি. এবং গলনাঙ্ক 452° সে.। এর বিদ্যুৎ ও তাপ পরিবাহিতা যথেষ্ট এবং ধাতব প্রকৃতিও সুস্পষ্ট।

অনিয়তাকার টেলুরিয়াম ঃ এই রূপভেদটির ঘনত্ব 6.02 গ্রাম / সি. সি.। টেলুরিয়ামের কোন রূপভেদটি কার্বন ডাই সালফাইড বা অন্যান্য দ্রাবকে দ্রবীভূত হয় না।

প্রশ্ন 2 (a) আণবিক কক্ষক তত্ত্ব অনুসারে নিম্নলিখিত অণু / আয়নগুলিতে বিজোড় ইলেকট্রন সংখ্যা কত হবে ?

O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}

(b) S_8 -এর একটি লুইস গঠন আঁকুন।

1.4 16 নং শ্রেণীর মৌলগুলির যৌগসমূহ ঃ

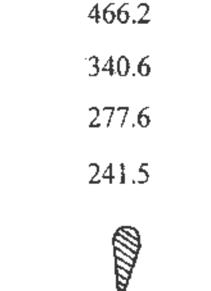
1.4.1 হাইড্রাইড ঃ

এই শ্রেণীর সমস্ত মৌলই H_2X (X = O, S, Se, Te, Po) হাইড্রাইড গঠন করে। অক্সিজেনের সরলতম হাইড্রাইডটি হল H_2O। অক্সিজেনের অন্যান্য উল্লেখযোগ্য হাইড্রাইডটি হল H_2O_2। তুলনামূলকভাবে সালফার অধিক সংখ্যক হাইড্রাইড গঠন করে, যথা, H_2S, H_2S_2, H_3S_3, H_2S_4 ইত্যাদি। যার মধ্যে H_2S ছাড়া অন্যান্যগুলি হলুদ রংয়ের তরল এবং দ্রুত বিয়োজিত হয়ে H_2S ও মৌল সালফার উৎপন্ন করে। সেলিনিয়াম, টেলুরিয়াম ও পলোনিয়াম যথাক্রমে H_2Se, H_2Te ও H_2PO গঠন করে। হাইড্রাইডগুলির কিছু কিছু ভৌতধর্ম সারণী 2-এ দেওয়া হল ঃ

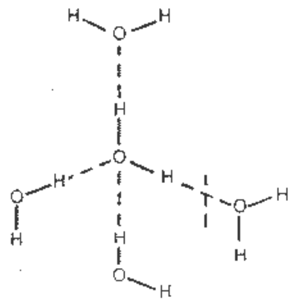
সারণী 2 ঃ সরল হাইড্রাইডগুলির ভৌতধর্মসমূহ

হাইড্রাইড	গলনাঙ্ক (°সে.)	স্ফুটনাঙ্ক (°সে.)	সংগঠন তাপ ΔH_f, কি. ক্যাল / মৌল	বন্ধন বিয়োজন শক্তি X - H-র □ত্রে কি. জুল / মৌল
H_2O	0	100	– 57.8	466.2
H_2S	– 85.5	– 61.8	– 4.8	340.6
H_2Se	66	– 42	20.5	277.6
H_2Te	– 51	– 1.8	36.9	241.5

হাইড্রাইডগুলির প্রত্যেকে কৌণিক আকৃতির H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te -র <H X H বন্ধনী কোণ যথাক্রমে 104.5°, 92°, 91°, 89°। জলের বেলায় অক্সিজেন sp^2 সংকর কক্ষকের মাধ্যমে হাইড্রোজেনের সঙ্গে সংকরায়ণ (hybridisation) করে আর চতুস্তলকদের উপরে দুটি ইলেকট্রন জোড় অবস্থান করে (চিত্র 4)। চতুস্তলকীয় কোণ (109°28') অপেক্ষা এই কোণের মান কম হবার কারণ এই ইলেকট্রন জোর দুটির মধ্যে বিকর্ষণ। অন্যান্য হাইড্রাইডের বেলায় বন্ধণী কোণ 90°-র খুব কাছাকাছি থাকার কারণ বোঝা যায় — মৌলের বিশুদ্ধ p-কক্ষকই হাইডোজেনের সঙ্গে বন্ধনে আবদ্ধ।



চিত্র 4



চিত্র 5

সারণী 2 থেকে স্পষ্ট যে সদৃশ যৌগগুলির যথা — H_2S, H_2Se, H_2Te থেকে জলের পার্থক্য বিশেষভাবে লক্ষিত হয়। সাধারণ উষ্ণতা ও চাপে উল্লিখিত যৌগগুলি দুর্গন্ধযুক্ত গ্যাস কিন্তু হল বর্ণহীন তরল। জল জীবন ধারণের জন্য একটি একান্ত প্রয়োজনীয় উপাদান। অথচ অন্যান্য হাইড্রাইডগুলি বিষাক্ত (toxic) এবং বিষময়তার মাত্রা পর্যায়সারণীর এই শ্রেণীর যত নীচের দিকে যাওয়া যায় তত বৃদ্ধি পায়। এছাড়াও জলের আরো অনেক অস্বাভাবিক ধর্ম আছে। যেমন, জলের আপেক্ষিক তাপ, গলন বা বাষ্পায়নের লীনতাপ অস্বাভাবিকভাবে বেশী। জলের সর্বাধিক ঘনত্ব

দেখা যায় 4°সে. উষ্ণতায়। জল জমে আয়তনে বাড়ে অর্থাৎ বরফের ঘনত্ব জলের ঘনত্ব অপেক্ষা কম। জলের এইসব অস্বাভাবিক ধর্মের কারণ হল সংযোজন (association)। তরল জলে একাধিক অণু হাইড্রোজেন বন্ধনীদ্বারা আবদ্ধ হয়ে সংযোজিত অবস্থায় $(H_2O)n$ থাকে। জলের কঠিন অবস্থা বরফ একটি দৈত্যাকার বহুগুণিত (giant polymer) অণু যাতে জলের অণুগুলি হাইড্রোজেন বন্ধন দ্বারা চতুস্তলক গঠন সম্পন্ন। এক্ষেত্রে প্রতিটি অক্সিজেন পরমাণু চারটি হাইড্রোজেন পরমাণু দ্বারা বেষ্টিত — যার দুটি সমযোজ্যতা আর দুটি হাইড্রোজেন বন্ধনী সম্পন্ন। আবার প্রতিটি হাইড্রোজেন পরমাণুও চারটি অক্সিজেন পরমাণু দ্বারা বেষ্টিত। আর এমন গঠন বৈশিষ্ট্যের জন্য বরফ একটি প্রকোষ্ঠ (cage) গঠন সম্পন্ন যৌগ (চিত্র 5) যাতে বিস্তর ফাঁকা জায়গা বর্তমান।

হাইড্রোজেন সালফাইড (H_2S)ঃ হাইড্রোজেনের সঙ্গে সালফারের দ্বিযৌগিক পদার্থটি গ্যাসীয় এবং একেই হাইড্রোজেন সালফাইড বা সালফিউরেটেড হাইড্রোজেন বলে। কোন কোন প্রস্রবণের জলে আগ্নেয়গিরির গ্যাসে এবং পচনশীল অনেক জৈবপদার্থে, পচা ডিমে এই গ্যাসটি থাকে।

সচরাচর ধাতব সালফাইডের উপর লঘু HCl বা H_2SO_4-র ক্রিয়াদ্বারা H_2S প্রস্তুত করা হয়। যেমন,

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4$$

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 3H_2S + 2SbCl_3$$

H_2S দ্বারা ডিমের মত দুর্গন্ধযুক্ত একটি বর্ণহীন গ্যাস। গ্যাসটি বায়ু অপেক্ষা ভারী এবং জলে দ্রবনীয়। গ্যাসটির বিষক্রিয়া উল্লেখযোগ্য এবং অনেকক্ষণ ধরে গ্রহণ করলে ফল মারাত্মক হতে পারে। অক্সিজেনে বা বাতাসে H_2S নীল শিখাসহ হলে এবং জল ও সালফার ডাই অক্সাইড উৎপন্ন হয়।

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

কিন্তু অক্সিজেনের পরিমাণ কম থাকলে সালফার উৎপন্ন হয় ঃ

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

হাইডোজেন সালফাইড একটি মৃদু দ্বিক্ষারী অ্যাসিড বা অম্ল।

$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $\qquad K_1 = 9.8 \times 10^{-3}$

$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$ $\qquad K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$

$H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$ $\qquad H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$

H_2S অধিকাংশ ধাতুতে আক্রমণ করে ধাতব সালফাইড উৎপন্ন করে।

$2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$ $\qquad Pb + H_2S = PbS + H_2$

যে সমস্ত ল্যাবরেটারীতে H_2S ব্যবহৃত হয় সেখানে রূপা বা নিকেলের ঘড়ি প্রায়ই কালো হয়ে যায়; কারণ H_2S ধীরে ধীরে ঐ ধাতুগুলির সঙ্গে বিক্রিয়া করে কালো রংয়ের Ag_2S বা NiS-র সৃষ্টি করে।

অজৈব লবণের আঙ্গিক বিশ্লেষণে (qualitative) H_2 খুবই গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে। H_2S বিভিন্ন ধাতব লবণের জলীয় দ্রবণের সঙ্গে বিক্রিয়া করে বিশিষ্ট রংয়ের ধাতব সালফাইডসমূহ অধঃক্ষিপ্ত করে। যেমন,

$$CuSO_4 + H_2S = CuS \text{ (কালো)} + H_2SO_4$$

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 \text{ (কমলা)} + 6HCl$$

$$NiCl_2 + H_2S = NiS \text{ (কালো)} + 2HCl$$

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS \text{ (সাদা)} + H_2SO_4$$

H_2S-র বিজারণ ধর্ম উল্লেখযোগ্য। হ্যালোজেন, ফেরিক ক্লোরাইড, পটাশিয়াম ডাইক্রোমেট ও পারম্যাঙ্গানেট ইত্যাদি দ্রবণের মধ্য দিয়ে গ্যাসটি চালনা করলে যৌগগুলি বিজারিত হয় এবং H_2S জারিত হয়ে S দেয়। যেমন,

$$Br_2 + H_2S = 2HBr + S$$

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

$$2KMnO_4 + 4H_2SO_4 + 5H_2S = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5S$$

SO_2 ও H_2S আর্দ্র অবস্থায় পরস্পরের সঙ্গে ক্রিয়ার ফলে সালফার উৎপাদন করে। কিন্তু শীতল অবস্থায় (0°সে.) এই দুটি গ্যাসের জলীয় দ্রবণে মিশ্রিত করলে থায়োনিক অ্যাসিড পাওয়া যায়। এই মিশ্রিত দ্রবণকে ওয়াকেনরডার দ্রবণ (Wackenroder's solution) বলা হয়।

$$5H_2S + 10SO_2 = 3H_2S_5O_6 + 2H2O$$

তবে ল্যাবোরেটারীতে রাসায়নিক বিশ্লেষণে H_2S-র প্রয়োগ সর্বাধিক।

হাইড্রোজেন সেলিনাইড (H_2Se) ঃ অ্যালুমিনিয়াম সেলিনাইডের আর্দ্রবিশ্লেষণে H_2Se উৎপন্ন হয়।

যেমন —

$$Al_2Se_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 2H_2Se$$

H_2Se একটি দুর্গন্ধযুক্ত, বর্ণহীন, দাহ্য ও বিষাক্ত গ্যাস। H_2Se জলে দ্রাব্য, দ্রবণটি ক্ষীণ অম্ল। আর্দ্র বাতাসে, সূর্যালোক কিংবা সালফারের সঙ্গে উত্তপ্ত করলে যৌগটি জারিত হয়।

$$H_2Se + S = H_2S + Se \qquad 2H_2Se + O_2 = 2H_2O + 2Se$$

অনেক ধাতব লবণের দ্রবণ থেকে H_2Se ধাতব সেলিনাইড অধঃক্ষিপ্ত করে।

$$2AgNO_3 + H_2Se = Ag_2Se + 2HNO_3$$

হাইড্রোজেন টেলুরাইড (H_2Te) ঃ অ্যালুমিনিয়াম টেলুরাইডের উপর লঘু HCl-র বিক্রিয়াতে এই দুর্গন্ধযুক্ত, বিষাক্ত ও অস্থায়ী গ্যাসটি উৎপন্ন হয়।

$$Al_2Te_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2Te$$

H_2Te গ্যাসটি দ্রাব্য, $2H_2Te + 3O_2 = 2TeO_2 + 2H_2O$

আর্দ্র বায়ুতে বা সূর্যালোকে H_2Te জারিত হয়ে টেলুনিয়ামে পরিণত হয়।

হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড (H_2O_2) ঃ এই বহুল ব্যবহৃত বিকারকটি তিনটি বিশেষ পদ্ধতিতে তৈরী করা যায়। যথা — ল্যাবরেটারীতে সোদক বেরিয়াম পারঅক্সাইড বা সোডিয়াম পারঅক্সাইডের শীতলীকৃত অ্যাসিডের বিক্রিয়া দ্বারা।

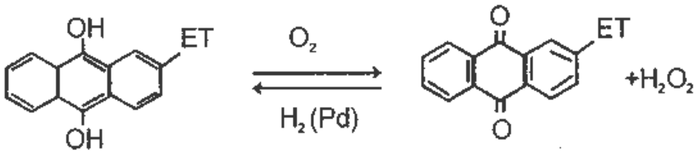
$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$

উপজাত $BaSO_4$ বা Na_2SO_4, $10H_2O$-কে পৃথক করে নিলে পরিস্রুত দ্রবণে হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড থাকে। এই দ্রবণটিকে অনুপ্রেষ পাতন করে বেশী শক্তির (30%) H_2O_2 পাওয়া যায়। এই শক্তির H_2O_2-কে 'পারহাইড্রল' নামে বাজারে পাওয়া যায়।

তড়িৎ-বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে খুব শীতল অবস্থায় অপেক্ষাকৃত গাঢ় (50%) H_2SO_4-কে উচ্চমাত্রার তড়িৎ প্রবাহ দ্বারা বিয়োজিত করলে সেলের অ্যানোড প্রকোষ্ঠে পারডাই সালফিউরিক অ্যাসিড ($H_2S_2O_8$) উৎপন্ন হয়। এরপর ঐ $H_2S_2O_8$-কে নিম্নচাপে পাতিত করা হয়। তখন অ্যাসিডটি আর্দ্র বিশ্লেষিত হয়ে H_2O_2 দেয় এবং H_2SO_4 পুনরায় পাওয়া যায়।

2-ইথাইল অ্যানথ্রাকুইনলের **স্বতঃজারণ** দ্বারা H_2O_2 পাওয়া যায়।



উৎপন্ন কুইনোন যৌগটিকে প্যালাডিয়াম অন্তর্ধৃত হাইড্রোজেন দ্বারা বিজারিত করে পুনরায় অ্যানথ্রাকুইনলে পরিবর্তিত করা যায়।

হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড দ্রবণের গাঢ়ত্ব বা শক্তি 'আয়তন মাত্রা' দ্বারা প্রকাশ করা হয়। এক মিলিলিটার হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড থেকে প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে যত মিলিলিটার অক্সিজেন পাওয়া যায় তাই এর শক্তিরূপে ধরা যায়। দেখা গেছে, একক আয়তন হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড দ্রবণ হল 0.303 শক্তিমাত্রার। সুতরাং 30 আয়তন (30 volume) H_2O_2 = 9.09 শক্তিমাত্রার।

সাধারণ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড একটি স্বচ্ছ তরল পদার্থ যার ঘনত্ব 1.46 গ্রাম / সি. সি., হিমাঙ্ক – 2°সে. ও স্ফুটনাঙ্ক 151°সে। যৌগটি খুবই অস্থায়ী এবং বিয়োজিত হয়ে জল ও অক্সিজেন উৎপন্ন করে।

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \qquad \Delta H = 192.78 \text{ কি. জুল / মোল}$$

কাঁচের গুড়ো, ধূলিকণা, ক্যাটালেজ এনজাইম ইত্যাদি এই বিয়োজন ত্বরান্বিত করে। আবার বিভিন্ন অ্যাসিড যেমন, H_2SO_4, H_3PO_4 এই বিক্রিয়ার গতি কমিয়ে দেয়।

H_2O_2 আম্লিক প্রকৃতির যা লিটমাসকে লাল করে এবং ক্ষারের সঙ্গে লবণ উৎপাদন করে।

$$H_2O_2 + Na_2CO_3 = Na_2O_2 + H_2O + CO_2$$

বিভিন্ন লবণের সঙ্গে যুত যৌগ গঠন করে। যেমন, $KF.H_2O_2$; $Na_2SO_4 . H_2O_2 . 9H_2O$ ইত্যাদি।

হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের জারণ-ক্ষমতা উল্লেখযোগ্য। এই ধরণের জারণ-ক্রিয়াতে H_2O_2-র অণু থেকে একটি অক্সিজেন পরমাণু জারণে অংশ নেয় এবং জলে পরিণত হয়। আবার আম্লিক বা ক্ষারকীয় উভয় মাধ্যমেই H_2O_2-র জারণ ক্রিয়া দেখা যায়।

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

(আম্লিক দ্রবণে) $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O$

উদাহরণ ঃ $2KI + H_2O_2 + 2HCL = I_2 + 2KCl + 2H_2O$

(ক্ষার দ্রবণে) $H_2O_2 + 2OH^- + 2e \longrightarrow 2H_2O + 2O_2$

উদাহরণ ঃ $MnSO_4 + H_2O_2 + 2NaOH = MNO_2 + 2H_2O + Na_2SO_4$

সচরাচর জারকের মত ব্যবহার করলেও কোন কোন পদার্থকে H_2O_2 বিজারিত করে। এইসব ক্ষেত্রে অপরের বিজারণ ঘটলেও নিজে জারিত হয় না। আম্লিক বা ক্ষারীয় দ্রবণেও এই বিজারণ ক্ষমতা দেখা যায়।

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$$

(আম্লিক দ্রবণে) $H_2O_2 \longrightarrow 2H^+ + O_2 + 2e$

উদাহরণ ঃ $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\ H_2O + O_2$

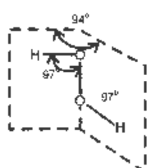
(ক্ষার দ্রবণে) $H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 2e$

উদাহরণ ঃ $2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$

হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের গঠন সংকেত

H – O – O – H   H :Ö: :Ö: H

এই গঠনে O – O বন্ধনী আছে এবং O – H বন্ধনী দুটি এক সমতলে নয় —— বর্তমানে গৃহীত H_2O_2 গঠন বিন্যাস চিত্র 6-এ দেখান হয়েছে।



চিত্র 6 হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের গঠন

হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের বিভিন্ন ব্যবহার জানা আছে; যেমন, ল্যাবরেটরিতে জারকরূপে, জীবাণুনাশকরূপে, তৈলচিত্র, সিল্ক, উল, হাতির দাঁতের

দ্রব্যসামগ্রী ইত্যাদির পরিষ্করণে ও বিরঞ্জনে, রকেটের জ্বালানীর সঙ্গে জারকরূপে ইত্যাদি।

ওজোন ও হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড ঃ এই দুটি যৌগের ধর্মের মধ্যে বেশ কিছু সাদৃশ্য রয়েছে; আবার বেশ কিছু পার্থক্যও রয়েছে। সারণী 3 তে এই দুটি যৌগের ধর্মের তুলনা করা হল।

সারণী 3 ঃ ওজোন ও হাইড্রোজেন পারঅক্সাইডের ধর্মের তুলনা

ধর্ম	ওজোন	হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড
১। অবস্থা, বর্ণ, গন্ধ	নীল রংয়ের, মাছের গন্ধযুক্ত গ্যাস	ঈষৎ নীল রংয়ের নাইট্রিক অ্যাসিডের গন্ধযুক্ত গ্যাস
২। লিটমাস দ্রবণ	প্রশম	মৃদু অ্যাসিড
৩। স্থায়িত্ব	ধীরে ধীরে ভেঙ্গে যায় এবং অক্সিজেন দেয়	ধীরে ধীরে বিয়োজিত হয়ে জল ও অক্সিজেন দেয়
৪। পারদের সঙ্গে বিক্রিয়া	পারদের গতিশীলতা নষ্ট হয় এবং তা কাচের উপর লাগান যায়	কোন বিক্রিয়া হয় না
৫। অ্যাসিডযুক্ত টাইটেনিয়ামের দ্রবণে সঙ্গে বিক্রিয়া	রংয়ের কোন পরির্তন হয় না পরিবর্তিত হয়	কমলা রংয়ের দ্রবণে পরিবর্তিত হয়
৬। জারণ ধর্ম	শক্তিশালী জারক দ্রব্য; যেমন ঃ KI থেকে I_2 দেয়।	শক্তিশালী জারক দ্রব্য; যেমন ঃ KI থেকে I_2 দেয়।
৭। বিজারণ ধর্ম	(ক) এই ধরনের উদাহরণ জানা থাকলেও বাস্তবিক তা বিজারণ নয়; যেমন ঃ $H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$ (খ) $KMnO_4$-র সঙ্গে কোন বিক্রিয়া হয় না	(ক) বিজারণ ক্রিয়া উদাহরণ জানা আছে; যেমন — $Ag_2O + H_2O_2 =$ $2Ag + H_2O + O_2$ (খ) অ্যাসিডযুক্ত $KMnO_4$ কে বর্ণহীন Mn^{2+}_ এ বিজারিত করে।
৮। বিরঞ্জন ধর্ম	জারণ ক্রিয়াদ্বারা উদ্ভিজ্জ রং, নীল (indigo)-কে বর্ণহীন করে।	জারণ ক্রিয়া দ্বারা উল, সিল্ক ইত্যাদি বর্ণহীন করে।
৯। যুতযৌগ গঠন	জৈব যৌগ যেমন, ইথিলিনের সঙ্গে ইথিলিন ওজোনাইড গঠন করে।	অজৈব যৌগ যেমন KF-র সঙ্গে $KF \cdot H_2O_2$ গঠন করে।

হাইড্রোজেন পারসালফাইড (H_2S_2) ও পলিসালফাইডসমূহ ঃ

ক্ষারধাতু ও মৃৎক্ষার ধাতুর সালফাইডকে অতিরিক্ত সালফার চূর্ণসহ ক্ষারীয় দ্রবণে ফুটালে ঐ ধাতুগুলির পলিসালফাইড দ্রবণ পাওয়া যায়। এইসব ধাতব পরিসালফাইডের জলীয় দ্রবণ খুব ঠাণ্ডা (– 10° সে.) গাঢ় HCl-র সঙ্গে মিশালে ধীরে ধীরে একটি ভারী হলুদ রংয়ের তেল পাত্রের নীচে জমা হয়। এই তেলটি বিভিন্ন হাইড্রোজেন পলিসালফাইডের মিশ্রণ। এতে প্রধানতঃ থাকে হাইড্রোজেন পারসালফাইড (H_2S_2)। তাছাড়া সামান্য H_2S_3, H_2S_4, H_2S_6 ইত্যাদি পলিসালফাইডও থাকে। এই যৌগগুলির সাধারণ সংকেত হল H_2S_n (n = 2, 3, 5, 6 ইত্যাদি)। তরল হলুদ তেলটিকে নিম্নচাপে আংশিক পাতন করে বিভিন্ন পলিসালফাইড পৃথক করা হয়।

H_2S_2 একটি গাঢ় হলুদ রংয়ের তীব্র ঝাঁঝাল গন্ধযুক্ত তেল যার স্ফুটনাঙ্ক 70.7° সে.। যৌগটি বেশী স্থায়ী নয়, বিশেষতঃ জল ও ক্ষারের উপস্থিতিতে সহজে ভেঙ্গে H_2S ও সালফারে পরিণত হয়। H_2S_2 বেঞ্জিন ও কার্বন ডাই সালফাইডে দ্রবীভূত হয়। রমন বর্ণালী পরীক্ষা থেকে H_2O_2-র সঙ্গে গঠন ও অন্যান্য বিষয়ে সাদৃশ্য লক্ষ্য করা গেছে। তবে H_2O_2 অপেক্ষা H_2S_2-র আয়নীয় ধর্ম দুর্বল।

ল্যাবরেটরীতে হলুদ অ্যামোনিয়াম পলিসালফাইড বহুল ব্যবহৃত হয়। জলীয় অ্যামোনিয়া দ্রবণে সালফার চূর্ণ মিশিয়ে তাতে ক্রমাগত H_2S গ্যাস পরিচালিত করে যৌগটি তৈরী করা হয়। খুব ঠাণ্ডা করলে এই দ্রবণ থেকে $(NH_4)_2S_5$-র কেলাস পাওয়া যায়।

প্রশ্ন 3 (a) H_2O-র তুলনায় H_2S-র অম্লত্ব বেশি কেন?

(b) O_2^{2-}-র আণবিক কক্ষক বিন্যাস কেমন?

1.4.2 হ্যালোজেন যৌগসমূহ ঃ

এই শ্রেণীর মৌলগুলি হ্যালোজেনের সঙ্গে অনেকগুলি যৌগ গঠন করে। নিম্নের সারণীতে (সারণী 5) এই জাতীয় বিভিন্ন যৌগের তালিকা দেওয়া হল ঃ

সারণী 5 ঃ 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের হ্যালোজেন যৌগসমূহ

মৌল	ফ্লুয়োরাইড	ক্লোরাইড	ব্রোমাইড	আয়োডাইড
অক্সিজেন	OF_2, O_2F_2	Cl_2O, ClO_2	Br_2O, BrO_2,	I_2O_4, I_2O_5,
		Cl_2O_6, Cl_2O_4	BrO_3	I_2O_9
সালফার	S_2F_2, SF_2,	S_2Cl_2, SCl_2,	S_2Br_2	–
	SF_4, SF_6,	SCl_4		
	S_2F_{10}			
সেলেনিয়াম	Se_2F_2, SeF_4,	Se_2Cl_2, $SeCl_2$,	Se_2Br_2, $SeBr_2$	–
	SeF_6	$SeCl_4$	$SeBr_4$	

টেলুরিয়াম	TeF_4, TeF_6	$TeCl_2$, $TeCl_4$	$TeBr_2$, $TeBr_4$	TeI_4
পলোনিয়াম	—	$PoCl_2$, $PoCl_4$	$PoBr_2$, $PoBr_4$	PoI_4

অক্সিজেনের ক্ষেত্রে ফ্লুরো-যৌগগুলিকে বলে ফ্লুয়োরাইড। আর ক্লোরো, ব্রোমো ও আয়োডো যৌগগুলিকে বলে অক্সাইড। অক্সিজেনের এই পৃথক ব্যবহারের কারণ তার উচ্চ তড়িৎ ঋণাত্মকতা, যার মান একমাত্র ফ্লুরিনের ক্ষেত্রে বেশী। হ্যালোজেনের সঙ্গে গঠিত সমস্ত দ্বিমৌলিক (binary) অক্সিজেন যৌগই সমযোজী। OF_2, I_2O_5 বাদে তারা সবগুলিই অস্থায়ী। অক্সিজেনের ফ্লুয়োরাইড বাদে সবগুলিই অ্যাসিড নিরুদক বা মিশ্র অ্যাসিড নিরুদক। হ্যালোজেন অক্সাইডের অধিকাংশই জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় অক্সোঅ্যাসিড অথবা অক্সোঅ্যাসিডের মিশ্রণ উৎপন্ন করে। অক্সাইডগুলি ক্ষারের সঙ্গে বিক্রিয়ায় অক্সোঅ্যাসিড সমূহের লবণ উৎপন্ন করে ।

$$Cl_2O + H_2O = 2HOCl$$

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O$$

16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের উল্লেখযোগ্য হ্যালাইডগুলি সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচিত হল।

মনোহ্যালাইড ঃ E_2X_2 (X = F, Cl, Br) সংকেত বিশিষ্ট মনোহ্যালাইডগুলি O, S, Se দ্বারা গঠিত হয়। অক্সিজেন মনোফ্লুয়োরাইড (O_2F_2) - 48°সে. - এ বিয়োজিত হয়। এই মনোহ্যালাইডগুলির গঠন H_2O_2-র অনুরূপ যাতে E – E বন্ধন বর্তমান।

রবার শক্ত করতে, জৈব যৌগসমূহকে ক্লোরিনেশন করতে ও দ্রাবক হিসেবে সালফার মনোক্লোরাইড (S_2Cl_2) ব্যবহৃত হয়। গলিত সালফারের উপর শুষ্ক ক্লোরিন পাঠিয়ে এই যৌগটি উৎপন্ন করা যায়। এছাড়া কার্বন ডাই সালফাইড ও ক্লোরিনের বিক্রিয়ায় কার্বন টেট্রাক্লোরাইড প্রস্তুতের সময় উপজাত দ্রব্য হিসেবে সালফার মনোক্লোরাইড উৎপন্ন হয়।

SI_2Cl_2 একটি হলুদ রংয়ের ধূমায়িত তরল; এর শ্বাসরোধকারী গন্ধ আছে। যৌগটি জলে দিলে প্রথমে জলের তলায় ডুবে যায়। পরে ধীরে ধীরে আর্দ্র-বিশ্লেষিত হয়ে যায়। যেমন,

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2S + SO_2$$

ডাইহ্যালাইড — ডাইক্লোরাইড ও ডাইব্রোমাইডগুলি 16 নং শ্রেণীর নীচের দিকের মৌলসমূহ যেমন, Se, Te, Po দ্বারা গঠিত হয়। যৌগগুলি সাধারণতঃ টেট্রাহ্যালাইডের বিয়োজনে পাওয়া যায়। আবার SCl_2 কে S_2Cl_2-র ক্লোরিনেশন দ্বারাও পাওয়া যায়। $FeCl_3$ অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি ভাল হয়। তবে SCl_2 সাধারণতঃ স্বতঃবিয়োজিত হয়ে পুনরায় S_2Cl_2 তে পরিবর্তিত হয়। $SeCl_2$ গ্যাসীয় কিন্তু $TeCl_2$ ও $PoCl_2$ কঠিন। ডাইহ্যালাইডগুলি আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়ে অক্সিঅ্যাসিড দেয়। যেমন,

$$2TeBr_2 + 3H_2O = H_2TeO_3 + 4HBr + Te$$

টেট্রাহ্যালাইড — S, Se, Te ও Po সমস্ত হ্যালোজেনের সঙ্গেই টেট্রাহ্যালাইড গঠন করে, তবে S ও Se-র টেট্রাআয়োডাইড, S-র টেট্রাব্রোমাইড ও Po-র টেট্রাফ্লুয়োরাইড পাওয়া যায় না। যাহোক, মৌলদ্বয়ের মধ্যে পরস্পরের

বিক্রিয়া ঘটিয়ে টেট্রাহ্যালাইড পাওয়া যায়। যেমন,

$$Te + 2Cl_2 = TeCl_4$$

এই হ্যালাইডগুলি সমযোজী এবং আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়ে ডাই অক্সাইড গঠন করে। যেমন,

$$SF_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HF \qquad SeBr_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HBr$$

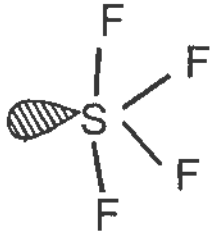
টেট্রাহ্যালাইডগুলি গ্যাসীয় অথবা দ্রবীভূত অবস্থায় বিয়োজিত হয়ে ডাইহ্যালাইড দেয়। যেমন,

$$SeCl_4 = SeCl_2 + Cl_2$$

হ্যালোজেন অ্যাসিডের উপস্থিতিতে টেট্রাহ্যালাইগুলি জটিল অ্যানায়ন গঠন করে। যেমন,

$$SeCl_2 + 2HCl = H_2SeCl_6$$

টেট্রাহ্যালাইডগুলির (যেমন, SF_4, SeF_4) অসম চতুস্তলক বর্তমান ধারণা অনুযায়ী যৌগটির অনুভূমিক তলে একটি ইলেকট্রন জোড় বর্তমান (চিত্র 7)।



চিত্র 7 SF_4-র গঠন

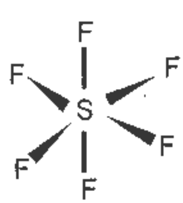
হেক্সাহ্যালাইড — S, Se ও Te অতিরিক্ত ফ্লুরিনের সঙ্গে বিক্রিয়া করে হেক্সাফ্লুয়োরাইড গঠন করে। ফ্লুরিনের সর্বোচ্চ তড়িৎ ঋণাত্মকতা থাকার জন্য অন্য মৌলগুলিকে তাদের সর্বোচ্চ জারণস্তরে জারিত করে। সেজন্য ফ্লুয়োরাইড বাদে অন্য কোন হ্যালাইডের হেক্সাহ্যালাইড যৌগ পাওয়া যায় না। হেক্সাফ্লুয়োরাইডে কেন্দ্রীয় পরমাণুর d-কক্ষক বন্ধনের জন্য ব্যবহৃত হয়। এইভাবে SF_6-র গঠন sp^3d^2 - সংকরায়নের (hybridisation) দ্বারা ব্যাখা করা যায়।

	3s	3p	3d	
ভূমিস্তরে S-পরমাণু				
S পরমাণুর উত্তেজিত অবস্থা	↑↓	↑↓ ↑ ↑	□ □ □ □ □	
6টি F পরমাণুর মধ্যে	↑	↑ ↑ ↑	↑ ↑ □ □ □	(sp^3d^4 সংকরায়ন)
S পরমাণুর সংযোগ	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ □ □ □	

Sp^3d^2 সংকরায়নদ্বারা SF_6-র প্রতিসম অষ্টপলা জ্যামিতি ব্যাখ্যা করা যায় (চিত্র 8)। এই যোগ সালফারের সর্বোচ্চ যোজ্যতা (6) প্রর্দশিত হয়। যৌগটির নিষ্ক্রিয়তাও সালফারের সর্বোচ্চ সমযোজ্যতা দ্বারা ব্যাখ্যা করা সম্ভব।

প্রসঙ্গতঃ SF_6 ধাতব সোডিয়াম ও H_2S-র সঙ্গে বিক্রিয়া করতে পারে।

$$SF_6 + 8Na = Na_2S + 6NaF \qquad SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$$



চিত্র 8 SF_6-র গঠন

যদিও SF_6 ও SeF_6 বেশ নিষ্ক্রিয়, TeF_6 ধীরে ধীরে আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়

$$TeF_6 + 6H_2O = 6HF + H_6TeO_6$$

16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের অন্যান্য হ্যালোজেন যৌগ 17 নং শ্রেণীর মৌল হ্যালোজেনের যৌগ সম্পর্কে আলোচিত হবে।

প্রশ্ন 4 (a) কোন বন্ধনটি বেশি ধ্রুবীয় ? (i) S – H বা Se – H, (ii) S – F বা Se – F ?

(b) নিম্নলিখিত যৌগগুলিতে S-র কক্ষক সঙ্করায়ন (hybridisation) কীরূপ? (i) SF_4, (ii) SF_6

1.4.3 অক্সাইড ঃ

অক্সাইড গ্যাসীয়, তরল ও কঠিন এই তিন অবস্থাতেই পাওয়া যায়। যেমন, কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাস, জল তরল, আবার ম্যাগনেসিয়াম অক্সাইড কঠিন। অক্সাইডসমূহকে তাদের ধর্ম ও ব্যবহার অনুযায়ী বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা যায়।

(i) **আম্লিক অক্সাইড ঃ** যেসব অক্সাইড ক্ষারজাতীয় পদার্থের সঙ্গে বিক্রিয়া করে লবণ ও জল উৎপন্ন করে তাদের আম্লিক অক্সাইড বলে। যেমন, কার্বন ডাই অক্সাইড, সালফার ডাই অক্সাইড, নাইট্রোজেন পেন্টোক্সাইড ইত্যাদি আম্লিক অক্সাইড। আবার অতিরিক্ত অক্সিজেন যুক্ত কোন কোন ধাতব অক্সাইড যেমন, CrO_3, Mn_2O_7 ইত্যাদি অম্লজাতীয়।

$$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

$$CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O$$

আম্লিক অক্সাইডগুলির জলে দ্রবীভূত হয়ে অ্যাসিডের সৃষ্টি করে। যেমন,

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

(ii) **ক্ষারকীয় অক্সাইড ঃ** যে সব অক্সাইড অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে লবণ ও জল উৎপন্ন করে তাদের **ক্ষারকীয় অক্সাইড** বলে। সাধারণতঃ ধাতব অক্সাইডগুলির ক্ষারকীয় প্রকৃতির। যেমন, ক্যালসিয়াম অক্সাইড, ম্যাগনেশিয়াম অক্সাইড, কপার অক্সাইড ইত্যাদি ক্ষারকীয় অক্সাইড।

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

সোডিয়াম, ক্যালসিয়াম ইত্যাদি ধাতুর অক্সাইডগুলি জলে দ্রবীভূত হয় এবং জলের সঙ্গে বিক্রিয়ার ক্ষার প্রস্তুত করে। ক্ষারগুলি লঘু অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে।

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

কখনো কখনো আম্লিক ও ক্ষারকীয় এই দুই জাতীয় অক্সাইড যুক্ত হয়ে লবণ উৎপন্ন করে। যেমন,

$$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4$$

(iii) **উভধর্মী অক্সাইড ঃ** কোন কোন অক্সাইডের মধ্যে ক্ষারকীয় এবং আম্লিক উভয় অক্সাইডের ধর্ম বর্তমান। এই অক্সাইডগুলি অ্যাসিড ও ক্ষারক উভয়ের সঙ্গেই বিক্রিয়া করে এবং উভয় ক্ষেত্রেই লবণ ও জল উৎপন্ন করে। এই কারণে এদের **উভধর্মী অক্সাইড** বলা হয়। যেমন, জিঙ্ক অক্সাইড, অ্যালুমিনিয়াম অক্সাইড প্রভৃতি।

$$\text{(আম্লিক অক্সাইড) } ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

$$\text{(ক্ষারকীয় ধর্ম) } ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

(iv) **প্রশম অক্সাইড ঃ** যে সব অক্সাইড অ্যাসিড বা ক্ষারক কারোর সঙ্গে বিক্রিয়া করে না, তাদের **প্রশম অক্সাইড** বলা যায়। যেমন, জল, নাইট্রিক অক্সাইড, কার্বন মনোক্সাইড ইত্যাদি। জল প্রশম অক্সাইড হলেও এর আম্লিক ও ক্ষার — উভয় গুণই আছে। কারণ,

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

এক্ষেত্রে H_3O^+ অম্ল কিন্তু OH^- ক্ষার।

(v) **পারঅক্সাইড ঃ** হাইড্রোজেনের স্বাভাবিক অক্সাইড জল, কিন্তু অতিরিক্ত পরিমাণ অক্সিজেনের সঙ্গে মিলিত হয়ে যে যৌগটি উৎপন্ন হয় তাকে বলে **হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড** (H_2O_2)। কোন কোন ধাতব অক্সাইড অতিরিক্ত পরিমাণ অক্সিজেন সংযুক্ত আছে দেখা যায় এবং তারা অ্যাসিডের সংস্পর্শে এলে হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড উৎপন্ন করে। ঐ সমস্ত অক্সাইডকে **পারঅক্সাইড** বলা হয়। যেমন, সোডিয়াম পারঅক্সাইড, বেরিয়াম পারঅক্সাইড ইত্যাদি।

$$Na_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2O_2$$

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$$

এক্ষেত্রে মনে রাখা দরকার অতিরিক্ত পরিমাণ অক্সিজেন সন্নিবিষ্ট হলেই যে তা পারঅক্সাইড হবে, এমন নয়। MnO_2, PbO_2 ইত্যাদিতে তাদের সাধারণ ক্ষারকীয় অক্সাইড অপেক্ষা বেশী পরিমাণ অক্সিজেন আছে কিন্তু তারা অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় H_2O_2 দেয় না। সুতরাং এদের পারঅক্সাইড বলা হয় না, বলা হয় উচ্চতর অক্সাইড।

(vi) **সুপার অক্সাইড ঃ** যে অক্সাইডগুলিতে O_2, আয়ন বর্তমান এবং যাতে একটি বিজোড় ইলেকট্রন আছে তাদের **সুপার অক্সাইড** বলা হয়। আণবিক কক্ষক তত্ত্ব (molecular orbital theory) থেকে দেখা যায় O_2 আয়নে 17 টি ইলেকট্রন আছে এবং এর বন্ধনক্রম (bond order) 1.5

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, 2px^2 \begin{cases} \pi 2py^2 \\ \pi pz^2 \end{cases} \begin{cases} \pi^* 2p_y^{\ 2} \\ \pi^* 2p_z^{\ 2} \end{cases}$$

সুতরাং এই জাতীয় যৌগগুলি বিসমচুম্বকীয় (Paramagnetic)। সাধারণতঃ ক্ষার ধাতুগুলি অক্সাইড গঠন করে এবং যৌগগুলি বিশিষ্ট রংয়ের হয়। যেমন, LiO_2, NaO_2 — হলুদ, KO_2, CsO_2 — কমলা, RbO_2 — বাদামী।

সুপার অক্সাইডগুলি পারঅক্সাইডগুলির তুলনায় বেশী শক্তিশালী জারক দ্রব্য এবং জল অথবা অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় H_2O_2 ও O_2 উভয়ই দেয়। যেমন,

$$2KO_2 + 4H_2O = 2KOH + 2H_2O_2 + O_2$$

KO_2 মহাকাশ যান, ডুবোজাহাজ ও গ্যাসমুখোশে ব্যবহৃত হয়; কারণ যৌগটি অক্সিজেন উৎপাদন ও CO_2 দূরীকরণ উভয় ব্যাপারেই সক্ষম। আর এই দুই প্রক্রিয়াই জীবনধারণের পক্ষে গুরুত্বপূর্ণ।

$$4KO_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + 3O_2$$

$$4KO_2 + 4CO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{অতিরিক্ত } CO_2} 4KHCO_3 + 3O_2$$

(vii) **সাবঅক্সাইড ঃ** কোন মৌলের অক্সাইড জারণ-সংখ্যা অনুযায়ী যতটা অক্সিজেন থাকা প্রয়োজন তার চেয়ে কম অক্সিজেন থাকলে যে অক্সাইড গঠিত হয়, তাকে বলে **সাবঅক্সাইড** বা **নিম্নতর অক্সাইড**। যেমন, কার্বন সাব অক্সাইড, C_3O_2 (O = C = C = C = O)।

(viii) **যুগ্ম অক্সাইড ঃ** কোন কোন অক্সাইডের সংকেত এমন যে তাদের দুটি অক্সাইডের সম্মিলিত যৌগ মনে করা যেতে পারে এবং অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে দুরকম লবণ উৎপন্ন করে। এদের বলা হয় **যুগ্ম অক্সাইড**। যেমন, Fe_3O_4 (FeO, Fe_2O_3), Mn_3O_4 (2MnO, MnO_2) ইত্যাদি।

$$Fe_3O_4 + 8HCl = 2FeCl_3 + 2FeCl_2 + 4H_2O$$

16 নং শ্রেণীর মৌলগুলির যে সমস্ত অক্সাইড গঠন করে তা সারণী 4 তে দেওয়া হল।

সারণী 4 ঃ 16 শ্রেণীর মৌলের অক্সাইড

মৌল	অক্সাইডসমূহ			
	মোনো	ডাই	ট্রাই	অন্যান্য
S	SO	SO_2	SO_3	S_2O, S_2O_3, S_2O_7, SO_4
Se	SeO	SeO_2	SeO_3	Se_2O_3
Te	TeO	TeO_2	TeO_3	–
Po	PoO	PoO_2	–	–

ডাই ও ট্রাইঅক্সাইডগুলি অধিক স্থায়ী। প্রধান প্রধান অক্সাইডগুলি সম্পর্কে আলোচনা করা হল।

সালফার মনোক্সাইড (SO) ঃ বিচূর্ণ সিলভার ধাতুর সঙ্গে থায়োনিল ক্লোরাইডের বিক্রিয়াতে সালফার মনোক্সাইড গ্যাস পাওয়া যায়। সালফার বাষ্প ও SO_2-র মিশ্রণে বিদ্যুৎক্ষরণ করলেও এই গ্যাস উৎপন্ন হয়।

$$SOCl_2 + 2Ag = SO + 2AgCl$$

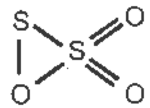
$$SO_2 + S = 2SO$$

গ্যাসটি বর্ণহীন এবং সাধারণ উষ্ণতায় স্থায়ী। উত্তাপ প্রয়োগে (100° সে.) বিয়োজিত হয়ে আবার সালফার ও সালফার ডাই অক্সাইডে পরিণত হয়। যৌগটি জলে বিশেষ দ্রবণীয় নয়। এর সংকেত হল S = O।

সালফার সেস্কুইঅক্সাইড (S_2O_3) : তরল সালফার ডাই অক্সাইডে বিচূর্ণ সালফার দ্রবীভূত করে সবুজ রংয়ের কঠিন সালফার সেস্কুইঅক্সাইড পাওয়া যায়।

$$SO_2 + S = S_2O_3$$

যৌগটি খুবই অস্থায়ী এবং জলের সংস্পর্শে এলে ভেঙ্গে যায়। যৌগটির সংকেত নিম্নরূপ :



সালফার ডাই অক্সাইড (SO_2) : কপার, সিলভার, প্রভৃতি ধাতু কিংবা কার্বন, সালফার প্রভৃতি অধাতুর দ্বারা গাঢ় সালফিউরিককে বিজারিত করে SO_2 গ্যাস পাওয়া যায়।

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O$$

অধিক পরিমাণে SO_2 প্রয়োজন হলে সালফার পুড়িয়ে বা আয়রণ পাইরাইটিস খনিজের তাপজারণ দ্বারা প্রস্তুত করা হয়।

$$S + O_2 = SO_2$$

সালফার ডাই অক্সাইড বর্ণহীন, তীব্র ঝাঁঝালো গন্ধযুক্ত, বায়ু অপেক্ষা ভারী গ্যাস। সাধারণ উষ্ণতায় একটু বেশী চাপে যৌগটি তরলিত হয়। অক্সাইডটি আম্লিক প্রকৃতির।

সালফার ডাই অক্সাইড বিজারণগুণ সম্পন্ন এবং হ্যালোজেন, ফেরিক ক্লোরাইড, পটাসিয়াম ডাইক্রোমেট প্রভৃতি বহু বস্তুকে সহজেই বিজারিত করে।

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$$

$$SO_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

অনেক জৈবজাতীয় রঙীন পদার্থকে SO_2 বিরঞ্জিত করে। এই বিরঞ্জন ক্রিয়া জল অনুপস্থিতিতে হয় না। তাই মনে করা হয় SO_2 প্রথমে জলের সঙ্গে ক্রিয়ার ফলে জায়মান হাইড্রোজেন উৎপন্ন করে যা প্রকৃত বিরঞ্জক।

$$SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2H$$

কোন কোন ক্ষেত্রে সালফার ডাই অক্সাইড জারক হিসাবে কাজ করে। যেমন,

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

$$4FeCl_2 + SO_2 + 4HCl = 4FeCl_3 + 2H_2O + S$$

তরল সালফার ডাই অক্সাইড ঃ তরলিত সালফার ডাই অক্সাইড জল বা তরল অ্যামোনিয়ার মত দ্রাবকরূপে ব্যবহার করে।

(i) জল যেমন অন্যান্য যৌগের সঙ্গে সংযোজিত হয়ে সোদক কেলাস গঠন করে SO_2 ও কোন কোন যৌগের সঙ্গে সংযোজিত অবস্থায় থাকতে পারে। যেমন, $SrI_2 . 4SO_2$; $KCNS. SO_2$ ইত্যাদি।

(ii) তরল SO_2 আংশিক বিয়োজন ক্ষার ও অম্লালিক আয়নে অবস্থান করে।

$$2SO_2 = SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

তরল SO_2-এ দ্রবীভূত করে নানারকম বিক্রিয়া ঘটানো সম্ভব।

(iii) অ্যাসিড ক্ষারক প্রশমন ক্রিয়া ঃ এই তরলে নিম্নলিখিত অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়াটির অনুমাপন সম্ভব। প্রশমনের ফলে লবণ ও দ্রাবক উৎপন্ন হয়।

$$SOCl_2 + Cs_2SO_3 = 2CsCl + 2SO_2$$

(iv) জারণ বিজারণ ক্রিয়া ঃ তরল SO_2-এ অ্যান্টিমনি পেন্টাক্লোরাইড দ্বারা পটাসিয়াম আয়োডাইডের জারণ করা যায়।

$$6KI + 3SbCl_5 = 2K_3SbCl_6 + SbCl_3 + 3I_2$$

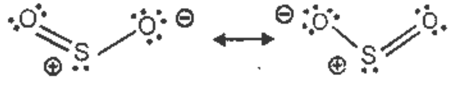
(v) অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া ঃ এই দ্রাবকে দুটি যৌগের দ্রবণে মিশ্রণে বিক্রিয়াজাত পদার্থের অধঃক্ষেপণ সম্ভব। যেমন,

$$BaI_2 + Zn(CNS)_2 = Ba(CNS)_2 + ZnI_2$$

(vi) দ্রাবক বিশ্লেষণ (Solvolysis) ঃ জল যেমন আর্দ্র বিশ্লেষণ ঘটায় তেমন তরল SO_2-এ অনেক যৌগের দ্রাবক বিশ্লেষণ ঘটায়। যেমন,

$$PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$$

গ্যাসীয় সালফার ডাই অক্সাইড অণুটির গঠন কৌণিক এবং এতে দুটি সংস্পন্দিত (Resonance) অবস্থা বর্তমান ঃ



(এক্ষেত্রে $\angle OSO = 120°$ এবং S – O বন্ধনীর দূরত্ব = 1.46 Å)

সালফার ট্রাই অক্সাইড (SO_3) ঃ সালফার ডাই অক্সাইড ও অক্সিজেনের সাক্ষাৎ সংযোগে সালফার ট্রাই অক্সাইড উৎপন্ন হয়। কিন্তু এই বিক্রিয়ার হার অত্যন্ত মন্থর। সুতরাং প্লাটিনাম চূর্ণ জমানো অ্যাসবেস্টস অনুঘটকরূপে ব্যবহার করে এবং অতিরিক্ত অক্সিজেন প্রবাহিত করে 440° সে.-এ যৌগটি তৈরী করা হয়।

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

বিক্রিয়াটি সাধারণতঃ 1.5 অ্যাটমসফিয়ার চাপে সম্পন্ন করা হয়। বস্তুতঃ, সালফিউরিক অ্যাসিডের শিল্প প্রস্তুতিতে এইভাবেই SO_3 উৎপাদন করা হয়। ল্যাবরেটরীতে SO_3 প্রস্তুত করতে অন্য উপায় প্রয়োগ করা হয়। যেমন, গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডকে ফসফরাস পেন্টোক্সাইড সহ পাতিত করলে যৌগ উৎপন্ন হয়।

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + SO_3$$

সাধারণ উষ্ণতায় SO_3 কঠিন অবস্থায় থাকে। জলের প্রতি এর আসক্তি অত্যন্ত বেশী এবং সহজেই সালফিউরিক অ্যাসিড উৎপন্ন করে।

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

SO_3 গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত হয়ে পাইরোসালফিউরিক অ্যাসিড বা ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিড উৎপন্ন করে।

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7$$

অনেক ক্ষারকীয় অক্সাইডের সঙ্গে যুক্ত হয়ে SO_3 সালফেট লবণ দেয়। যেমন,

$$BaO + SO_3 = BaSO_4$$

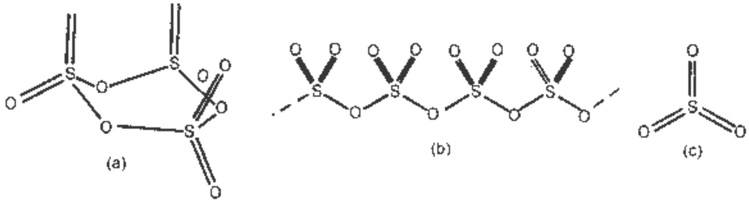
BaO-র সঙ্গে বিক্রিয়ার সময় এত তাপ বিকিরণ হয় যে অক্সাইডটি ভাস্বর হয়ে ওঠে।

HCl-র সঙ্গে যুক্ত হয়ে SO_3 ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিড উৎপাদন করে।

$$SO_3 + HCl = SO_2(OH)Cl$$

গ্যাসীয় অবস্থায় সালফার ট্রাইঅক্সাইডের বাষ্পীয় ঘনত্ব থেকে জানা গেছে এর আণবিক সংকেত SO_3। অণুটির ডাইপোল মোমেণ্ট শূন্য; সুতরাং এর গঠন সুসামঞ্জস্য প্রকৃতির। রমন বর্ণালীর সাহায্যে এই অণুটি সমতলীয় সমকোণী ত্রিভুজাকার বলে নির্ণীত হয়েছে। এক্ষেত্রে $\angle OSO = 120°$ এবং $S - O$ দূরত্ব $= 1.43\,\text{Å}$ (একক বন্ধনী যুক্ত $S - O$ বন্ধনীর দূরত্ব অপেক্ষা কম) সেজন্য অণুটি বিভিন্ন সংস্পন্দনের গড় অবস্থায় আছে ধরা হয়। কঠিন সালফার ট্রাইঅক্সাইডের একাধিক রূপভেদ জানা আছে। সালফার ট্রাই অক্সাইড বাষ্পকে অনার্দ্র অবস্থায় ঠাণ্ডা করে ঘনীভূত করলে স্বচ্ছ বর্ণহীন স্ফটিকাকার α - SO_3 পাওয়া যায় — যা গলনাঙ্ক 16.8° সে.। এই অবস্থায় যে বৃত্তীয় গঠন দেখা যায় তাতে তিনটি SO_3 অণু একত্রিত থাকে (চিত্র 9a)। α - SO_3 কে যদি সামান্য জলীয় বাষ্পের সংস্পর্শে রাখা হয় তবে β - SO_3 তে পরিণত হয়। β - SO_3 রেশমের মত চকচকে, অ্যাসবেস্টসের মত কঠিনাকার। এর কেলাস আঁশযুক্ত সূচের মত যাতে একাধিক SO_3 অণু একত্রিত হয়ে সরলরৈখিক বহুলক (linear polymer)

গঠন করে (চিত্র 9b)। β - SO_3 50° সে.-এ ঊর্দ্ধপাতিত হয় এবং ধীরে ধীরে α - SO_3-এ পরিণত হয়। β - SO_3 ও দুরকমের — একটির গলনাঙ্ক 32° সে., অপরটির 62° সে.। যাহোক, উত্তপ্ত করলে পলিমার গঠন ভেঙ্গে গিয়ে গ্যাসীয় SO_3 অণুতে পরিবর্তিত হয় (চিত্র 9c)।



চিত্র 9 ঃ সালফার ট্রাইঅক্সাইড (a) জলীয় (b) সরলরৈখিক বহুলক, (c) ত্রিভুজাকার গঠন

সেলিনিয়াম ও টেলুরিয়ামের অক্সাইডসমূহ ঃ

সেলিনিয়াম ডাইঅক্সাইড (SeO_2) ঃ বাতাসে সেলিনিয়াম মৌল পোড়ালে সেলিনিয়াম ডাই অক্সাইড পাওয়া যায়। যৌগটি স্ফটিকাকার ও বর্ণহীন। এর জলীয় দ্রবণই সেলেনিয়াম অ্যাসিড। SeO_2 অতি সহজে বিজারিত হয়ে মৌলে পরিণত হয়। যৌগটি SO_2 বা TeO_2 অপেক্ষা কম স্থায়ী। SeO_2 জৈব রসায়নে জারক হিসেবে বহুল ব্যবহৃত হয়।

$$Se + O_2 = SeO_2 \qquad SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

$$SeO_2 + S = SO_2 + Se$$

সেলিনিয়াম ট্রাইঅক্সাইড (SeO_3) ঃ নিম্নচাপে সেলিনিয়াম বাষ্প ও অক্সিজেনের মিশ্রণে বিদ্যুৎক্ষরণ দ্বারা সেলিনিয়াম ট্রাইঅক্সাইড উৎপন্ন হয়। এটি একটি সাদা উদগ্রাহী কঠিন পদার্থ। যৌগটি SeO_2 অপেক্ষা বেশী সুস্থির।

টেলুরিয়াম ডাইঅক্সাইড (TeO_2) ঃ এই সাদা স্ফটিকাকার অক্সাইডটি অক্সিজেনে টেলুরিয়ামকে পুড়িয়ে তৈরী করা হয়। এটি একটি স্থায়ী যৌগ (গলনাঙ্ক 450°সে.)। যৌগটি জলে বিশেষ দ্রবীভূত হয় না, কিন্তু ক্ষারীয় দ্রবণে দ্রবীভূত হয়ে টেলুরাইট দেয়। আবার অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে ক্ষার লবণ উৎপাদন করে।

টেলুরিয়াম ট্রাইঅক্সাইড (TeO_3) ঃ এর দুটি রূপ জানা আছে। হলুদাভ কমলা রংয়ের α-রূপ — যা অধিকতর স্থায়ী এবং কম সক্রিয়। α - TeO_3 টেলুরিক অ্যাসিডের জল বিয়োজনে পাওয়া যায়। অপরদিকে, β - TeO_3 $Te(OH)_6$ অথবা α - TeO_3 কে বদ্ধ টিউবে H_2SeO_3 এবং O_2 উপস্থিতিতে 350° সে.-এ 12 ঘণ্টা উত্তপ্ত করে পাওয়া যায়। α - TeO_3-র গঠনে TeO_6-এককের প্রতিটি প্রান্তই যুক্ত থেকে ত্রিমাত্রিক জালক (3D lattice) সৃষ্টি করে। যৌগটি জলের সঙ্গে ক্রিয়া করে না তবে যখন বিভিন্ন ধাতু ও অধাতুর সঙ্গে উত্তপ্ত করা হয় তখন একটি শক্তিশালী জারক দ্রব্যরূপে আচরণ করে। উত্তপ্ত গাঢ় ক্ষারকদ্রবণে এটি দ্রবীভূত হয় এবং টেলুরেট উৎপন্ন করে। β - TeO_3 কম সক্রিয়; তবে গলিত KOH দ্বারা আক্রান্ত হয়।

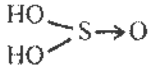
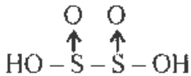
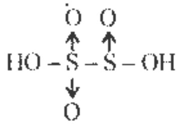
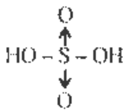
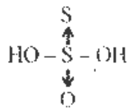
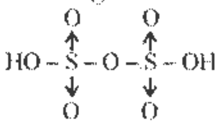
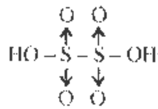
প্রশ্ন 5 (a) নিম্নলিখিত যৌগ / আয়নগুলিতে সালফারের জারণাঙ্কের নির্ণয় কর : (i) SO_3, (ii) SO_3^{2-}, (iii) $S_2O_3^{2-}$

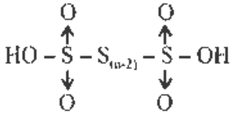
(b) কোন্ যৌগটি অধ্রুবীয় ? OF_2, H_2O_2, SO_2

1.5 সালফারের অক্সিঅ্যাসিডসমূহ :

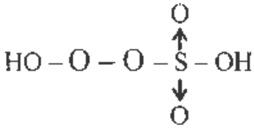
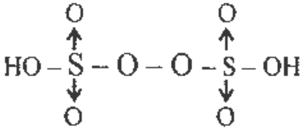
সারণী 5-এ বিভিন্ন অক্সিঅ্যাসিডসমূহের নাম, গঠন বিন্যাস ও অ্যাসিডগুলির প্রকৃতি সংক্ষিপ্তাকারে দেওয়া হল।

সারণী 5 : সালফারের অক্সিঅ্যাসিড সমূহ

সংকেত	গঠন বিন্যাস	মন্তব্য
১। সালফিউরাস অ্যাসিড ও তার থেকে উদ্ভূত অ্যাসিডসমূহ		
H_2SO_3 (সালফিউরাস অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিডটি কেবল দ্রবণে জানা আছে। তবে অনেক লবণ জানা আছে।
$H_2S_2O_4$ (ডাইথায়োনাস / হাইপো সালফিউরাস / হাইড্রো সালফিউরাস অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিডটি কেবল দ্রবণে জানা আছে। এর লবণ জানা আছে।
$H_2S_2O_5$ (পাইরোসালফিউরাস অ্যাসিড)		শুধু লবণ জানা আছে।
২। সালফিউরিক অ্যাসিড ও তার থেকে উদ্ভূত অ্যাসিডসমূহ :		
H_2SO_4 (সালফিউরিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিড এবং বহু সালফেট লবণ জানা আছে।
$H_2S_2O_3$ (থায়োলফিউরিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিড অস্থায়ী। থায়োসালফেট লবণ জানা আছে।
$H_2S_2O_7$ (পাইরোসালফিউরিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিড জানা আছে। বিশেষ সাবধানতা অবলম্বন করলে লবণ পাওয়া যায়।
৩। থায়োনিক অ্যাসিডসমূহ		
$H_2S_2O_6$ (ডাইথায়োনিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিড দ্রবণে জানা আছে। লবণ জানা আছে।

$H_2S_nO_6$ (পলিথায়োনিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিডগুলি খুবই অস্থির। এদের লবণ জানা আছে।

৪। পারঅক্সি অ্যাসিডসমূহ

H_2SO_5 (পারঅক্সি মনোসালফিউরিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিড ও তার লবণ জানা আছে।
$H_2S_2O_8$ (পারঅক্সি ডাইসালফিউরিক অ্যাসিড)		মুক্ত অ্যাসিড এবং লবণ ভালভাবে জানা আছে।

নীচে প্রধান প্রধান অক্সিঅ্যাসিড সম্পর্কে পৃথক পৃথক আলোচনা করা হল।

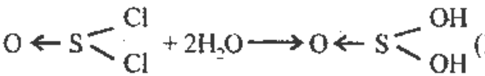
1.5.1 সালফিউরাস অ্যাসিড ঃ SO_2 গ্যাসকে জলে দ্রবীভূত করলে সালফিউরাস অ্যাসিড ভাল পাওয়া যায়। বিশুদ্ধ অবস্থায় অ্যাসিডটি পাওয়া যায় না তবে এর লবণগুলি বিশুদ্ধ অবস্থায় এবং কঠিন কেলাসরূপে পাওয়া যায়।

সালফিউরাস অ্যাসিড দ্বি-ক্ষারী অম্ল। সুতরাং এর দুই প্রকার লবণ যথা - অম্ল লবণ ও প্রশম-লবণ গঠিত হয়। এছাড়া মেটাবাইসালফাইট লবণও জানা আছে।

$$H_2SO_3 + NaOH = H_2O + NaHSO_3$$
$$H_2SO_3 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2SO_3$$
$$2NaOH + 2SO_2 \xrightarrow{\text{অতিরিক্ত } SO_2 \text{ গ্যাস}} Na_2S_2O_5 + H_2O$$

সালফিউরাস অ্যাসিডের অন্যান্য ধর্ম বস্তুতঃ SO_2-র ধর্ম; তাই সেগুলি আবার উল্লেখ করা হল না।

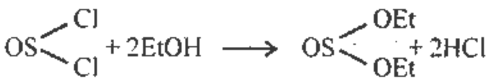
গঠন ঃ থায়োনিল ক্লোরাইডের আর্দ্র বিশ্লেষণে সালফিউরাস অ্যাসিড পাওয়া যায়। সুতরাং এতে দুটি OH-মূলক সালফার পরমাণুর সঙ্গে যুক্ত ঃ



(I)

X-রশ্মি বিশ্লেষণদ্বারা SO_3^{2-} আয়নের পিরামিড আকৃতি সমর্থিত হয়েছে। সুতরাং সালফিউরাস অ্যাসিডের এই গঠন (I) গ্রহণযোগ্য।

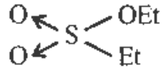
আবার সালফিউরাস অ্যাসিডের হাইড্রোজেন প্রতিস্থাপিত অ্যালকিল এস্টার জানা আছে যা দুভাবে প্রস্তুত করা যায়। যেমন,

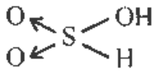
(i) 

উৎপন্ন ইথাইল সালফাইটের (Et_2SO_3) স্ফুটনাঙ্ক 161° সে.। স্পষ্টতই যৌগটি গঠন (I) কে সমর্থন করে।

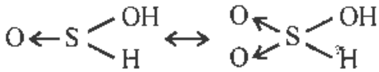
(ii) $Na_2SO_3 + 2EtI \rightarrow Et_2SO_3 + 2NaI$

উৎপন্ন এই ইথাইল এস্টারের স্ফুটনাঙ্ক 213° সে.। দেখা গেছে, এই এস্টারের একটি ইথাইলমূলক আর্দ্র বিশ্লেষণে পৃথক হয় কিন্তু অপরটি হয় না।

সুতরাং এর সংকেত হবে —  এবং সেক্ষেত্রে মূল অ্যাসিডের সংকেত হবে —

 (II)

এইভাবে সালফিউরাস অ্যাসিডের দু'রকম গঠন (I ও II) -এর স্বপক্ষেই যুক্তি আছে। তাই মনে করা হয় যৌগটি দুই গঠনের টটোমার রূপে অবস্থান করে ঃ



1.5.2 সালফিউরিক অ্যাসিড ঃ SO_2 গ্যাসকে বাতাসের অক্সিজেন দ্বারা জারিত করে যে SO_3 পাওয়া যায় তা জলের সঙ্গে মিলিত হয়ে H_2SO_4-এ পরিণত হয়।

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \qquad SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

সালফার ডাই অক্সাইডের জারণ-ক্রিয়াটি দ্রুত সম্পন্ন করার জন্য অনুঘটক ব্যবহার করা হয়। এই কাজে স্পর্শ পদ্ধতির প্রয়োগ বহুল প্রচলিত। ল্যাবরেটরী ছাড়া বহু রকম রাসায়নিক শিল্পে সালফিউরিক অ্যাসিড ব্যবহৃত হয়; যেমন, হাইড্রোক্লোরিক ও নাইট্রিক অ্যাসিড উৎপাদনে; নানারকম বিস্ফোরক প্রস্তুতিতে; সুপার ফসফেট, অ্যামোনিয়াম সালফেট ইত্যাদি সার শিল্পে; বহু রকমের রঞ্জকদ্রব্য উৎপন্ন করতে ও পেট্রোলিয়াম শোধনে।

ধর্ম ঃ সচরাচর আমরা যে গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিড দেখি তাতে শতকরা মাত্র 2 ভাগ জল থাকে। বিশুদ্ধ H_2SO_4 পেতে হলে এই অ্যাসিডে SO_3 শোষণ করে ঠাণ্ডাতে জমাতে হয়। তখন বিশুদ্ধ সালফিউরিক অ্যাসিড কেলাসিত হয় এবং এর গলনাঙ্ক 10.5° সে.।

লোহিত তপ্ত সিলিকা নলের ভিতর দিয়ে H_2SO_4 বাষ্পাবস্থায় পরিচালিত করলে বিয়োজিত হয় ঃ

$$2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2 + O_2$$

সালফিউরিক অ্যাসিড একটি তীব্র দ্বিক্ষারী অম্ল ঃ

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

ক্লোরাইড, নাইট্রেট প্রভৃতি উদ্বায়ী অ্যাসিডের লবণ গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডের সঙ্গে উত্তপ্ত করলে ঐসব অ্যাসিড উৎপন্ন হয় ঃ

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডের জলের প্রতি তীব্র আসক্তি রয়েছে। কম উষ্ণতায় জলের সঙ্গে বিভিন্ন সোদক স্ফটিক যেমন, H_2SO_4, H_2O, H_2SO_4, $2H_2O$, H_2SO_4, $3H_2O$ ইত্যাদি গঠন করে। গাঢ় সালফিউরিক জলীয় বাষ্প শোষণ করে। এইজন্য পদার্থটি শোষকাধারে (desiecator) ব্যবহৃত হয়। এছাড়া বিভিন্ন জৈব যৌগ যেমন, চিনি, স্টার্চ, ফর্মিক অ্যাসিড ইত্যাদি থেকে জল শোষণ করে।

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{গাঢ় } H_2SO_4} 12C + 11H_2O$$

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow{\text{গাঢ় } H_2SO_4} CO + CO_2 + H_2O$$

গাঢ় H_2SO_4-র জারণ ক্ষমতা বিশেষ উল্লেখযোগ্য। যেমন,

$$2KI + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O + SO_2$$

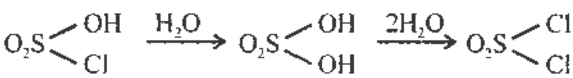
$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

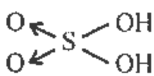
অনেক সময় জৈব যৌগকে সালফনেশন করার জন্য গাঢ় H_2SO_4 ব্যবহৃত হয়।

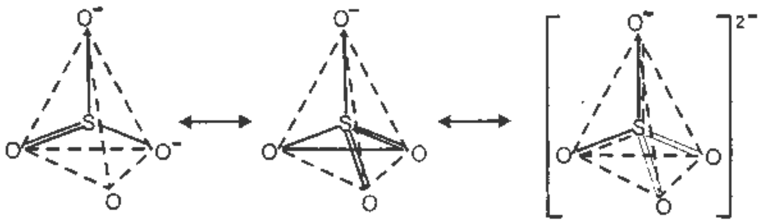
$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O$$

গঠন ঃ H_2SO_4 দ্বিক্ষারী অম্ল যাতে দুটি প্রতিস্থাপনীয় হাইড্রোজেন পরমাণু আছে। সুতরাং এর অণুতে দুটি OH-মূলক বর্তমান।

H_2SO_4 ও PCl_5 বিক্রিয়া করে সালফিউরিল ক্লোরাইডে পরিণত হয়। আবার এই সালফিউরিল ক্লোরাইড ও ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিড উভয়ই আর্দ্র বিশ্লেষিত হয়ে সালফিউরিক অ্যাসিড দেয় ঃ



সুতরাং H_2SO_4-এর সংকেতকে  লেখা যায়। X-রশ্মি পরীক্ষাতে SO_4^{2} আয়নকে সুষম চতুস্তলক বলা হয়েছে। এক্ষেত্রে দেখা যায় S – O বন্ধনীর মান 1.51 Å। কিন্তু বাস্তবে S – O বন্ধনীর দূরত্ব হওয়া উচিত 1.51 Å এবং S – O বন্ধনীর দূরত্ব 1.49 Å। সুতরাং বিভিন্ন বন্ধনীগুলির ভিতর সংস্পন্দন আছে বলে মনে করা হয়। (চিত্র 10)।



চিত্র 10 সালফেট আয়নের চতুস্তলক গঠনের সংস্পন্দন

1.5.3 থায়োসালফিউরিক অ্যাসিড ($H_2S_2O_3$) ও থায়োসালফেট লবণ ঃ থায়োসালফেট লবণকে আম্লিক করলে এই অ্যাসিড উৎপন্ন হয়। কিন্তু তা সঙ্গে সঙ্গে বিয়োজিত হয়ে সালফার ডাই অক্সাইড ও সালফার দেয়।

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_3 + Na_2SO_4$$

$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$$

স্থায়ী কঠিনাকার অনেক থায়োসালফেট লবণ জানা আছে, এগুলির মধ্যে ক্ষারধাতু লবণ প্রধান। সোডিয়াম থায়োসালফেট লবণটি বিশেষভাবে উল্লেখযোগ্য। শিল্পে $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ লবণটিকে 'হাইপো' নামে অভিহিত করা হয়। এর প্রধান ব্যবহার হল ফটোগ্রাফীতে। এছাড়া ঔষধ হিসাবে, অ্যান্টিক্লোররূপে, ল্যাবরেটারীতে বিকারক হিসেবেও সোডিয়াম থায়োসালফেট ব্যবহৃত হয়।

সোডিয়াম কার্বনেট থেকে এই লবণটি নিম্নলিখিতভাবে প্রস্তুত করা যায়। প্রথমে সোডিয়াম কার্বনেটের দ্রবণকে সালফার ডাই অক্সাইড দ্বারা সংপৃক্ত করে সোডিয়াম বাই সালফাইটের দ্রবণ প্রস্তুত করা হয়।

$$Na_2CO_3 + H_2O + 2SO_2 = 2NaHSO_3 + CO_2$$

পরে এই বাইসালফাইটের দ্রবণকে তুল্য পরিমাণ সোডিয়াম কার্বনেটের সঙ্গে বিক্রিয়া করিয়ে সোডিয়াম সালফাইট পাওয়া যায়।

$$2NaHSO_3 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_3 + H_2O + CO_2$$

এরপর সোডিয়াম সালফাইটের দ্রবণকে বিচূর্ণ সালফারের সঙ্গে মিশিয়ে উত্তপ্ত করা হয়। দু'ঘণ্টার মধ্যে সোডিয়াম সালফাইট সোডিয়াম থায়োসালফেটে পরিবর্তিত হয়।

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

তখন এই দ্রবণটিকে গাঢ় করে শীতল করা হলে সোদক সোডিয়াম থায়োসালফেট ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) কেলাসিত হয়।

ধর্ম ঃ সোডিয়াম থায়োসালফেটের স্ফটিক বর্ণহীন (গলনাঙ্ক 48° সে.)। উত্তাপ প্রয়োগে 215° সে.-এ যৌগটি অনার্দ্র হয়ে পড়ে এবং 223° সে.-এ বিয়োজিত হয়ে পলিসালফাইড উৎপন্ন করে।

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

থায়োসালফেট লবণ আয়োডিনকে বিজারিত করে।

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

কিন্তু ক্লোরিনের জলীয় দ্রবণ থায়োসালফেটকে জারিত করে সালফেট দেয়।

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + S + 2HCl$$

সিলভার নাইট্রেটের দ্রবণ সোডিয়াম থায়োসালফেটের সঙ্গে বিক্রিয়া প্রথমে সিলভার থায়োসালফেটের সাদা অর্ধঃক্ষেপ দেয়, যা শীঘ্রই কালো সিলভার সালফাইডে পরিবর্তিত হয়।

$$Na_2S_2O_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaNO_3$$

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO4_4$$

কিন্তু বেশী পরিমাণে সোডিয়াম থায়োসালফেট ব্যবহার করলে সিলভারের একটি জটিল দ্রবণীয় যৌগ গঠিত হয়।

$$2Na_2S_2O_3 + AgNO_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaNO_3$$

সিলভার হ্যালাইডের সঙ্গে অনুরূপ জটিল যৌগ পাওয়া যায়।

$$2Na_2S_2O_3 + AgCl = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

ফেরিক ক্লোরাইডের দ্রবণ অধিক থায়োসালফেটের সঙ্গে বিক্রিয়ায় ফেরাস ক্লোরাইডে বিজারিত হয়। বিক্রিয়াটি দুটি ধাপে নিষ্পন্ন হয়।

$$2Na_2S_2O_3 + FeCl_3 = Na[Fe(S_2O_3)_2] + 3NaCl$$

$$Na[Fe(S_2O_3)_2] + FeCl_3 + NaCl = Na_2S_4O_6 + 2FeCl_2$$

কিন্তু কপার সালফেটে দ্রবণের সঙ্গে বিক্রিয়ায় থায়োসালফেট প্রথমে কিউপ্রাস সালফেটে পরিবর্তিত করে, পরে এই কিউপ্রাস সালফেট আরও থায়োসালফেটের সঙ্গে বিক্রিয়া করে বর্ণহীন সোডিয়াম কিউপ্রো থায়োসালফেট জটিল যৌগ গঠন করে।

$$2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + Na_2SO_4 + Cu_2SO_4$$

$$Cu_2SO_4 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2[Cu_2(S_2O_3)_2] + Na_2SO_4$$

থায়োসালফেটের গঠন ঃ সোডিয়াম সালফাইটের দ্রবণ অক্সিজেনের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফেট এবং সালফার চূর্ণের সঙ্গে বিক্রিয়ায় থায়োসালফেট দেয়। এইভাবে সালফেট ও থায়োসালফেটের মধ্যে গঠনাত্মক সাদৃশ্য দেখা যায়।

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow Na_2SO_4 \qquad 2Na_2SO_3 + 2S \rightarrow Na_2S_2O_3$$

মূল অ্যাসিড থায়োসালফিউরিক অ্যাসিড অস্থায়ী এবং দ্বিক্ষারী অম্ল। অর্থাৎ এর অণুতে দুটি OH অথবা একটি OH ও একটি SH মূলক বর্তমান।

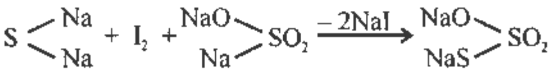
সুতরাং অ্যাসিডটির গঠন হবে —

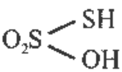
(I) (II)

সিলভার থায়োসালফেট আর্দ্র-বিশ্লেষেত হয়ে সালফিউরিক অ্যাসিড ও Ag_2S দেয়।

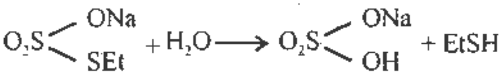
এই বিক্রিয়া স্পষ্টতঃ গঠন (II) সমর্থন করে।

আবার সোডিয়াম সালফাইড ও সোডিয়াম সালফাইটের মিশ্রণ আয়োডিনের সঙ্গে বিক্রিয়াতে সোডিয়াম থায়োসালফেট উৎপন্ন করে ঃ

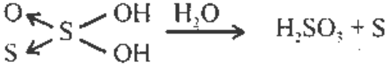


সুতরাং অ্যাসিডটির গঠন হবে  অর্থাৎ গঠন (II)-ই সমর্থিত হয়।

ওদিকে ইথাইল ব্রোমাইড ও সোডিয়াম থায়োসালফেটের বিক্রিয়াতে যে সোডিয়াম ইথাইল থায়োসালফেট উৎপন্ন হয় তার আর্দ্র বিশ্লেষণে ইথাইল মারক্যাপ্টান পাওয়া যায়। অতএব থায়োসালফেটে – SH মূলক বর্তমান।

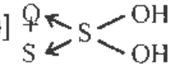


গঠন (II)-কে থায়োসালফিউরিক অ্যাসিডের গঠন সংকেত ধরলে, থায়োসালফিউরিক অ্যাসিডের আর্দ্র-বিশ্লেষণে সালফিউরিক অ্যাসিড ও H_2S পাওয়া উচিত কিন্তু তার পরিবর্তে সালফার পাওয়া যায়। সুতরাং গঠন (I) ই এক্ষেত্রে গ্রহণযোগ্য —

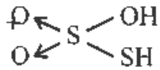


সুতরাং থায়োসালফিউরিক অ্যাসিডকে নিম্নলিখিত দুটি সমযোগী (isomers)র মিশ্রণ সাম্যাবস্থায় আছে

বলে মনে করা হয়। বস্তুতঃ, অধ্যাপক পি. রায় থায়োসালফেটো পেণ্টাসায়ানো কোবাল্টিক অ্যাসিড, $H_4[Co(CN)_5 S_2O_3]$-র আর্দ্রবিশ্লেষণ দ্বারা সুনির্দিষ্টভাবে প্রমাণ করেন অ্যাসিডটির দুটি আইসোমার বর্তমান

$$H_4[(CN)_5CO(OS_2O_2)] + H_2O = H_2[(CN)_5CO(OH_2)]$$ 

(অ্যাসিডটি এই আইসোমারের লবণ হলুদ) (I)

$$H_4[(CN)_5CO(SSO_3)] + H_2O = H_2[(CN)_2CO(OH_2)]$$ 

(অ্যাসিডটির এই আইসোমারের লবণ লাল) (II)

অর্থাৎ এই পরীক্ষা দ্বারাও দেখানো যায়, গঠন সংকেত I ও II-র মধ্যে টটোমার ধর্ম বর্তমান। আগেই উল্লেখ করা হয়েছে সোডিয়াম সালফাইটের সঙ্গে সালফারের বিক্রিয়ায় থায়োসালফেট উৎপন্ন হয়। এক্ষেত্রে যদি তেজস্ক্রিয় সালফার (ধরা যাক, S* দ্বারা বিহ্নিত করা হল) ব্যবহার করা হয়, তবে যে থায়োসালফেট (SS^*O_3) পাওয়া যাবে, তা আবার অ্যাসিড দিয়ে বিক্রিয়া করলে দেখা যায়, মুক্ত সালফারেই তেজস্ক্রিয়তা বর্তমান, সালফাইটে নয় —

$$SO_3^{2-} + S^* \rightleftharpoons SS^*O_3^{2-} \qquad SS^*O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + S^*$$

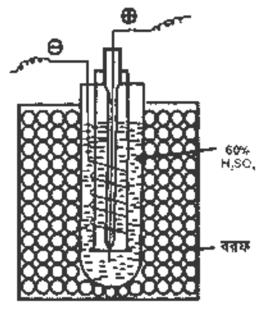
এই বিক্রিয়া দ্বারা সহজেই দেখানো যায় যে $S_2O_3^{2-}$-র সালফার পরমাণু দুটি তুল্য (equivalent) নয়। কারণ যদি তা না হত তবে তেজস্ক্রিয় সালফার ভাগ হয়ে অর্ধেক থাকত SO_3^{2-} আয়নে আর বাকি অর্ধেক মুক্ত সালফারে।

1.5.4 সালফারের পারঅক্সি-অ্যাসিড ঃ সালফারের দুটি পার-অ্যাসিড জানা আছে। যথা, পার ডাই সালফিউরিক অ্যাসিড ($H_2S_2O_8$) — যার অপর নাম মার্শালের অ্যাসিড (Marshall's acid) এবং পার মনোসালফিউরিক অ্যাসিড (H_2SO_5) - যার অপর নাম ক্যারোর অ্যাসিড (Caro's acid)। উভয় যৌগই জারক দ্রব্যরূপে ব্যবহৃত হয়।

পার ডাইসালফিউরিক অ্যাসিড ঃ বরফ দ্বারা ঠাণ্ডা করা কাঁচের টিউবে 50 - 60% গাঢ় H_2SO_4-র তড়িৎ বিশ্লেষণে অ্যানোডে পার ডাই সালফিউরিক পাওয়া যায়। এই তড়িৎ বিশ্লেষণে খুব ছোট একটি প্লাটিনাম তারের অ্যানোড এবং কপারের তারের একটি কুণ্ডলাকৃতি ক্যাথোড ব্যবহার করে জোরালো বিদ্যুৎপ্রবাহ চালনা করা হয় এবং দুটি তড়িদ্বারের মধ্যে একটি মধ্যাবরক(diaphragm) রাখা হয়। (চিত্র 11)

অ্যানোডে HSO_4^- আয়ন জারিত হয়ে পার ডাইসালফিউরিক অ্যাসিডে পরিণত হয়।

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4 \qquad 2HSO_4^- - 2e = H_2S_2O_8$$



চিত্র 11 পারডাইসালফিউরিক অ্যাসিডের প্রস্তুত প্রণালী

তড়িৎ বিশ্লেষণের সময় কিছু OH^- আয়ন অ্যানোডে উৎসারিত হতে পারে, সেজন্য একটু HCl মিশিয়ে নেওয়া হয়। গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডের পরিবর্তে উপরোক্ত প্রক্রিয়ায় পটাসিয়াম বাইসালফেটের গাঢ় দ্রবণ নিলে পটাসিয়াম পারডাইসালফেটের কেলাস পাওয়া যায়।

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_8 + H_2$$

আবার অ্যামোনিয়াম সালফেট ও H_2SO_4-র দ্রবণ তড়িৎ-বিশ্লেষিত করলে অ্যামোনিয়াম পার ডাইসালফেট পাওয়া যায়। $(NH_4)_2S_2O_8$ বিরঞ্জক দ্রব্যরূপে ফটোগ্রাফীতে ব্যবহৃত হয়।

ধর্ম ঃ পারডাইসালফিউরিক অ্যাসিড সাধারণ উষ্ণতায় কঠিনাকার, গলনাঙ্ক 60° সে.। জলীয় দ্রবণ উত্তপ্ত করলে যৌগটি বিয়োজিত হয়। সাধারণ অবস্থায় রেখে দিলে ধীরে ধীরে আর্দ্র-বিশ্লেষিত হয়ে ক্যারোর অ্যাসিড দেয়।

$$2H_2S_2O_8 = 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

এই দ্বিক্ষারী অম্লটি বা তার লবণ অনেক ধাতুকে দ্রবীভূত করে এবং সালফেট লবণ উৎপন্ন করে, যেমন,

$$Cu + (NH_4)_2S_2O_8 = CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

পারডাইসালফিউরিক অ্যাসিড এবং তার লবণ শক্তিশালী জারক দ্রব্য। যেমন,

$$K_2S_2O_8 + 2KI = I_2 + 2K_2SO_4$$

$$K_2S_2O_8 + 2Fe^{II}SO_4 = Fe^{III}{}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$$

$$2Ag^{I}NO_3 + K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2Ag^{II}O + 2KHSO_4 + 2HNO_3$$

$$K_2S_2O_8 + Mn^{II}(OH)_2 = Mn^{IV}O_2 + 2KHSO_4$$

গঠন ঃ নির্জল হাইড্রোজেন পার অক্সাইড এবং ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিডের বিক্রিয়াতে অনার্দ্র পার ডাই সালফিউরিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।

$$HO - SO_2Cl + H - O - O - H + ClSO_2 - OH = HO - SO_2 - O - O - SO_2 - OH + 2HCl$$

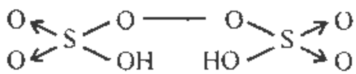
উল্লিখিত সমীকরণ হতে স্পষ্টই বোঝা যায় যৌগটিতে – O – O – বর্তমান। পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিডের সঙ্গে ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিডের বিক্রিয়া ও তা সমর্থন করে।

$$HO - SO_2 - O - O - H + Cl - SO_2 - OH = HO - SO_2 - O - O - SO_2 - OH + HCl$$

পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিডের সঙ্গে ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিডের বিক্রিয়াটিও এই গঠন সমর্থন করে।

$$HO - SO_2 - O - O - H + Cl - SO_2 - OH = HO - SO_2 - O - O - SO_2 - OH + HCl$$

দুটি OH– মূলক থাকার জন্যই যৌগটি দ্বিক্ষারী অম্লরূপে ব্যবহার করে। আবার যৌগটির অতি সহজে সালফিউরিক অ্যাসিডে বিজারিত হওয়াও এই গঠন থেকে বোঝা যায়। সুতরাং এর সংকেত দেওয়া হয়েছে —



পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিড ঃ বিচূর্ণ পটাশিয়াম পারডাইসালফেটের সঙ্গে দ্বিগুণ ওজনের H_2SO_4 মিশিয়ে 10° সে.-এ শীতল করা হয়। এই শীতল মিশ্রণকে অতিরিক্ত পরিমাণ গুরা বরফের উপর ঢেলে দেওয়া হয়। আর্দ্র বিশ্লেষণে পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয়।

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 = H_2S_2O_8 + K_2SO_4 \qquad H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$

দ্রবণ থেকে অতিরিক্ত H_2SO_4 কে বেরিয়াম ফসফেটের সঙ্গে ঝাঁকান হয় এবং বেরিয়াম সালফেট রূপে অধঃক্ষিপ্ত করা হয়। এরপর ছেঁকে নেওয়া হয়। অনার্দ্র বিশুদ্ধ পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিড পেতে হলে নির্জল H_2O_2-র সঙ্গে ক্লোরোসালফনিক যোগ করা হয়।

$$H - O - O - H + ClSO_3H = H - O - O - SO_3H + HCl$$

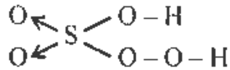
ধর্ম ঃ পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিড কঠিনাকার পদার্থ যার গলনাঙ্ক 45° সে.। এটি একক্ষারী অম্ল এবং এর লবণ $KHSO_5$ জানা আছে। যদিও এই অ্যাসিড পারডাইসালফিউরিক অ্যাসিডের মত তীব্র জারণগুণ সম্পন্ন, তবে একটু পার্থক্য আছে। যেমন, H_2SO_5 পটাশিয়াম আয়োডাইডের সংস্পর্শে এলেই তাকে জারিত করে আয়োজিন দেয়, কিন্তু $H_2S_2O_8$ অতি ধীরে ধীরে আয়োডাইডকে জারিত করে।

প্রসঙ্গতঃ উল্লেখযোগ্য পারঅ্যাসিডদ্বয়ের জারণগুণ H_2O_2-র মত। H_2O_2 থেকে পারঅ্যাসিডদের পার্থক্য নির্দেশ করার জন্য $KMnO_4$ দ্রবণ ব্যবহার করা হয়। $KMnO_4$ দ্রবণের উপরে পারসালফিউরিক অ্যাসিড দুটির কোন ক্রিয়া নেই কিন্তু H_2O_2-র সংস্পর্শে $KMnO_4$ তৎক্ষণাৎ বিরঞ্জিত হয়।

গঠন ঃ জলীয় দ্রবণে পারমনোসালফিউরিক অ্যাসিড আর্দ্র বিশ্লেষিত হয়ে হাইড্রোজেন পারঅক্সাইড ও সালফিউরিক অ্যাসিড দেয়।

$$HOSO_2 - O - OH + H_2O = HO - OH + HO - SO_2 - OH$$

সুতরাং পারমনোসালফিউরিককে সহজেই নিম্নলিখিতভাবে লেখা যায়



1.5.5 ডাইথায়োনাস অ্যাসিড ($H_2S_2O_4$) ঃ অ্যাসিডটি আরো দুটি নামে পরিচিত — হাইড্রোসালফিউরাস অ্যাসিড বা হাইপোসালফিউরাস অ্যাসিড। অ্যাসিডটিকে বিশুদ্ধ অবস্থায় পাওয়া না গেলেও এর অনেক লবণ জানা আছে। যেমন, সোডিয়াম বাই সালফাইটকে জিঙ্ক ও অ্যাসিড দ্বারা বিজারিত করলে সোডিয়াম ডাইথায়োনাইট লবণের দ্রবণ পাওয়া যায়।

$$2NaHSO_3 + Zn + H_2SO_4 = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2H_2O$$

এই দ্রবণ থেকে $ZnSO_3$ কে কলিচূণ দ্বারা বিক্রিয়া করে ফিল্টার করা হয় এবং অপরিমিত দ্রবণ থেকে $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ কেলাস পাওয়া যায়। এই লবণের দ্রবণে অ্যাসিড দিলে $H_2S_2O_4$ উৎপন্ন হয় বটে, কিন্তু সঙ্গে সঙ্গেই বিয়োজিত হয়ে যায়।

$$2H_2S_2O_4 + H_2O = 3H_2SO_3 + S$$

সোডিয়াম ডাইথায়োনাইট একটি উৎকৃষ্ট বিজারক, নানারকম জৈব রঞ্জক বিজারণে যৌগটি ব্যবহৃত হয়। যেমন, নীল রংয়ের ইণ্ডিগো (vat dye) কে ইণ্ডিগো হোয়াইটে পরিবর্তিত করে।

$$Na_2S_2O_4 + H_2O = 2NaHSO_3 + 2H \text{ (জায়মান)}$$

$$C_{10}H_{10}O_2N_2 \text{ (ইণ্ডিগো)} + 2H = C_{10}H_{12}O_2N_2 \text{ (ইণ্ডিগো হোয়াইট)}$$

বাস্তবক্ষেত্রে ইণ্ডিগো দিয়ে বস্ত্রাদি রঞ্জিত করতে হলে প্রথমে ইণ্ডিগো হোয়াইট দ্রবণেই চোবানো হয়। তারপর ঐ বস্ত্র বাতাসে রেখে দিলেই ইণ্ডিগো হোয়াইট পুনঃজারিত হয়ে স্থায়ী নীল রং ধারণ করে। ফর্ম্যালডিহাইড সোডিয়াম ডাইথায়োনাইটের সঙ্গে বিক্রিয়ায় একটি স্থায়ী যৌগ রঙ্গালাইট (rongalite) উৎপন্ন করে যা ফর্ম্যালডিহাইড ও সোডিয়াম সালফক্সিলেট (Na_2SO_2)-র যুতযৌগ মনে করা হয়। বস্তুতঃ সোডিয়াম ডাইথায়োনাইটের পরিবর্তে রঙ্গ ালাইট বিজারক রং হিসেবে ব্যবহৃত হয়।

সোডিয়াম ডাইথায়োনাইটের বিজারকগুণের আরো উদাহরণ দেওয়া যায় ঃ

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_4 = Cu + Na_2SO_4 + 2SO_2$$

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + S_2O_4^{2-} = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2SO_2$$

$$3I_2 + S_2O_4^{2-} + 4H_2O = 6I^- + 8H^+ + 2S0_4^{2-}$$

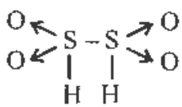
গঠন ঃ লক্ষ্য করলে দেখা যাবে ডাইথায়োনাইট থেকে সালফাইট গঠনের জন্য দুটি সালফার পরমাণু পিছু একটা অক্সিজেন পরমাণু লাগে কিন্তু সালফেট গঠনের জন্য দুটি সালফার পরমাণু পিছু তিনটি অক্সিজেন পরমাণুর প্রয়োজন হয়। অর্থাৎ ডাইথায়োনাম অ্যাসিডের অ্যানহাইড্রাইড হল S_2O_3।

$S_2O_3 + O = 2SO_2$ $\qquad$ $2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_3$

$S_2O_3 + 3O = 2SO_3$ $\qquad$ $2SO_3 + 2H_2O = 2H_2SO_4$

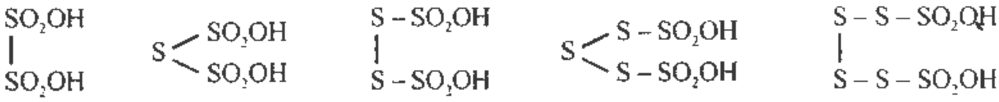
$$S_2O_3 + H_2O = H_2S_2O_4$$

রমন বর্ণালী থেকে দেখা গেছে $S_2O_4^{2-}$ আয়নে একটা S – S একক বন্ধনী আছে ঃ হাইড্রোজেন পরমাণু দুটি সরাসরি সালফারের সঙ্গে বন্ধনে আবদ্ধ যা যৌগটির তীব্র বিজারণ ধর্মকে ব্যাখ্যা করে। যৌগটির বিষম চৌম্বকীয় ধর্ম (diamagnetism) সংযুতিকেই সমর্থন করে।



1.5.6 থায়োনিক অ্যাসিডসমূহ ঃ সালফারের এই অক্সিঅ্যাসিডগুলির সাধারণ সংকেত H_2SnO_6 (n = 2, 3,4,5,6)। এই অ্যাসিডগুলি অস্তিত্ব জলীয় দ্রবণে সীমাবদ্ধ, কিন্তু এদের লবণগুলি বিশুদ্ধ অবস্থায় পাওয়া যায়। দুটি সালফনিকমূলক সরাসরি বা একাধিক সালফার পরমাণুর মাধ্যমে যুক্ত হয়ে থায়োনিক অ্যাসিডসমূহ উৎপন্ন হয়। এই জাতীয় অ্যাসিডগুলির

গঠন সংকেত ঃ



ডাই ট্রাই টেট্রা পেণ্টা হেক্সা

সবগুলি অ্যাসিডই দ্বিক্ষারী অম্ল। এদের জলীয় দ্রবণ কিছুকাল রেখে দিলে তারা বিয়োজিত হয়ে সালফার ডাই অক্সাইড, সালফিউরিক অ্যাসিড ও সালফার উৎপন্ন হয়। ডাইথায়োনিক অ্যাসিড থেকে সালফার পাওয়া যায় না।

$$H_2S_2O_6 = SO_2 + H_2SO_4$$

$$H_2SnO_6\ (n = 3 - 6) = SO_2 + H_2SO_4 + (n - 2)S$$

ডাইথায়োনিক অ্যাসিড ঃ 0° সে.-র ঠাণ্ডা জলে বিচূর্ণ ম্যাঙ্গানিজ ডাই অক্সাইড প্রলম্বিত রেখে তাতে ক্রমাগত সালফার ডাই অক্সাইড পরিচালিত করলে ম্যাঙ্গানিজ ডাইথায়োনেট পাওয়া যায়।

$$2MnO_2 + 3H_2SO_3 = MnS_2O_6 + MnSO_4 + 3H_2O$$

এরপর ঐ দ্রবণের সঙ্গে $Ba(OH)_2$ দ্রবণ মিশানো হয়, ফলে $BaSO_4$ ও $Mn(OH)_2$ অধঃক্ষিপ্ত হয়। এগুলি ছেঁকে পৃথক করা হয় এবং দ্রবণ থেকে সোদক বেরিয়াম ডাইথায়োনেট ($BaS_2O_6 . H_2O$) কেলাসিত হয়। এই লবণ থেকে লঘু সালফিউরিক অ্যাসিড দ্বারা ডাইথায়োনিক অ্যাসিড দ্রবণ তৈরী করা হয়। এটি একটি তীব্র অম্ল। উত্তাপ প্রয়োগে অ্যাসিডটি বা তার লবণ বিয়োজিত হয়ে যায়।

$$H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2 \qquad K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$$

জলীয় দ্রবণে ডাইথায়োনেট লবণ সোডিয়াম / পারদ সংকর দ্বারা বিজারিত হয়ে সালফাইটে পরিবর্তিত হয় ঃ

$$S_2O_6^{2-} + 2Na = 2SO_3^{2-} + Na^+$$

ট্রাইথায়োনিক অ্যাসিড — সংপৃক্ত পটাসিয়াম থায়োসালফেট দ্রবণে দীর্ঘসময় ধরে SO_2 গ্যাস পরিচালিত করে পটাসিয়াম ট্রাইথায়োনেট উৎপাদন করা হয়।

$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$$

তবে ঐ সঙ্গে কিছু পেণ্টা ও হেক্সা-থায়োনেটও গঠিত হয়। হিমশীতল সোডিয়াম থায়োসালফেটকে H_2O_2 দ্বারা জারিত করেও যৌগটি তৈরী করা যায়।

$$2Na_2S_2O_3 + 4H_2O_2 = Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

ট্রাইথায়োনেট লবণকে টার্টারিক অ্যাসিড অথবা পারক্লোরিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত করলে ট্রাইথায়োনিক অ্যাসিড দ্রবণ পাওয়া যায়।

টেট্রাথায়োনিক অ্যাসিড — সোডিয়াম থায়োসালফেট দ্রবণকে আয়োডিন, ফেরিক ক্লোরাইড ইত্যাদি দ্বারা জারিত করলে টেট্রাথায়োনেটে পরিণত হয়।

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

$$2Na_2S_2O_3 + 2FeCl_3 = Na_2S_4O_6 + 2FeCl_2 + 2NaCl$$

পেন্টা- ও হেক্সাথায়োনিক অ্যাসিড ঃ 0° সে.-এ শীতলীকৃত সালফিউরাস অ্যাসিড দ্রবণে ক্রমাগত H_2S গ্যাস পরিচালিত করে সংপৃক্ত করলে দুধের মত সাদা একটি কলোয়ডীয় দ্রবণ পাওয়া যায়। যাকে ওয়াকেনরডার দ্রবণ (Wackenroder's solution) বলে। ঐ দ্রবণে কলোয়ডীয় সালফেট, টেট্রা-, পেণ্টা- ও হেক্সা-থায়োনিক অ্যাসিড এবং থায়োসালফেট, সালফাইট ইত্যাদি উপস্থিত থাকে। সুতরাং এদের লবণ তৈরী করে আংশিক কেলাসন প্রক্রিয়ায় পৃথক করা হয়। ক্ষারীয় সালফাইড দ্বারা পলিথায়োনেটগুলি থায়োসালফেটে বিজারিত হয়।

$$S_3O_6^{2-} + S^{2-} = 2S_2O_3^{2-} \qquad S_4O_6^{2-} + S^{2-} = 2S_2O_3^{2-} + S$$

$$S_5O_6^{2-} + S^{2-} = 2S_2O_3^{2-} + 2S$$

পলিথায়োনেটসমূহ ক্ষারীয় সালফাইট দ্বারাও বিজারিত হয়। যেমন,

$$S_4O_6^{2-} + SO_3^{2-} = S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} \qquad S_5O_6^{2-} + SO_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + S_2O_3^{2-}$$

উষ্ণ ক্ষারীয় দ্রবণে সায়ানাইডের সঙ্গে বিভিন্ন পলিথায়োনেট লবণ দ্রুত ও পরিমাণগত (quantitatively) বিক্রিয়া করে।

$$S_3O_6^{2-} + 3CN^- + H_2O = SO_4^{2-} + SO_3^{2-} + CNS^- + 2HCN$$

$$S_4O_6^{2-} + 3CN + H_2O = SO_4^{2-} + S_2O_3^{2-} + CNS^- + 2HCN$$

$$S_5O_6^{2-} + 4CN + H_2O = SO_4^{2-} + S_2O_3^{2-} + 2CNS^- + 2HCN$$

1.5.7 সেলেনিয়াম ও টেলুরিয়ামের অক্সিঅ্যাসিড ঃ

সেলেনাস অ্যাসিড (H_2SeO_3) ও সেলেনিক অ্যাসিড (H_2SeO_4) নামে সেলেনিয়াম দুটি অক্সিঅ্যাসিড গঠন করে। SeO_2 জলে দ্রবীভূত হয়ে H_2SeO_3 উৎপন্ন করে। কঠিন অ্যাসিড ও সংগ্রহ করা যায়। SeO_3^{2-} ও HSO_3^- লবণ জানা আছে। সেলেনেটকে উত্তপ্ত করে পাইরোসেলেনেট ($Se_2O_7^{2-}$) লবণ পাওয়া যায়। H_2SO_4-র মত H_2SeO_4 একটি তীব্র অ্যাসিড এবং সেলেনেট সালফেটের সঙ্গে সমাকৃতিসম্পন্ন। H_2SeO_3 ও H_2SeO_4 মোটামুটি তীব্র জারক দ্রব্য।

TeO_2 জলে প্রায় অদ্রাব্য। এই ডাইঅক্সাইডটি তীব্র ক্ষারের সঙ্গে বিক্রিয়া করে টেলুরাইট (TeO_3^{2-}), অ্যাসিড টেলুরাইট ($HTeO_3^{2}$) গঠন করে। টেলুরিক অ্যাসিড (H_6TeO_6) এর গঠন সালফিউরিক ও সেলেনিক অ্যাসিড

থেকে ভিন্ন। কঠিন অবস্থায় $Te(OH)_6$ অণু অষ্টপলা (oclahedral) জ্যামিতিক আকার বিশিষ্ট। এটি বেশ তীব্র জারক দ্রব্য। যৌগটি বিভিন্ন লবণ যথা, $NaTeO(OH)_5$, $Li_2TeO_2(OH)_4$, Ag_6TeO_6 ইত্যাদি গঠন করে। Te বা TeO_2- র উপর তীব্র শক্তিশালী জারকদ্রব্য যেমন, $KMnO_4$-র বিক্রিয়ায় H_6TeO_6 পাওয়া যায়।

$$5TeO_6 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2MN(NO_3)_2$$

H_6TeO_6 মোটামুটি তীব্র জারক; SO_2, উষ্ণ HCl দ্বারা বিজারিত হয়।

$$H_6TeO_6 + 3SO_2 = Te + 3H_2SO_4$$

$$H_6TeO_6 + 2HCl = H_2TeO_3 + 3H_2O + Cl_2$$

10° সে.-র কম উষ্ণতায় জলীয় দ্রবণ থেকে $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$ কেলাসিত হয়। অনার্দ্র অ্যাসিডটি বায়ুতে 100° সে.-এ স্থায়ী, কিন্তু 120° সে.-র বেশি উষ্ণতায় উত্তপ্ত করলে ধীরে ধীরে জল বের হয় এবং পলিমেটা টেলুরিক অ্যাসিড ও অ্যালোটেলুরিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয়। যেমন, 160° সে.-এ পলিমেটাটেলুরিক অ্যাসিড, $(H_2TeO_4)_n$ ($n \approx 10$) জলাকর্ষী, সাদা, অনিয়তাকার গুড়ো যৌগরূপে পাওয়া যায়। আবার সীল করা টিউবে 305° সে.-এ H_6TeO_6 উত্তপ্ত করে সিরাপের মত অ্যালোটেলুরিক অ্যাসিড, $(H_2TeO_4)_3\ (H_2O)_4$ পাওয়া যায়। যদিও যৌগটি বিশুদ্ধ অবস্থায় পাওয়া যায় নি, তবু ঘরের উষ্ণতায় পুনরায় H_6TeO_6-এ অথবা বায়ুতে উত্তপ্ত করলে $(H_2TeO_4)_n$-এ পরিবর্তিত হয়।

প্রশ্ন 6 (a) H_2SO_4-র স্ফুটনাঙ্ক ও সান্দ্রতা বেশি কেন?

(b) HSO_4-র অনুবন্ধ অ্যাসিডটি কি?

1.6 সালফারের অন্যান্য যৌগ

অক্সিহ্যালাইডসমূহ : সালফারের নিম্নলিখিত অক্সিহ্যালাইডসমূহ জানা আছে : থায়োনিল যৌগ — SOF_2, $SOCl_2$, $SOBr_2$; সালফুরিন যৌগ — SO_2F_2, SO_2Cl_2; হ্যালোসালফনিক অ্যাসিড — FSO_3H, $ClSO_3H$, $BrSO_3H$। এদের মধ্যে উল্লেখযোগ্য অক্সিহ্যালাইড সম্পর্কে আলোচনা করা হল।

থায়োনিল ক্লোরাইড — PCl_5 এর সঙ্গে SO_2-র বিক্রিয়ার যৌগটি উৎপন্ন হয়।

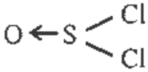
$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

সালফার ট্রাইঅক্সাইড ও সালফার মনোক্লোরাইডকে 75 – 80°সে.-এ বিক্রিয়া করিয়ে অধিক পরিমাণ থায়োনিল ক্লোরাইড উৎপন্ন করা হয়।

$$SO_3 + S_2Cl_2 = SOCl_2 + SO_2 + S$$

থায়োনিল ক্লোরাইড একটি বর্ণহীন তরল যা আর্দ্র বাতাসে ধূমায়িত হয় এবং জলদ্বারা আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়।

$$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$$

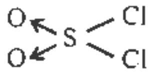
থায়োলিন ক্লোরাইডের গঠন খুবই সরল ঃ 

জৈব যৌগসমূহকে ক্লোরিনযুক্ত করতে বিকারকটি ব্যবহৃত হয়।

সালফিউরিল ক্লোরাইড — সূর্যালোকে অথবা সক্রিয় অঙ্গার, কর্পূর বা অ্যাসিটিক অ্যানহাইড্রাইড ইত্যাদি অনুঘটকের উপস্থিতিতে SO_2 ও Cl_2-র সরাসরি বিক্রিয়ায় যৌগটি উৎপন্ন হয়। সালফিউরিল ক্লোরাইড বর্ণহীন, ধূমায়মান তরল (স্ফুটনাঙ্ক 69° সে.)। হিমশীতল জলদ্বারা সোদক কেলাস $SO_2Cl_2 . 15H_2O$ গঠিত হয়, কিন্তু ঘরের উষ্ণতায় যৌগটি আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়।

$$SO_2Cl_2 + H_2O = ClSO_3H + HCL \quad SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

জৈব অ্যাসিড সমূহের অ্যাসিড ক্লোরাইড প্রস্তুতির কাজে সালফুরিল ক্লোরাইড ব্যবহৃত হয়। এর গঠন নিম্নরূপ ঃ



ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিড ঃ সালফার ট্রাইঅক্সাইড ও অনার্দ্র হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের সরাসরি সংযোগ ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয়। তবে সালফিউরিক অ্যাসিডের উপর ফসফরাস অক্সিক্লোরাইডের বিক্রিয়াও সহজে অ্যাসিসডটি উৎপন্ন করা হয়।

$$2H_2SO_4 + POCl_3 = 2ClSO_3H + HPO_3 + HCl$$

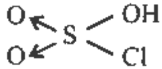
ক্লোরোসালফনিক অ্যাসিড বর্ণহীন, ধূমায়মান তরল (স্ফুটনাঙ্ক 152° সে.)। 180° সে.-এ চাপ প্রয়োগে ভেঙ্গে গিয়ে সালফুরিল ক্লোরাইড ও সালফিউরিক অ্যাসিড দেয়।

$$2ClSO_3H = SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

আবার জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফিউরিক অ্যাসিড ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড উৎপন্ন করে এবং বেঞ্জিনের সঙ্গে বিক্রিয়ায় বেঞ্জিন সালফনিক অ্যাসিড গঠন করে।

$$C_6H_6 + ClSO_3H = C_6H_5SO_3H + HCl$$

সেইজন্য জৈব রসায়নে $ClSO_3H$ সালফনেটিং বিকারক হিসেবে ব্যবহৃত হয়। এর গঠন খুবই সরল ঃ



1.6.2 সালফামিক অ্যাসিড (NH_2SO_2OH) ঃ যৌগটিকে অ্যামিডো সালফনিক অ্যাসিড বলা হয়। ধূমায়মান সালফিউরিক অ্যাসিডের সঙ্গে ধীরে ধীরে ইউরিয়া বিক্রিয়া করালে প্রথমে N, N' ডাইসালফামিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয়। পরে যৌগটির আর্দ্রবিশ্লেষণ করে সালফামিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।

$$CO(NH_2)_2 + SO_3 = CO(NHSO_3H)_2$$

$$CO(NHSO_3H)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_2SO_3H$$

ঠাণ্ডা করলে সাদা রংয়ের যৌগটি পৃথক হয়। গরম জল থেকে পুনঃ কেলাসন পদ্ধতিতে বিশুদ্ধ সালফামিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।

ফ্লুয়োসালফনিক অ্যাসিডের সঙ্গে অ্যামোনিয়া দ্রবণের বিক্রিয়াদ্বারাও যৌগটি পাওয়া যায়।

$$FSO_3H + NH_3 = NH_2SO_3H + HF$$

সালফামিক অ্যাসিড সাদা স্ফটিকাকার পদার্থ যার গলনাঙ্ক 205° সে. (বিয়োজন সহ)। যৌগটি ঠাণ্ডা জলে মাঝামাঝি ও অ্যালকোহলে উত্তম দ্রাব্য। সালফামিক অ্যাসিড তীব্র এক ক্ষারীয় অ্যাসিড এবং মুখ্য প্রমাণ যৌগ হিসেবে ক্ষারমিতি অনুসারে প্রয়োগ করা হয়। তবে জলীয় দ্রবণে যৌগটি স্থায়ী নয় এবং ধীরে ধীরে আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়।

$$NH_2SO_3H + H_2O = NH_3 + H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

নাইট্রাস অ্যাসিডের সঙ্গে পরিমাণগতভাবে বিক্রিয়া করে। যেমন,

$$NH_2SO_3H + HNO_2 = H_2SO_4 + H_2O + N_2$$

কৃষিতে বিশেষ বিশেষ আগাছা নির্মূল করতে, বয়নশিল্পে অগ্নিনিরোধী সূতো প্রস্তুতে (অ্যামোনিয়াম সালফেট লবণ), জৈব রং শিল্পে অতিরিক্ত নাইট্রাস অ্যাসিডের দূরীকরণে সালফামিক অ্যাসিড ব্যবহৃত হয়।

1.6.3 সালফার নাইট্রাইড পলিমার (পলিথায়াজিল যৌগ)ঃ

টেট্রাসালফার টেট্রানাইট্রাইড যৌগটি কমলা-লাল অথবা সোনালী হলুদ রংয়ের মনোক্লিনিক স্ফটিক গঠন করে (স্ফুটনাঙ্ক 178° সে.) যা শুষ্ক বাতাসে স্থায়ী। এটি একটি তাপমোচী (endothermic) যৌগ; আঘাত করলে কিংবা 195° সে.-এ উত্তপ্ত করলে বিস্ফোরণ ঘটে।

শীতল সালফার মনোক্লোরাইডের শুষ্ক কার্বন টেট্রাক্লোরাইড দ্রবণে অ্যামোনিয়া পাঠালে যৌগটি উৎপন্ন হয়। এরপর ফিল্টার করে বাষ্পীভবন প্রক্রিয়ায় পরিস্রুতের আয়তন এক-চতুর্থাংশ করা হয়। অ্যালকোহলীয় দ্রবণে ঐ যৌগটিকে অধঃক্ষিপ্ত করা হয় এবং বেঞ্জিনে বা ক্লোরোফর্ম মাধ্যমে কেলাসিত করা হয়।

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 = S_4N_4 + 12NH_4Cl + S_8$$

সালফারের সঙ্গে তরল অ্যামোনিয়ার বিক্রিয়ায়ও যৌগটি তৈরী করা যয়।

$$10S + 4NH_3 = S_4N_4 + 6H_2S$$

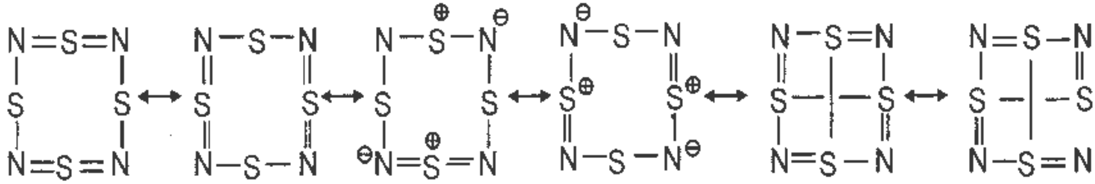
S_4N_4 বিভিন্ন জৈব দ্রাবকে দ্রবীভূত হয়। জলের সংস্পর্শে ধীরে ধীরে S_4N_4 আর্দ্রবিশ্লেষিত হয় এবং প্রধান উৎপাদিত পদার্থ হল NH_3 ও SO_2। কিন্তু মৃদু ক্ষারীয় দ্রবণে খুব দ্রুত যৌগটি আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়ে অ্যামোনিয়া,

থায়োসালফেট ও ট্রাইথায়োনেট দেয়। অপরদিকে, গাঢ় ক্ষার দ্রবণের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফাইট ও থায়োসালফেট পাওয়া যায়।

$$2S_4N_4 + 6OH^- + 9H_2O = 8NH_3 + S_2O_3^{2-} + 2S_3O_6^{2-} \text{ (মৃদু ক্ষারীয়)}$$

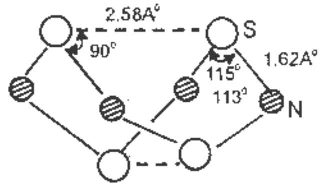
$$S_4N_4 + 6OH^- + 3H_2O = 4NH_3 + S_2O_3^{2-} + 2SO_3^{2-} \text{ (তীব্র ক্ষারীয়)}$$

প্রসঙ্গতঃ এই আর্দ্রবিশ্লেষণে NH_3 উৎপন্ন হয়, H_2S নয় — এথেকে বোঝা যায় যৌগটি একটি নাইট্রাইড এবং ঐ যৌগে কোন N – H বন্ধন নেই। X-রশ্মি পরীক্ষায় দেখা যায় এর গঠন অসমতলিক বৃত্তীয় (puckered ring)। সব S – N ই সমদূরত্ব সম্পন্ন এবং তার মান 1.62 Å ; যা দ্বিবন্ধ (1.54 Å) ও একক বন্ধ (1.74 Å) দূরত্বের মাঝামাঝি। সুতরাং গঠনটিতে সংস্পন্দন আছে মনে করা হয়



চিত্র 12 ঃ S_4N_4-র সংস্পন্দন

ওদিকে, ইলেকট্রন ব্যবর্তন (diffraction) পরীক্ষায় গ্যাসীয় S_4N_4-র দোলনা (cradle)-র মত আকৃতি পাওয়া গেছে এবং এইরূপ গঠনে SNS ও NSN কোণগুলি যথাক্রমে 113° ও 105° (চিত্র 13)। S_4N_4 বিসম চৌম্বকীয় (diamagnatic) প্রকৃতির।

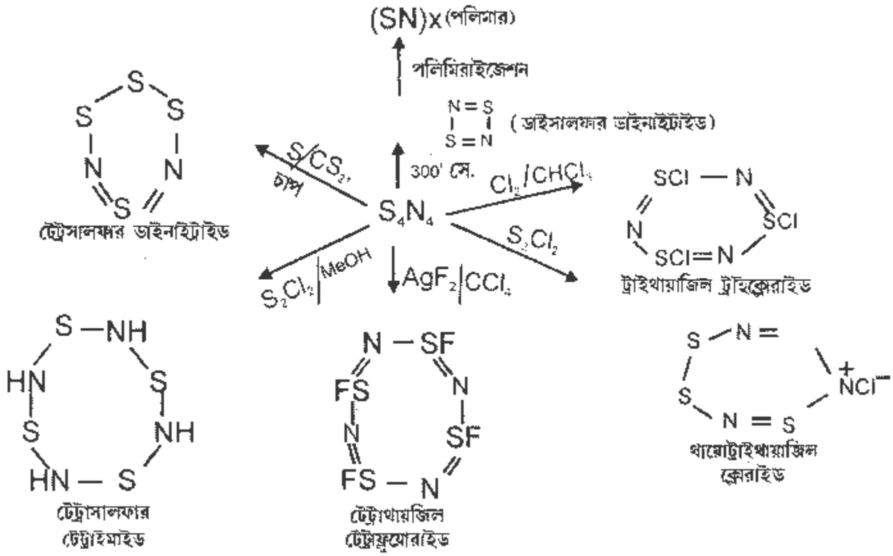


চিত্র 13 S_4N_4-র দোলনা গঠন

সেকেণ্ডারী অ্যালকিল অ্যামিন যৌগের সঙ্গে S_4N_4-র বিক্রিয়ায় থায়োডাই অ্যামিন (RN–S–NR) দেয়। আবার S_4N_4, $SNCl_2$ দ্বারা বিজারিত হয়ে টেট্রাসালফার টেট্রাইমাইড, $S_4(NH)_2$ দেয়, কোন হাইড্রামিন দেয় না। এই জাতীয় বিক্রিয়াসমুহ দ্বারা S_4N_4-এ পর্যায়ান্বিত (alternate) S ও N পরমাণুর অস্তিত্ব প্রমাণিত হয়।

S_4N_4 অ্যামোনিয়ার সঙ্গে বিক্রিয়ায় অ্যামোনিয়েট দেয় ($S_2N_2 . NH_3$) যা অ্যামোনিয়া পরিত্যাগ করে S_2N_2 উৎপন্ন করে। আবার S_4N_4 বাষ্প 0.01 মি. মি. চাপে 300° সে.-এ উত্তপ্ত করে ঠাণ্ডা করলে S_2N_2 উৎপন্ন হয়। এই S_2N_2-র 4.2°K উষ্ণতায় অতিপরিবাহী ধর্ম (superconductivity) লক্ষ্য করা যায়। আবার S_2N_2 বহুগুণিত (Polymerised) হয়ে দ্যুতিসম্পন্ন সোনালী রংয়ের (SN)x সংযুতিবিশিষ্ট কঠিন যৌগ উৎপন্ন করে যার কেলাস অংশল (fibrous) (SN)x যৌগটি উচ্চ ধাতবগুণ সম্পন্ন; এর পারিবাহিতার মান পারদের পরিবাহিতার এক-চতুর্থাংশ এবং নিম্ন তাপমাত্রায় অতিপারিবাহীর মত আচরণ করে। তাই এই পলিমারটিকে একমাত্রিক ধাতু (one-dimensional metal) ও বলা হয়।

S_4N_4-র লিগ্যাণ্ড ধর্ম আছে। অনার্দ্র ধাতব হ্যালাইড লবণের (M = Fe, Co, Ni, Pd, Pt) সঙ্গে অ্যালকোহলীয় দ্রবণে S_4N_4 বিক্রিয়ায় $M(NS)_4$ সংযুক্তি বিশিষ্ট গাঢ় রংয়ের ধাতব চিলেট (metal chelate) যৌগ কেলাসিত হয়। S_4N_4 থেকে উদ্ভূত কয়েকটি উল্লেখযোগ্য যৌগ নীচের ছকে দেখানো হল (চিত্র 14)।



চিত্র 14 S_4N_4- র বিভিন্ন বিক্রিয়া ও উৎপন্ন যৌগ

প্রশ্ন 7 (a) একটি অজৈব পলিমারের নাম কর।

(b) নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলি সম্পূর্ণ কর ঃ

(i) $S + AsF_5$, (ii) $PbS + PbSO_4$, (iii) $Se + HNO_3 + H_2O$

সারাংশ ঃ

এই পরিচ্ছেদে আমরা যে যে বিষয়ের উপর আলোচনা করেছি সেগুলি হল ঃ

- 16 নং শ্রেণীর সদস্যরা অধাতব, ধাতুকল্প ও ধাতব প্রকৃতির হয়। যেমন, O এবং S অধাতব, Se ও Te ধাতুকল্প ও Po ধাতু। তাই শ্রেণীতে কেবলমাত্র অক্সিজেনই দ্বিপরমাণুক, অন্যান্যরা বহুপরমাণুক। এছাড়া অক্সিজেনের কিছু কিছু ব্যতিক্রমী ধর্ম জানা আছে। আবার প্রত্যেকেরই বহুরূপতা ধর্ম বর্তমান।
- প্রত্যেক সদস্যই দ্বিযোজী অ্যানায়ন যেমন, O^{2-}, S^{2-} ইত্যাদি গঠন করে। d কক্ষক থাকায় S, Se, Te ও Po-র বেলায় জারণস্তর 2 থেকে 4 পর্যন্ত এমনকি 6 পর্যন্ত বৃদ্ধি পায়।

- অক্সিজেন পরিবারের সদস্যদের হাইড্রাইড ও হ্যালাইডগুলি আলোচিত হয়েছে। অক্সিজেনের একটি হাইড্রাইড যেমন, H_2O জীবনের জন্য অতি গুরুত্বপূর্ণ এবং এর ধর্মও অনন্য। অক্সিজেন কেবল ডাইহ্যালাইড গঠন করে। অন্যান্য সদস্যরা হ্যালোজেনের সঙ্গেও টেট্রা-ও হেক্সাহ্যালাইড গঠন করে।
- এই শ্রেণীর মৌলসমূহ অনেক অক্সাইড গঠন করে। ডাই ও ট্রাই অক্সাইডগুলি বেশি গুরুত্বপূর্ণ ও বিস্তারিতভাবে আলোচিত হয়েছে। সবগুলি মৌলের বেলায় অক্সিঅ্যাসিড জানা আছে। তবে সালফারের ক্ষেত্রে এই প্রকারের যৌগগুলি সংখ্যায় বেশি, গুরুত্বপূর্ণ এবং প্রয়োজনীয়। উদাহরণস্বরূপ শিল্পে সালফিউরিক অ্যাসিডের গুরুত্ব অপরিসীম।
- সালফারের কতকগুলি বিশেষ যৌগ যেমন, অক্সিহ্যালাইড, সালফামিক অ্যাসিড, সালফার নাইট্রাইড পলিমার ইত্যাদির কথাও এই পরিচ্ছেদে আলোচনা করা হয়েছে।

সর্বশেষ প্রশ্নাবলী ঃ

1. সাধারণ তাপমাত্রায় অক্সিজেন দ্বি-পরমাণুক কিন্তু সালফার বহু-পরমাণুক কেন?
2. জলের তুলনায় বরফের ঘনত্ব কম কেন?
3. অক্সিজেনের সঙ্গে হ্যালোজেন বিভিন্ন প্রকার যৌগ গঠন করে। ঐ যৌগুলিকে কি অক্সিজেনের হ্যালাইড বলা ঠিক? তোমার উত্তরের স্বপক্ষে যুক্তি দাও।
4. '30 আয়তন H_2O_2' বলতে কি বুঝায়? ঐ শক্তিকে নর্মালিটিতে প্রকাশ কর।
5. SO_2 একটি বায়ুদূষক। প্রাণী ও উদ্ভিদের উপর এর প্রভাব কেমন?
6. থায়োসালফেটে সালফার পরমাণুগুলি যে একই প্রকারের নয় তার প্রমাণ দাও।
7. ওজোনস্তর বলতে কি বুঝ? জীবজগৎ রক্ষার ক্ষেত্রে এর গুরুত্ব কি?
8. সালফামিক অ্যাসিড, সালফামাইড, ক্লোরাসালফনিক অ্যাসিড ও সালফুরিল ক্লোরাইডের সঙ্গে সালফুরিক অ্যাসিডের সম্পর্ক কিরূপ?
9. ব্যাখ্যা কর ঃ

   (a) অক্সিজেন সাধারণতঃ ধনাত্মক জারণস্তর প্রদর্শন করে না।

   (b) সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুতের সময় জলে সরাসরি SO_3 দ্রবীভূত করা হয় না।

   (c) 16 নং শ্রেণীর মৌলের বেলায় ফ্লুয়োরাইড ভিন্ন আর কোন ষড়হ্যালাইড গঠিত হয় না।

   (d) জেরক্স প্রক্রিয়ায় সেলেনিয়াম মৌলের ভূমিকা আছে।

উত্তরমালা / উত্তরসংকেত (বিশেষ প্রশ্নাবলী) ঃ

1. (a) $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 3d^{10} 4S^2 4p^6 4d^{10} 5S^2 5p^4$

(b) (i) O <<< S < Se < Te

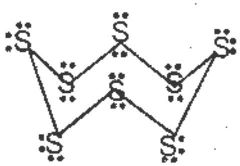
(ii) O <<< S < Se < Te

(iii) Te < Se < S << O

(iv) Te < S < Se <<< O

2. (a)

অণু / আয়ন	বিজোড় ইলেকট্রন সংখ্যা
O_2	2
O_2^+	1
O_2^-	1
O_2^{2-}	0

(b) 

3. (a) অক্সিজেনের অপরাধর্মিতা বেশি হওয়ায় H_2O-র O – H বন্ধন H_2S-র S – H বন্ধন অপেক্ষা অধিক শক্তিশালী। সুতরাং H_2S থেকে প্রোটন বের করা H_2O অপেক্ষা অনেক সহজ। সেইজন্য H_2S বেশি আম্লিক।

(b) $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4\ (\pi^*_{2p})^4$

4. (a) (i) S – H, (ii) Se – F

(b) (i) dSp^3 (ii) d^2Sp^3

5. (a)

যৌগ / আয়ন	SO_3	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$
সালফারের জারণস্তর	6	4	2

(b) H_2O_2

6. (a) সালফিউরিক অ্যাসিডে হাইড্রোজেন বন্ধন থাকায় অণুগুলি ঘন সন্নিবিষ্ট থাকে, সেজন্য এর স্ফুটনাঙ্ক ও সান্দ্রতা বেশি।

(b) H_2SO_4

7. (a) $(SN)_x$

(b) (i) $S_8 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2} [S_8]^{2+} [AsF_6]^-_2 + AsF_3$

(ii) $PbS + PbSO_4 \longrightarrow 2Pb + 2SO_2$

(iii) $3Se + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_2SeO_3 + 4NO$

মনে রাখার বিষয় ঃ

1. O_2 অণুতে অক্সিজেন-অক্সিজেন দ্বি-বন্ধের বন্ধন শক্তি অক্সিজেন-অক্সিজেন একক বন্ধনী অপেক্ষা তিনগুণ বেশী। সুতরাং অণুটি দ্বিপরমাণুক অবস্থায় থাকে। কিন্তু সালফার-সালফার একক বন্ধনীর বন্ধন শক্তি সালফার - সালফার দ্বি-বন্ধের বন্ধনী শক্তির দ্বিগুণ। সুতরাং সালফার - সালফার একক বন্ধনী সালফারের পলিমারিক গঠনকে শক্তিশালী করে।

2. বরফের গঠন প্রকোষ্ঠ ধরনের (Cage structure) কারণ এই জাতীয় গঠনে চতুস্তলক জলের অণু বর্তমান। দেখা যায় এরূপ গঠনে প্রচুর শূন্যস্থান আছে, যার ফলে বরফের ঘনত্ব জল অপেক্ষা কম।

3. বিভিন্ন হ্যালোজেনের মধ্যে কেবলমাত্র ফ্লুরিন অক্সিজেন অপেক্ষা অধিক অধাতব এবং অধিক অপরাধর্মিতাযুক্ত। সুতরাং অক্সিজেন ও ফ্লুরিনের যৌগকে ফ্লুয়োরাইড বলা হয়। যেহেতু অন্যান্য সমস্ত হ্যালোজেনের তুলনায় অক্সিজেন অধিক অধাতব এবং অধিক অপরাধর্মিতাসম্পন্ন, ক্লোরিন, ব্রোমিন ও আয়োডিনের যৌগকে অক্সাইড বলা হয়।

4. V আয়তন H_2O_2-র শক্তি হল V / 3.294%

অর্থাৎ 30 আয়তন H_2O_2-র শক্তি হল 30 / 3.294 = 9.12%

নর্মালিটিতে এই শক্তির মান হল 5.35 N.

5. SO_2 আমাদের শ্বাসনালির জলীয় পদার্থদ্বারা শোষিত হয়। SO_2 ও বস্তুকণাযুক্ত এরোসল ফুসফুসের ভিতর ঢুকে যক্ষ্মারোগ, ব্রঙ্কাইটিস ও অন্যান্য শ্বাসকষ্টজনিত ব্যাধির কারণ হয়। SO_2-র প্রভাবে গাছের পাতা হয় বিবর্ণ, গাছের বৃদ্ধিও ব্যাহত হয়।

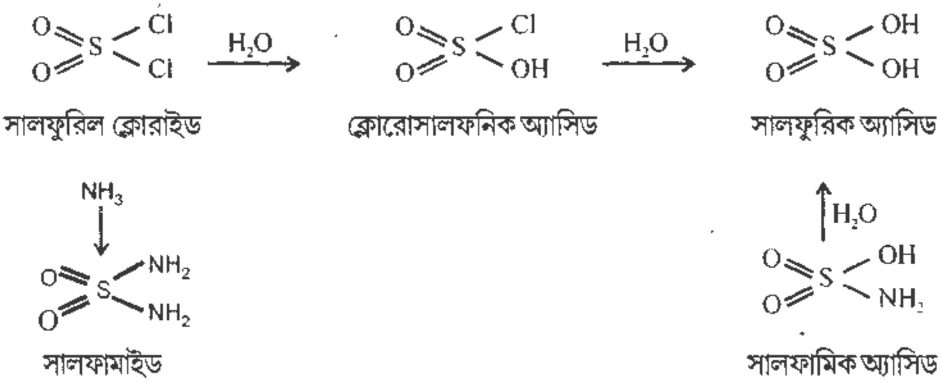
6. থায়োসালফেটের গঠন দ্রষ্টব্য। তেজস্ক্রিয় সালফার ব্যবহার করে সালফাইট লবণ থেকে যে থায়োসালফেট পাওয়া যায় তাকে আবার অ্যাসিড দ্বারা বিক্রিয়া করলে দেখা যায় মুক্ত সালফারেই তেজস্ক্রিয়তা বর্তমান।

$$SO_3^{2-} + S^* \rightleftharpoons SS^*O_3^{2-} ; \qquad SS^*O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + S^*$$

এইভাবে দেখানো যায় যে থায়োসালফেটের সালফার পরমাণু দুটি তুল্য নয়।

7. বায়ুমণ্ডলের ট্রপোস্ফিয়ারের ঠিক উপরে (নিরক্ষীয় অঞ্চলে 16 কিমি থেকে 50 কিমি পর্যন্ত) স্ট্রাটোস্ফিয়ারকে বলে ওজোনস্তর। এই স্তরের ওজোন গ্যাস সূর্যের অতিবেগুনী রশ্মি (259 – 320 ন্যানোমিটার) শোষণ করে ও ফিল্টারের কাজ করে। এর ফলে অতিবেগুনী মারাত্মক প্রভাব থেকে জীব ও উদ্ভিদজগৎ রক্ষা পায়।

8.



9. (a) অক্সিজেনের অপরাধর্মিতা উচ্চ। বস্তুতঃ ফ্লুরিনের পরেই এর অপরাধর্মিতার মান। সুতরাং মৌলটি সাধারণতঃ ধনাত্মক জারণস্তর প্রদর্শন করে না।

(b) SO_3 জলের সঙ্গে তীব্রভাবে বিক্রিয়া করে এবং ঘন সাদা কুয়াশার সৃষ্টি করে বলে H_2SO_4 প্রস্তুতের সময় একে সরাসরি জলে দ্রবীভূত করা হয় না।

(c) 16 নং শ্রেণীর মৌলসমূহের বেলায় ফ্লুয়োরাইড ভিন্ন আর কোন ষড়হ্যালাইড গঠিত হয় না। তার কারণ হল ফ্লুরিনের সর্বাপেক্ষা বেশি অপরাধর্মিতা থাকায় অন্যান্য মৌলকে সর্বোচ্চ জারণস্তরে জারিত করতে পারে।

(d) জেরক্স প্রক্রিয়ায় সেলেনিয়াম ব্যবহার করা হয়। এই প্রক্রিয়ায় আলোকগ্রাহী (photoacceptor) পদার্থ হিসেবে অনিয়তাকার সেলেনিয়াম, অ্যালুমিনিয়াম ধারকের উপর ফিল্মের আকারে বসানো থাকে। উচ্চ বিভব প্রয়োগ করে আলোকগ্রাহীকে সংবেদিত (sensitized) করা হয় এবং তারপর এর উপর মূল পদার্থের (যেমন বই, ছবি ইত্যাদি), প্রতিরূপ (image) ফেলা হয়। এইভাবে নিমেষে মূল পদার্থের অবিকল কপি পাওয়া যায়।

একক 2 ☐ 17 নং শ্রেণীর মৌলসমূহ

গঠন

2.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

2.2 মৌলসমূহ ও উহাদের মধ্যে তুলনামূলক আলোচনা

2.3 আন্তঃ হ্যালোজেন ও পলিহ্যালাইড যৌগের ধারণা

2.4 সাধারণ আলোচনা

2.4.1 ক্লোরিন — প্রস্তুতি, ধর্ম, হাইড্রাঅ্যাসিড

2.4.2 **Chlorine** প্রস্তুতি, বিশেষ ধর্ম, হাইড্রাঅ্যাসিড অক্সাইড ও অক্সিঅ্যাসিড সমুহের প্রস্তুতি ও বিশেষ ধর্ম, গঠন

2.4.3 বিশেষ যৌগ ঃ $KClO_3$, ব্লিচিং পাউডার, প্রস্তুতি ও ধর্ম

2.4.4 ব্রোমিন ঃ প্রস্তুতি, বিশেষ ধর্ম, হাইড্রাঅ্যাসিড, অক্সাইড ও অক্সিঅ্যাসিড সমুহের প্রস্তুতি ও বিশেষ ধর্ম

2.4.5 আয়োডিন ঃ প্রস্তুতি, (ক্যালিটি হইতে), হাইড্রাঅ্যাসিড, অক্সাইড, অক্সিঅ্যাসিড ও পারঅ্যাসিড

2.4.6 মিথ্যাহালোজেন সম্বন্ধীয় ধারণা

2.4.7 নিরীক্ষণ (**Detection**) ঃ Cl^-, I^-, একের উপস্থিতিতে অপরকে নিরীক্ষণ

2.4.8 কিছু পরিবর্তন

2.4.9 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

2.4.10 অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তকসমূহ

2.1 প্রস্তাবনা ঃ

17 শ্রেণীর মৌলগুলি যথাক্রমে ফ্লোরিন (F), ক্লোরিন (Cl), ব্রোমিন (Br), আয়োডিন (I) এবং At ইহারা হ্যালোজেন মৌল নামে পরিচিত (হ্যালো কথার অর্থ লবণ উৎপাদক) ব্যতিক্রম হিসাবে At এর নাম করা যায় ইহা একটি প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় মৌল — ইহা α কণা বিকিরণ করে।

হ্যালোজেন মৌলগুলির মধ্যে অনেক বিষয় উল্লেখযোগ্য সাদৃশ্য দেখা যায় তবে প্রথম ও শেষ মৌলের মধ্যে বিশেষ কতগুলি বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায়। যেহেতু ফ্লুরিনের ধর্মাবলী অন্যান্য মৌল হইতে প্রবল ইহাকে অতি (Super) হ্যালোজেন মৌল বলা হয়। যেহেতু মৌলগুলির অবস্থান শূণ্য শ্রেণীর ঠিক আগে, একটি (e) গ্রহনের সাহায্যে যোজ্যতা কক্ষের অষ্টক পূর্তি হয় এবং সক্রিয়তা বেশী হয়।

উদ্দেশ্য ঃ

এই এককটি পাঠ ও আলোচনা মাধ্যমে পর্যায় সারণীর 17 শ্রেণীর মৌলসমূহ ও তাদের যৌগের ধর্ম সম্বন্ধে আপনাদের সম্যক ধারণা হবে।

2.2 নিম্নে কতগুলি ধর্মের সংক্ষিপ্ত বিবরণ তালিকা দেওয়া হল ঃ

সাধারণ বিন্যাস ns^2np^5

	F	Cl	Br	I
পা. ক্রমা	9	17	35	53
পা. গু.	19	35.45	79.9	126.9
e বিন্যাস	$[He]2s^2sp^2$	$[Ne]3s^23p^5$	$[Ar]4s^24p^6$	$[Kr]5s^25p^5$
রঙ ও আকৃতি	সবুজাভ হলুদ গ্যাস	সবুজাভ হলুদ গ্যাস	বাদামী লাল	কঠিন
অপরাধর্মিতা (ev)	4	3	2.8	2.5
আয়নায়নবিন (ev)	17.42	13.01	11.84	10.44
গলনাঙ্ক	– 223	– 102	– 7.3	114
স্ফুটনাঙ্ক	– 187	– 34.6	58.78	183

ভৌত অবস্থা ঃ সব কয়টি হ্যালোজেন মৌল দ্বি-পরমাণুক পাঃক্রমা বৃদ্ধির সাথে ভৌত অবস্থার পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায়। গ্যাসীয় (F_2, Cl_2) হইতে তরল (Br_2) এবং কঠিন (I_2) এ পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায়।

অপরাধর্মিতা ঃ সকল হ্যালোজেন মৌলগুলিই উচ্চ অপরাধর্মী মৌল। ক্লোরিনের অপরাধর্মিতা সবচেয়ে বেশী I এর অপরাধর্মীতা ঐ শ্রেণীর মৌলগুলির মধ্যে সবচেয়ে কম।

F_2O যৌগকে ক্লোরিনের অক্সাইড না বলে অক্সিজেনের ক্লোরাইড বলা উচিত কারণ এক্ষেত্রে অক্সিজেনের জারণ স্তর +2 অপরদিকে ICl যৌগে I জারনস্তর +1

জারণস্তর ঃ হ্যালোজেন মৌলগুলির সর্বপ্রধান জারণস্তর – 1 তবে ক্লোরিন ছাড়া সকল মৌলগুলিই ধণাত্মক জারণস্তর বিশিষ্ট যৌগগুলি গঠন করতে পারে। নিম্নের তালিকায় জারন স্তর দেখানো হল

F	– 1
Cl	– 1, +1 (HOCl), +3 ($HClO_2$) +5($HClO_3$) +7 ($HClO_4$)
Br	– 1, +1, +3, +4, +5, +6
I	– 1, +1, +3, +5, +7 (IF_7)

এখানে উল্লেখ করা যায় +3 হইতে +7 জারণ স্তরে যৌগ গঠন করবার জন্য হ্যালোজেন মৌলগুলি ওদের বাইরের d কক্ষকগুলি ব্যবহার করে। ক্লোরিনের কোন d কক্ষক না থাকার দরুণ ধণাত্মক জারণস্তর সম্ভব নয়।

ক্ষারকীয় ধর্ম

অ্যামাইন ব্যতীত হ্যালোজেন মৌলগুলির ক্ষারকীয়তা F $\rightarrow$ I দিকে বৃদ্ধি পায়, I -এর ক্ষারকীয় ধর্ম সবচেয়ে বেশী, যথা ICl, I_2SO_4. $[I(PYr)_2]NO_3$

ICl গলিত অবস্থায় তড়িৎ পরিবহন করে যা I^+ এর প্রমাণ করে

$$2ICl \rightarrow I^+ + ICl_2^{(-)}$$

$$2I^+ + 2e \rightarrow I_2$$

$$2ICl_2^- - 2e \rightarrow I_2 + 2Cl_2$$

2.3 আন্তঃ হ্যালোজেন ও পলিহ্যালাইড যৌগের ধারণা

রাসায়নিক সক্রিয়তা

ধাতুর সঙ্গে বিক্রিয়া

হ্যালোজেন মৌলগুলি ধাতুর সঙ্গে বিক্রিয়া করে তিন ধরনের হ্যালাইড যৌগ গঠন করতে সক্ষম (i) আয়নীয় (KCl), (ii) সমযোজী (LiCl), (iii) জটিল হ্যালাইড

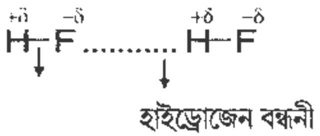
হাইড্রোজেনের সঙ্গে বিক্রিয়া (Hydra acid)

গঠন তাপের মান থেকে দেখা যায় — হ্যালোজেন মৌলগুলির হাইড্রোজেন আসক্তি F_2 থেকে I_2 এর দিকে দ্রুত হ্রাস পায়।

HF	HCl	HBr	HI
38.5	22	8.0	– 6.0

হাইড্রাঅ্যাসিড গুলির মধ্যে HF সুস্থিত যৌগ, HI সবচেয়ে কম সুস্থিত, Fluorine এর সঙ্গে H_2 অন্ধকারে বিক্রিয়া করে, Cl_2 তীক্ষ্ণ সূর্যালোকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়া করে। প্লাটিনাম অনুঘটকের উপস্থিতিতে উত্তপ্ত অবস্থায় H_2 এর সাথে যদিও বিক্রিয়া করে কিন্তু বিক্রিয়াটি উভমুখী $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$.

হাইড্রোসাইড গুলির মধ্যে কেবলমাত্র HF তরল, কারণ Hydrogen বন্ধনীর সাহায্যে এটি একটি সংগুনিত অনু (HF)n। জলীয় দ্রবণে বিয়োজনের প্রকৃতি ভিন্ন $2HF \rightleftharpoons H^+ + HF_2^-$,অম্লধর্মিতার বিচারে HF দুর্বলতর।



আম্লিকপ্রকৃতি HF $\xrightarrow{HCl\ HBr}$ HI বৃদ্ধি

Hydrogen HF $\longleftrightarrow$ HI

হাইড্রোঅ্যাসিডগুলির বিজারণ ক্ষমতা HF হইতে HI এর দিকে বৃদ্ধি পায়। HF জারক দ্রব্য দ্বারা আক্রান্ত হয় না HCl, $KMnO_4$ $K_2Cr_2O_7$ সহযোগে Cl_2 এ জারিত হয় (2KMnO + 16HCl $\longrightarrow$ 2KCl + $MnCl_2$+ Cl_2 + H_2O) গাঢ় H_2SO_4, HBr ও H9 থেকে Br_2 ও I_2 কে মুক্ত করে কিন্তু HCl থেকে পারে না। $2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$

বিজারণ ক্ষমতা ঃ HF $\longrightarrow$ HI

অক্সাইড ঃ যদিও হ্যালোজেন মৌলগুলি সরাসরি অক্সিজেনের সাথে বিক্রিয়া করে না তথাপি কিছু অক্সাইডের কথা জানা আছে। F_2O যৌগটি বেশ স্থায়ী কিন্তু ক্লোরিনের অক্সাইডগুলি সাধারণ অবস্থায় অস্থায়ী এবং উচ্চতর অক্সাইডগুলি বিস্ফোরক পদার্থ। ব্রেমিনের অক্সাইডগুলির স্থায়িত্ব কম। আয়োডিনের অক্সাইডগুলির স্থায়িত্ব বেশ ভাল। F_2O জলে দ্রবীভূত হয় কিন্তু জলীয় দ্রবণটি প্রশম থাকে কিন্তু অন্যান্য অক্সাইডের জলীয় দ্রবণ আম্লিক সুতরাং কোন না কোন অ্যাসিডের নিয়ন্ত্রক।

অক্সি অ্যাসিড ঃ যেহেতু Fluorin এর অপরাধর্মিতা অক্সিজেন অপেক্ষা বেশি কোনো অক্সিঅ্যাসিড গঠন করে না। অক্সিঅ্যাসিড যৌগ হ্যালোজেন মৌলগুলি ধনাত্মক জারণস্তরে বর্তমানে থাকে

(+1)	(+3)	(+5)	(+7)
HOCl	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
HOBr	$HOBr_2$	$HOBr_3$	2
HOI	HOI_2	HOI_3	HOI_4

বিয়োজন ও তীব্রতা অনুসারে Cl_2 এর অক্সি অ্যাসিডগুলিকে সাজালে নিম্নলিখিত ধারাবাহিকতা লক্ষ্য করা যায়।

$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HOCl$$

ব্যাখ্যা ঃ অক্সিজেনের অপরাধর্মিতা Cl_2 অপেক্ষা বেশি হওয়ায় X - O বন্ধনের ইলেকট্রন জোড়টি অক্সিজেনের দিকে বেশ কিছুটা সরে থাকে। তার ফলে X এর উপর অল্প পরিমাণে ধনাত্মক আধান সঞ্চিত হয় এবং এইভাবে অক্সিজেনের সঙ্গে যুক্ত হ্যালোজেন পরমাণু X এর কার্যকরী অপরাধর্মিতা মৌল অবস্থায় ওটির অপরাধর্মিতা অপেক্ষা বৃদ্ধি পায়। এই কারণে $\overset{-}{O}-\overset{+}{X}-O-H$ জাতীয় যৌগের মধ্যে হ্যালোজেন পরমাণু X, O-H বন্ধনের ইলেকট্রণ জোড়টিকে নিজের দিকে আকর্ষন করে ($\overset{-\delta}{O}-\overset{+\delta}{X} \leftarrow O \leftarrow H$) এইজন্য এই জাতীয় যৌগ হইতে H+ সহজেই বিয়োজিত হয়। এবং যৌগটির আম্লিক পদ্ধতি প্রকাশ পায় এই জাতীয় অক্সিঅ্যাসিড গুলির মধ্যে কেন্দ্রীয় হ্যালোজেন পরমানুটির সঙ্গে আবদ্ধ অক্সিজেনের সংখ্যা যত বৃদ্ধি পাবে X এর কার্যকরী অপরাধর্মিতা ততই বর্ধিত হবে। এর ফলে ওই অ্যাসিড অণু থেকে H+ বিয়োজন সহজতর হবে এবং অ্যাসিডের তীব্রতাও বৃদ্ধি পাবে।

অক্সিঅ্যাসিডগুলির মধ্যে কেবলমাত্র $HClO_4$, HIO_4 বিশুদ্ধ ও মুক্ত অবস্থায় পাওয়া যায়। হ্যালোজেন মৌলগুলির অন্যান্য অক্সি অ্যাসিড সমূহ্ জলীয় দ্রবণে পাওয়া যায়। বিভিন্ন হ্যালেজেনের সম আণবিক সংকেতের অক্সিঅ্যাসিডগুলি তুলনা করলে দেখায় HOCl > HOBr > HOI

(আম্লধিকতা অনুসারে) $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$

5.2.3 আন্তঃ : হ্যালোজেন যৌগ সমূহ ঃ হ্যালেজেন যৌগগুলি পরস্পরের সঙ্গে বিক্রিয়া করে আন্তঃ হ্যালোজেন যৌগ গঠন করে

AX	AX_3	AX_5	AX_7
ClF	ClF_3	BrF_5	
BrF		IF_5	IF_7
BrCl			
ICl			
IBr			

প্রস্তুতি ঃ

$$Cl_2 + F_2 \text{ (সমপরিমাণ)} \xrightarrow{200^0C} ClF$$

$$Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{300^0C} ClF3$$

$$I_2 + Cl_2 \text{ (liquid) (equivallant)} \longrightarrow ICl$$

$$Br + F_2 \text{ (diluted with } N_2) \longrightarrow BrF_3$$

এই যৌগগুলির একটি অনুতে দুটি ভিন্ন হ্যালেজেন বেশি থাকে না। বন্ধনের প্রকৃতি সমযোজী।

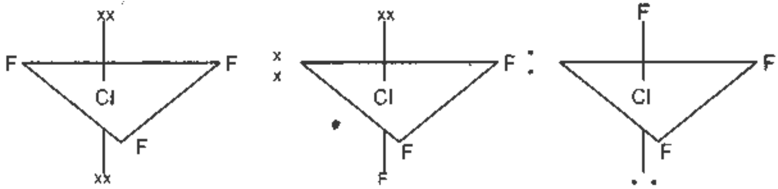
আর্দ্রবিশ্লেষনের ফলে হ্যালাইড ও অক্সিহ্যালাইড যৌগ গঠন করে।

$$ICl \xrightarrow{H_2O} Cl^- + OI^-$$

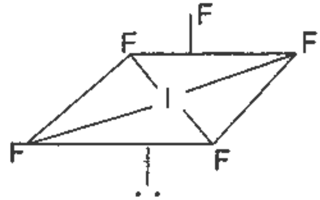
ICl- Wij's বিকারক হিসাবে পরিচিত

তেল বা চর্বিতে অসংপৃক্ততা নির্ণয়ে ICl ব্যবহার হয়।

ClF_3	Sp^3d সংকরায়নের ফলে গঠিত হয়।
BrF_5	Sp^3d^2 সংকরায়নের ফলে গঠিত হয়।
IF_7	Sp^3d^3 সংকরায়নের ফলে গঠিত হয়।



BrF_5
Octahedral



চিত্র ঃ 15

পলিহ্যালাইড ঃ F^- ব্যতিত অন্য হ্যালাইড সমূহ একক হ্যালোজেন অনুর সঙ্গে যুক্ত হয়ে পলিহ্যালাইড জাতীয় যৌগ গঠন করে। I_2 জলে স্বল্প দ্রাব্য কিন্তু KI এর উপস্থিতিতে দ্রাব্যতা পলিহ্যালাইড গঠনের দরুণ বৃদ্ধি পায়। $I_2 + I^{(-)} \longrightarrow I_3^{(-)}$ (F এর d কক্ষ অবর্তমান পলিহ্যালাইড যৌগ গঠন করতে পারে না)। দুই বা তিনটি হ্যালোজেনের সম্বন্বয়ে পলিহ্যালাইড জাতীয় যৌগ গঠিত হয়।

$K[ICl_4]$ $\quad\quad$ $K[ICl_2]$

$KCl + ICl \longrightarrow K[ICl_2]$

$KCl + ICl_2 \longrightarrow K[ICl_4]$

2.4 সাধারণ আলোচনা ঃ-

ফ্লুওরিন

প্রাপ্তি ঃ- যুক্ত অবস্থায় পাওয়া যায় না যৌগ রূপে CaF_2 (Fluorosper) ক্রায়োলাইট (Na_3AlF_6) খনিজ পদার্থের মধ্যে পাওয়া যায়।

প্রস্তুতি ঃ- গলিত KHF_2 দ্রবণে গ্রাফাইট তড়িৎদ্বারের সাহায্যে বিশ্লেষিত করেই প্রস্তুত করা হয়।

$KHF_2 \longrightarrow KF + HF$

$HF \longrightarrow H^+ + F^-$

$2F^- - 2e \longrightarrow F_2 \quad\quad 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

ধর্ম ঃ — ধাতুর সহিত বিক্রিয়া এটি সাধারনতঃ সকল ধাতুর সঙ্গে বিক্রিয়া করে ফ্লোরাইড যৌগ গঠন করে ফ্যাজানের সূত্রানুসারে সমস্ত ধাতুর ফ্লোরাইডগুলি আয়নিয় প্রকৃতির। N_2, O_2 ব্যতীত সকল অধিকতর মৌলগুলির সঙ্গে বিক্রিয়া করে-

$$C + 2F_2 \longrightarrow CF_4$$

জলের সহিত বিক্রিয়া ঃ — F_2 জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় অন্যান্য মৌলির মত হাইড্রোজেন ফ্লোরাইড উৎপন্ন করে এক্ষেত্রে অক্সিজেন শুধুমাত্র উৎপন্ন হয় না ওজোন উৎপন্ন হয়।

$$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2F_2 + O_2$$

$$3F_2 + 3H_2O \longrightarrow 3H_2F_2 + O_3$$

□ারের সহিত বিক্রিয়া - লঘু ক্ষারের সঙ্গে F_2 বিক্রিয়া করে F_2O যৌগ উৎপন্ন করে তীব্র ক্ষারের সঙ্গে F_2 বিক্রিয়া করে O_2 উৎপন্ন করে।

$$2NaOH + F_2 = F_2O + 2NaF + H_2O$$

$$2NaOH + 2F_2 = 2H_2O + 4NaF + O_2$$

যৌগ সমূহ ঃ

HF প্রস্তুতি — $CaF_2 + H_2SO_4 \text{ (Con.)} \xrightarrow{\text{উত্তাপ}} CaSO_4 + 2HF$

অনার্দ্র HF : KHF_2 কে পাতন করলে অনার্দ্র HF পাওয়া যায়।

ধর্ম - এর জলীয় দ্রবণ বিষাক্ত। কাচের সঙ্গে বিক্রিয়া করে —

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_20$$

$$SiF_4 + 2HF = H2SiF_6$$

এটি বোরিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে HBF_4 উৎপন্ন করে

$$B(OH)_3 + 4HF \rightleftharpoons HBF_4 + 3H_2O$$

ব্যবহার ঃ কাঁচে দাগ কাটতে ব্যবহৃত হয়

সনাক্তকরণ ঃ গাঢ় H_2SO_4 বালির সঙ্গে মিশিয়ে তীব্রভাবে উত্তপ্ত করা হয়। একটি কাচদন্ডে জলের বিন্দু নিয়ে যদি পরীক্ষা নলের উপরে ধরা যায় তবে সেটি ঘোলাটে হয়ে যায়।

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiF_4 + 4H_2O = H_2SiF_6 + Si(OH)_4$$

2.4.2 **Chlorine :**

প্রাপ্তি — Fluorine এর মত মুক্ত অবস্থায় পাওয়া যায় না তবে NaCl রূপে ভুত্বকে ও সাধারণ লবণ হিসাবে সমুদ্রের জলে পাওয়া যায়।

প্রস্তুতি — NaCl, MnO_2 চূর্ণ ও ঘন H_2SO_4 একত্রে গরম করলে ক্লোরিন উৎপন্ন হয়।

$4NaCl + MnO_2 + 4H_2SO_4 = 4NaHSO_4 + MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$

স্বাভাবিক তাপমাত্রায় $KMnO_4$ ব্লিচিং পাউডার সঙ্গে HCl বিক্রিয়া করে Cl_2 প্রস্তুত করে।

$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$

$Ca(OCl)Cl + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$

ধর্ম — ক্লোরিন একটি সবুজাভ হলুদ বর্ণের শ্বাসরোধকারী বিষাক্ত গ্যাস। ইহা জলের সঙ্গে বিক্রিয়া করে জায়মান অক্সিজেন উৎপন্ন করে যা বিরঞ্জনের সহায়ক।

$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + [O]$

ক্ষারের সঙ্গে উত্তপ্ত ও ঠান্ডা অবস্থায় বিক্রিয়া করে

$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O$ (ঠান্ডা)

$3Cl_2 + 6NaOH = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$ (উত্তপ্ত)

অ্যামোনিয়ার সঙ্গে বিক্রিয়া করে ঃ —

$3Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + N_2$ (অতিরিক্ত Chlorine)

$3Cl_2 + NH_3 = NCl_3 + 3HCl$

জারন ধর্ম — ইহা Stanous ও ফেরাস Chlorideকে জারিত করে

$SnCl_2 + Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$

$2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

যুত যৌগ গঠন করে — $SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$

HCl ঃ হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড (মিউরিয়াটিক অ্যাসিড)

প্রস্তুতি — NaCl ও গাঢ় H_2SO_4 উত্তপ্ত করে প্রস্তুত করা হয়।

$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$ (200°C)

$NaHSO_4 + NaCl = Na2SO_4 + HCl$ (500°C)

ধর্ম — তড়িৎ রাসায়নিক শ্রেণীতে হাইড্রোজেনের উপারে অবস্থিত সকল ধাতুই Hydrogen মুক্ত করে।

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

হাইড্রোজেনের নীচে অবস্থিত কপার ও সিলভার বাতাসের অক্সিজেনের উপস্থিতিতে বিক্রিয়া করে।

$$2Cl + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

$$4As + 4HCl + O_2 = 4AsCl + 2H_2O$$

অক্সিঅ্যাসিড সমূহ -

ক্লোরিনের চারটি অক্সিঅ্যাসিড জানা আছে

HOCl হাইপো ক্লোরাস অ্যাসিড

$HClO_2$ (ক্লোরাস অ্যাসিড)

$HClO_3$ (ক্লেরিক অ্যাসিড)

$HClO_4$ (পারক্লোরিক অ্যাসিড)

HOCl

প্রস্তুতি — সদ্য অধঃক্ষিপ্ত HgO কে প্রথমে ক্লোরিন জলের সঙ্গে ঝাঁকিয়ে ও পরে ফিলটার করে পরিস্রুতটি পাতিত করলে HOClপাওয়া যাবে।

$$2HgO + 2Cl_2 \longrightarrow HgO, HgCl_2 + Cl_2O$$

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2HOCl$$

জলে প্রলম্বিত ব্লিচিং পাউডারের মধ্যে কার্বন ডাই অক্সাইড যোগ করলে HOCl উৎপন্ন হয়।

$$2Ca(OCl)Cl + H_2O + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3 + 2HOCl$$

ধর্ম ঃ এটা একটি তীব্র বিরঞ্জক পদার্থ। HOCl বিয়োজিত হয়ে জায়মান Oxygen উৎপন্ন করে।

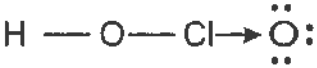
গঠন ঃ

$HClO_2$

প্রস্তুতি — বেরিয়াম ক্লোরাইটের সঙ্গে লঘু H_2SO_4 এর বিক্রয়ায় $HClO_2$ প্রস্তুত করা হয়।

$$Ba(ClO_2) + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + HClO_2$$

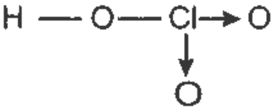
[বেরিয়াম ক্লোরাইট প্রস্তুতি - $BaO_2 + 2ClO_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2$]

গঠন ঃ 

$HClO_3$

প্রস্তুতি ঃ বেরিয়াম ক্লোরেটের সঙ্গে লঘু H_2SO_4 এর বিক্রিয়ায় প্রস্তুত করা হয়।

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3$$

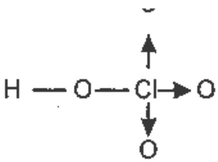
গঠন ঃ 

$HClO_4$

প্রস্তুতিঃ- (10-20)mm বায়ু চাপে $KClO_4$ কে ঘন H_2SO_4 সহ পাতিত করলে $HClO_4$ পাওয়া যায়

$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

ধর্ম ঃ এটি সবচেয়ে শক্তিশালী অ্যাসিড ও জারক পদার্থ। কাঠের সংস্পর্শে আসলে আগুন ধরে যায়।

গঠন ঃ 

অক্সাইড ঃ ক্লোরিনের চারটি অক্সাইড

i) ক্লোরিন মনোঅক্সাইড Cl_2O

ii) ক্লোরিন ডাই অক্সাইড ClO_2

iii) ক্লোরিন হেক্সা অক্সাইড Cl_2O_6

iv) ক্লোরিন হেপ্টো অক্সাইড Cl_2O_7

ClO_2

প্রস্তুতি ঃ $300^{\circ}C$ উষ্ণতায় সদ্য প্রস্তুত HgO এর উপর দিয়ে Cl_2 গ্যাস চালনা করলে Cl_2O উৎপন্ন হয়।

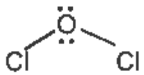
$$2Cl_2 + 2HgO \longrightarrow HgO, HgCl_2 + Cl_2O$$

ধর্ম ঃ জলে দ্রবীভুত হয়ে –HOCl উৎপন্ন করে

HOCl এর নিরূদক

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow HOCl$$

গঠন



ClO_2 ঃ

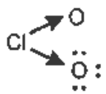
প্রস্তুতি ঃ 90^0C উষ্ণতায় উত্তপ্ত $AgClO_3$ এর উপর শুষ্ক Cl_2 গ্যাস চালনা করলে ClO_2 পাওয়া যায়।

$$2AgClO_3 + Cl_2 = 2AgCl + 2ClO_2 + O_2$$

ধর্ম ঃ জলীয় দ্রবণ প্রশম কিন্তু ক্ষারের সঙ্গে বিক্রিয়া করে ক্লোরাইট ও ক্লোরেট উৎপন্ন করে

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

গঠন



Cl_2O_6

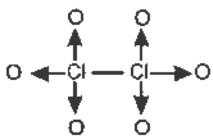
প্রস্তুতি ঃ 0^0 উষ্ণতায় ClO_2 এর সহিত ওজোন মিশ্রিত অক্সিজেনের বিক্রিয়ায় Cl_2O_6 উৎপন্ন হয়।

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2$$

ধর্ম ঃ মৃদু অ্যাসিড ধর্মী অক্সাইড। ক্ষারের সঙ্গে বিক্রিয়া করে ক্লোরেট ও পার ক্লোরেট উৎপন্ন করে।

$$Cl_2O_6 + 2KOH = KClO_3 + KClO_4 + H_2O$$

গঠন ঃ

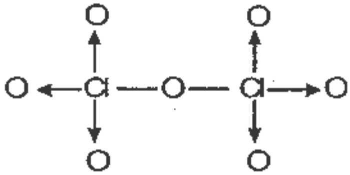


Cl_2O_7

প্রস্তুতি ঃ — 10^0C উষ্ণতায় P_2O_5 এর উপস্থিতিতে $HClO_4$, Cl_2O_7 উৎপন্ন করে।

$$2HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

ধর্ম ঃ ইহা শক্তিশালী জারক পদার্থ ।

গঠন ঃ 

2.4.3 বিশেষ যৌগ ঃ $KClO_3$ (পটাশিয়াম ক্লোরেট)

প্রস্তুতি ঃ উত্তপ্ত ও গাঢ় কষ্টিক পটাশ দ্রবণের মধ্য দিয়া Cl_2 গ্যাস চালনা করিলে যে দ্রবণ পাওয়া যায় তাকে ঠান্ডা করলে $KClO_3$ এর কেলাস পাওয়া যায়।

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 2H_2O$$

বানিজ্যিক ভাবে কলিচুনের গাঢ় জলীয় দ্রবণে উত্তপ্ত অবস্থায় KCl যুক্ত করে $KClO_3$ প্রস্তুত করা হয় (ঠান্ডা অবস্থায়)

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2$$

ব্যবহার ঃ এটি দেশলাই ও আতসবাজী প্রস্তুতি তে ব্যবহৃত হয়। Ca(OCl)Cl - ব্লিচিং পাউডার

কলিচুনের সহিত Cl_2 গ্যাসের বিক্রিয়ায় ব্লিচিং পাউডার উৎপন্ন হয়।

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O$$

ধর্ম ঃ এটি শুদ্ধ অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে Cl_2 উৎপন্ন করে।

$$Ca(OCl)Cl + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2$$

এইভাবে উৎপন্ন মুক্ত Chlorine কে সমর্থ ক্লোরিন (available) Chlorine বলে।

Bromine

প্রাপ্তি ঃ প্রকৃতিতে প্রধানত ক্ষারীয় ধাতুর লবণ হিসাবে পাওয়া যায়।

প্রস্তুতি ঃ ক্লোরিন প্রস্তুতির মত KBr, MnO_2 চূন ও ঘন H_2SO_4 একত্রে গরম করলে ব্রোমিন উৎপন্ন হয়।

$$2KBr + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2KHSO_4 + MnSO_4 + Br_2 \uparrow + 2H_2O$$

ধর্ম ঃ এর ধর্ম Cl_2 এর মত বলে পৃথকভাবে আলোচনা করা হল না।

ব্যবহার - রসায়নাগারে জৈবযৌগে ব্রোমিন যুক্ত করবার জন্য ব্যবহৃত হয়। Tear gas ও পেট্রোলের মধ্যে অ্যান্টি যৌগ হিসাবে ইথাইল ড্রাইব্রোমাইড ব্যবহৃত হয়।

HBr (হাইড্রোজেন ব্রোমাইড)

প্রস্তুতি ঃ যেহেতু ঘন H_2SO_4 , HBr কে Br_2-এ পরিণত করে তাই HCl প্রস্তুতির মত KBr ও ঘন H_2SO_4 সহযোগে HBr প্রস্তুত করা সম্ভব নয়।

লাল ফসফরাস ও জলের মিশ্রণে ফোঁটা Br_2 যুক্ত করলে নিম্নলিখিত বিক্রিয়া অনুযায়ী HBr পাওয়া যায়

$$2P + 3Br_2 = 2PBr_3$$

$$PBr_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_3$$

অক্সাইড - ব্রোমিনের তিনটি অক্সাইড Br_2O, BrO_2 এর BrO_3

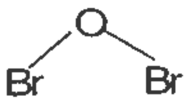
Br_2O (ব্রোমিন মনোক্সাইড)

প্রস্তুতি ঃ 50^0- 60^0C উত্তপ্ত HgO উপর দিয়া Br_2 বাষ্প পাঠালে Br_2O পাওয়া যায়

$$HgO + Br_2 \rightleftharpoons HgBr_2 + Br_2O$$

ধর্ম - এটি অস্থায়ী যৌগ, বিয়োজিত হয়ে Br_2 ও O_2 উৎপন্ন করে।

গঠন ঃ-

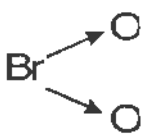


BrO_2 (ব্রোমিন ডাই অক্সাইড)

প্রস্তুতি - একটি কাঁচের নলে Br_2O_2 এর মিশ্রন রেখে বাষ্প অবস্থায় তড়িৎ মোক্ষ করলে BrO_2 পাওয়া যায়।

ধর্ম - অস্থায়ী যৌগ বিয়োজিত হয়ে Br_2 ও O_2 পরিণত হয়।

গঠন ঃ



BrO_3

প্রস্তুতি ঃ 0^0C ব্রোমিনের সঙ্গে অতিরিক্ত Ozone এর বিক্রিয়ায় BrO_3 পাওয়া যায়।

অক্সিঅ্যাসিড ঃ-

HOBr (হাইপোব্রোমাস অ্যাসিড)

প্রস্তুতি ঃ- HOCl প্রস্তুতির মত

ধর্ম - এটি একটি অস্থায়ী এবং মৃদু অ্যাসিড

গঠন ঃ H – O – Br

$HBrO_3$

প্রস্তুতি ঃ- সিলভার ব্রোমেটের সঙ্গে Br_2 জলের বিক্রিয়ায় $HBrO_3$ প্রস্তুত করা হয়।

$$5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O = 6HBrO_3 + 5AgBr$$

ধর্ম - তীব্র অ্যাসিড এবং শক্তিশালী জারকপদার্থ।

$$2HBrO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = Br_2 + 5H_2SO_4$$

2.4.5 আয়োডিন

প্রস্তুতি ঃ- পরীক্ষাগারে Cl_2 ও Br_2 প্রস্তুতির মত I_2, MnO_3 ও KI ও ঘন H_2SO_4 সহযোগে প্রস্তুত করা হয়।

ক্যালিচি থেকে আয়োডিনের প্রস্তুতি

চিলি সল্টপিটার কোলাসিত করলে অল্প দ্রবণীয় NaO_3 এর কেলাস অধক্ষিপ্ত হয়, এবং সল্ট পিটারে উপস্থিত $NaIO_3$ মাতৃদ্রবণের মধ্যে দ্রবীভূত অবস্থায় থাকে।

$NaNO_3$ এর কেলাসগুলি পরিস্রাবণ করে সরিয়ে নেওয়ার পরে পরিস্রুত দ্রবণে $NaHSO_3$ যোগ করলে $NaIO_3$ বিজারিত হয়ে আয়োডিনে পরিণত হয়।

$$6NaIO_3 + 15NaHSO_3 = 3I_2 + 3H_2O + 9NaHSO_4 + 6Na_2SO_4$$

HI (হাইড্রোজেন আয়োডাইড)

প্রস্তুতি ঃ- এটির প্রস্তুতি HBr এর মত তাই আলোচনা করা হল না।

ধর্ম - জলীয় দ্রবণে এটি HCl এবং HBr অপেক্ষা মৃদু অ্যাসিড। কিন্তু গ্যাসীয় অবস্থায় আম্লিক প্রকৃতি HCl এবং HBr অপেক্ষা বেশী ইহা একটি তীব্র বিজারক দ্রব্য।

$$4HI + O_2 \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

$$CuSO_4 + 4HI \longrightarrow Cu_2I_2 + I_2 + 2H_2SO_4$$

আয়োডিনের অক্সাইড সমূহ ঃ আয়োডিনের তিনটি অক্সাইড I_2O_4, I_2O_5 & I_4O_9

I_2O_4 আয়োডিন টেট্রাক্সাইড

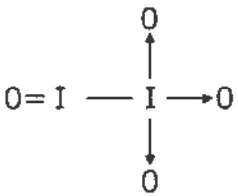
প্রস্তুতি : আয়োডিক অ্যাসিডকে ঘন H_2SO_4 সহ গরম করে I_2O_4 পাওয়া যায়।

ধর্ম : I_2O_4 ক্ষারে দ্রবীভূত হয়ে I_2 , KIO_3 উৎপন্ন করে।

$$3I_2O_4 + 6KOH \longrightarrow KI + 5KIO_3 + 3H_2O$$

130^0 তাপমাত্রায় বিয়োজিত হয়।

$$5I_2O_4 = 4I_2O_5 + I_2$$

গঠন : 

I_2O_5 (আয়োডিন পেন্টা অক্সাইড)

200^0 তাপমাত্রায় HIO_3 কে উত্তপ্ত করলে I_2O_5 পাওয়া যায়।

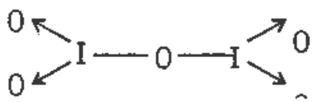
$$2HIO_3 \longrightarrow I_2O_5 + H_2O$$

ধর্ম : যেহেতু HIO_3 উৎপন্ন করে।

HIO_3 এর নিরূদক I_2O_5

ইহা একটি জারকদ্রব্য।

$$5H_2S + I_2O_5 \longrightarrow 5S + I_2 + 5H_2O$$

গঠন : 

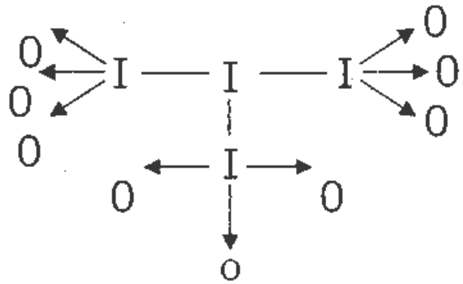
I_4O_9

প্রস্তুতি :- 40^0C তাপমাত্রায় ও ওজোন মিশ্রিত অক্সিজেনের সহিত আয়োডিনের বিক্রিয়া I_4O_9 উৎপন্ন হয়।

ধর্ম : ইহা 75^0 তাপমাত্রায় বিয়োজিত হয়।

$$4I_4O_9 \longrightarrow 6I_2O_5 + 2I_2 + 3O_2$$

গঠন ঃ



আয়োডিনের অক্সি অ্যাসিড

আয়োডিনের তিনটি অ্যাসিড HOI, HIO_3 , এবং পার আয়োডিকঅ্যাসিড

HOI প্রস্তুতি ঃ-

সদ্য প্রস্তুত HgO এবং আয়োডিনের মিশ্রণকে জলের মধ্যে ঝাঁকিয়ে পরিস্রুত করলে অস্থায়ী যৌগ HOI এর লঘু জলীয় দ্রবণ পাওয়া যায়।

$$2I_2 + 2HgO + H_2O \longrightarrow HgO, HgI_2 + 2HOI$$

ধর্ম ঃ এটি মৃদু অ্যাসিড ও অস্থায়ী যৌগ সহজেই বিয়োজিত হয়।

$$5HOI \longrightarrow HIO_3 + 2I_2 + 2H_2O$$

গঠন ঃ H — O — I

আয়োডিক অ্যাসিড (HIO_3)

প্রস্তুতি ঃ আয়োডিন চূর্ণ ও ঘন HNO_3 এর বিক্রিয়ায় আয়োডিক অ্যাসিড পাওয়া যায়।

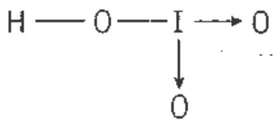
$$3I_2 + 10\ HNO_3 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

ধর্ম ঃ জারক অ্যাসিড

$$2HIO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = I_2 + 6H_2O + 5S$$

$$2HIO_3 + 5H_2S = I_2 + 6H_2O + 5S$$

গঠন ঃ



পার অ্যাসিড

তিনটি পার অ্যাসিড বর্তমান তবে এক্ষেত্রে পার অ্যাসিডে কোন পারমিক বন্ধন নেই।

H_5IO_6	$H_4I_2O_9$	HIO_4
(প্যারা পার আয়োডিক) অ্যাসিড	ডাইমেসো পার আয়োডিক অ্যাসিড	মেটা পার আয়োডিক অ্যাসিড

H_5IO_6 প্রস্তুতি :

I_2 ও $HClO_4$ এব মিশ্রণ উত্তপ্ত করলে H_5IO_6 পাওয়া যায়।

$$HClO_4 + I_2 + 4H_2O = 2H_5IO_6 + Cl_2$$

ধর্ম : 100^0C উষ্ণতায় উত্তপ্ত করলে নিম্নলিখিত পরিবর্তন ঘটে।

$$2H_5IO_6 \longrightarrow H_4I_2O_9 \longrightarrow 2HIO_4 \longrightarrow 2HIO_3 + O_2$$

$H_4I_2O_9$ প্রস্তুতি :

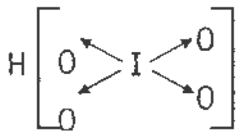
80^0C তাপমাত্রায় প্যারা পার আয়োডিক অ্যাসিড উত্তপ্ত করলে $H_4I_2O_9$ পাওয়া যায়।

$$2H_5IO_6 \longrightarrow H_4I_2O_9 + 3H_2O$$

HIO_4 প্রস্তুতি :

100^0C তাপমাত্রা বায়ু শূন্য অবস্থায় H_5IO_6 কে উত্তপ্ত করলে HIO_4 পাওয়া যায়।

গঠন :



2.4.6 পরিশেষে মিথ্যা হ্যালোজেন সম্বন্ধে আলোচনা করা হয়েছে।

কতকগুলি একযোজী অজৈব যৌগ হ্যালোজেন পরিবারের অন্তর্ভুক্ত না হয়েও হ্যালোজেনের মত আচরণ করে সেগুলিকে মিথ্যা হ্যালোজেন বলে যথা CN^-, $SCN^{(-)}$

CN^-	Cl^-
(i) $2CN^{(-)} - 2e \longrightarrow (CN)_2$ Cyanogen gas	$2Cl^- - 2e \longrightarrow 2Cl \longrightarrow Cl_2(S)$
(ii) $CN^{(-)} + Ag+ \longrightarrow AgCn$ জলে অদ্রাব্য	$Cl- + Ag+ \longrightarrow AgCl$ জলে অদ্রাব্য অতিরিক্ত NH_3 তে দ্রাব্য

2.4.7 Cl^- মুলকের সনাক্তকরণ

শুষ্ক লবণ নিয়ে ঘন H_2SO_4 সহ উত্তপ্ত করা হলে সহজাভ হলুদ বর্ণের গ্যাস নির্গত হয় যা স্টার্চ আয়োডাইড কাগজকে নীল বর্ণে পরিণত করে।

নমূনার জলীয় দ্রবণে বা Na_2CO_3 নির্যাসে লঘু HNO_3 মিশিয়ে $AgNO_3$ দ্রবণ মেশানো হয় - সাদা অধঃক্ষেপ, অতিরিক্ত NH_3 তে দ্রাব্য।

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

$$AgCl + NH_4OH \text{ (অতিরিক্ত) } \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]Cl$$

নিশ্চিত পরী□া

প্রদত্ত কঠিন পদার্থ $K_2Cr_2O_7$ চূর্ণ ওজনের হিসাবে 1:2 মিশিয়ে গাঢ় H_2SO_4 সহ উত্তপ্ত করা হল। নির্গত গাঢ় লাল বর্ণের গ্যাসকে NaOH দ্রবণে চালনা করা হল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও লেড অ্যাসিটেট মেশানোর পর যদি হলুদ বর্ণের অধঃক্ষেপ দেখা যায় তবে Cl^- নিশ্চিতভাবে প্রমাণিত।

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 6H_2SO_4 = 2\ CrO_2Cl_2 + 4NaHSO_4 + 2KHSO_4 + 3H_2O$$

$$Cr_2O_2Cl_2 + 4NaOH = Na_2CrO_4 + 2H_2O + 2NaCl$$

Br^- মুলকের সনাক্তকরণ

Cl^- এর মত গ্যাসের বর্ণ লালাভ বেগুনী রঙের।

$AgBr$, NH_4OH এ স্বল্প দ্রাব্য।

I^- মূলকে

Cl^- এর মত - গ্যাসের বর্ণ বেগুনী।

AgI, NH_4OH এ অদ্রাব্য।

Br^- ও I^- মিশ্রণে উপস্থিতি (জৈবযোগে) সনাক্তকরণ নমুনার জলীয় দ্রবণে লঘু HCl মিশিয়ে CCl_4 যোগ করলাম - দু ফোঁটা ক্লোরিন যোগ করার পর ঝাঁকালে যদি জৈব তরলের স্তর বেগুন বর্ণের হয় তবে I^- পুনরায় Cl_2 হল যোগ করার ঝাঁকালে যদি জৈব স্তরের বর্ণ বাদামী হয়ে তবে Br^-

F^- মুলকের সনাক্তকরণ

শুষ্ক পরীক্ষানলে লবণের সঙ্গে সামান্য সিলিকা ও ঘন H_2SO_4 সহ উত্তপ্ত করা হল। এক ফোঁটা জলের কিছু সহ কাঁচ দন্ডকে পরীক্ষা নলের মুখে ধরবার পর যদি জলের বিন্যাসটি ঘোলাটে হয়ে যায় তবে F^- বর্তমান

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

$3SiF_4 + 4H_2O = H_2SiF_6 + H_4 SiO_2$

2.4.8 কিছু পরিবর্তন ও উত্তরের সংকেত

1) Calcium Fluoride থেকে F_2

CaF_2 থেকে HF

HF থেকে F_2 (5.4.1 দেখুন)

NaCl থেকে Cl_2O

$NaCl \longrightarrow Cl_2$

$Cl_2 \longrightarrow Cl_2O$ (5.4.2 দেখুন)

$Br_2 \longrightarrow HBr$

$Br_2 \longrightarrow PBr_3$

$PBr_3 \longrightarrow HBr$ (5.4.4 দেখুন)

সমর্থ ক্লোরিন বলতে কি বোঝায়, উহার পরিমাপ কিভাবে জানা যায়।

$Ca(OCl)Cl \longrightarrow Cl_2$ (5.4.3 দেখুন)

2.4.9 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী (সংশ্লিষ্ট অংশ থেকে উত্তর দেখে নেবেন)

১) HF, HCl অপেক্ষা মৃদু অম্ল ব্যাখ্যা করুন।

২) ক্লোরিনের অক্সিঅ্যাসিডগুলিতে তীব্রতার ক্রম অবস্থায় সাজান — ব্যাখ্যা করুন।

৩) Wij's বিকারক কি - ব্যবহার উল্লেখ করুন।

৪) আয়োডাইড আয়ন Polyhalide যৌগ গঠন করে, F^- করে না ব্যাখ্যা করুন।

৫) ক্লোরিনের অ্যাসিডগুলির সংকেত ও জারন সংখ্যা লিখুন।

৬) $KClO_3$ যৌগ কিভাবে প্রস্তুত করা হয়। ইহার একটি ব্যবহার লিখুন।

৭) ক্যালিচি থেকে আয়েডিন কিভাবে পাওয়া যায়।

৮) I_2 কোন দ্রাব্যকে দ্রবীভূত হয় এবং কেন

2.4.10 প্রয়োজনীয় পুস্তক ঃ

১) পি. কে. দও ২) সত্যপ্রকাশ ও তুলি ৩) Lee ৪) Moeller ৫) অজৈব রসায়ন

একক 3 ❒ 18 নং শ্রেণীর মৌলসমূহ

গঠন

3.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য

3.2 অবস্থিতি, নিষ্কাষণ ও ব্যবহার

3.3 সাধারণ বৈশিষ্ট্যসমূহ

3.4 রাসায়নিক ধর্মাবলি

3.5 উদ্দীপিত অবস্থায় হ্যালাইড যৌগ গঠন

3.6 ক্ল্যাথরেট যৌগ

3.7 হ্যালাইড সমূহ

3.8 অক্সাইড ও আক্সিঅ্যাসিড সমূহ

3.9 সারাংশ

3.10 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

3.11 উত্তরমালা

3.12 অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তক সমূহ

3.1 প্রস্তাবনা

এর আগে আপনারা 16 শ্রেণীর মৌল সমূহের রসায়ন আলোচনাপড়েছেন। এখন আমরা আমাদের আলোচনা 18 শ্রেণীতে (O শ্রেণীতে) প্রসারিত করতে চলেছি। এই শ্রেণীতে He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn প্রভৃতি নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলি স্থান পেয়েছে। He ছাড়া এদের প্রত্যেক বাইরের কক্ষে 8 টি করে ইলেক্ট্রন বর্তমান তাই এরা প্রত্যেকেই নিষ্ক্রিয় এবং শূন্যযোজ্যতা বিশিষ্ট। তাই এদের নিষ্ক্রিয় গ্যাস বলা হয়। 18 শ্রেণীর মৌলগুলির একদিকে 17 শ্রেণীর তীব্র ইলেকট্রন নেগেটিভ অধাতু হ্যালোজেন এবং অন্যপাশে IA শ্রেণীর তীব্র ইলেক্টোপজিটিভ ক্ষার ধাতুগুলি বর্তমান। তাই 18 শ্রেণীকে 17 এবং I শ্রেণীর মধ্যে সেতু বলে ধরা যায়। এই শ্রেণীর মধ্যে কেবল মাত্র রেডন Rn তেজস্ক্রিয় মৌল।

উদ্দেশ্য

বর্তমান এককটি পড়ে আপনারা

18 শ্রেণীর মৌলসমূহের অবস্থিতি, নিষ্কাশন ও ব্যবহার জানতে পারবেন।

এই শ্রেণীর মৌলের নিষ্ক্রিয়তা সম্বন্ধে জানতে পারবেন।

মৌলগুলির হ্যালাইড, অক্সাইড ও অক্সাইড সমূহের ধর্ম ও গঠন ব্যাখ্যা করতে পারবেন।

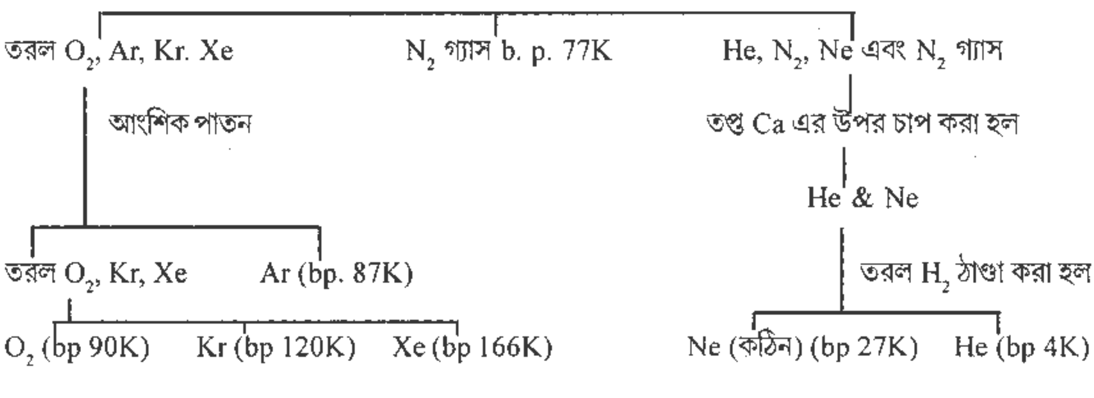
হিলিয়ামের রসায়নের বৈচিত্র্য ও অসাম্য জানতে ও ব্যাখ্যা করতে পারবেন।

3.2 অবস্থিতি নিষ্কাশন ও ব্যবহার

১৮৯৬ খ্রীষ্টাব্দে বৈজ্ঞানিক রামসে প্রস্তাব রাখেন যে পর্যায় সারণীতে হিলিয়াম ও আরগন নামে দুটি নতুন মৌল শূন্য শ্রেণীর মৌল হিসাবে অন্তর্ভুক্ত হোক। ওই শ্রেণীতে আরো তিনটি নিষ্ক্রিয় গ্যাসের উপস্থিতির কথাও উনি উল্লেখ করেন। পরবর্ত্তীকালে ১৮৯৮ খ্রীষ্টাব্দে রামসে এবং ট্রেভার্স সুসম্বদ্ধ পরীক্ষা নিরীক্ষার মাধ্যমে নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলিকে পৃথক করেন।

নিষ্ক্রিয় গ্যাসের বাণিজ্যিক প্রস্তুতিতে বাতাসকে তরলীভূত করে আংশিক পাতনের মাধ্যমে গ্যাসগুলি কে পৃথক করা হয়। প্রথমে বাতাসকে 150 বায়ুমন্ডল চাপে রাখা হয় এবং সেই বাতাসের মধ্যে কস্টিক সোডার দ্রবণ চালনা করা হয়। যাতে বাতাসের উপস্থিত কার্বন ডাই অক্সাইড সোডিয়াম কার্বোনেট হিসাবে দ্রবীভূত হয়। এরপর CO_2 মুক্ত বাতাসকে – 25°C পর্যন্ত ঠান্ডা করা হয় তরল অ্যামোনিয়ার মাধ্যমে। এর ফলে বাতাস থেকে জলীয় বাস্প দূরীভূত হয়। পরবর্তী পর্যায়ে বাতাসকে – 160°C পর্যন্ত ঠান্ডা করা হয় এবং আংশিক পাতনের মাধ্যমে নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলিকে আলাদা করা হয়। স্ফুটনাংক তারতম্য হেতু প্রতিটি নিষ্ক্রিয় গ্যাসকে আলাদা করা যায়। নিম্নিলিখিত টেবিলের সাহায্যে পৃথকীকরণ প্রক্রিয়াটি দেখানো হচ্ছে।

তরল বাতাসের আংশিক পতন



হিলিয়াম -সৌর বর্ণালীর পরীক্ষার মাধ্যমে আবিস্কৃত হয় এই গ্যাস। সৌরমন্ডলে হাইড্রোজেন পরমাণুর নিউক্লিয় সংযোজনে উৎপন্ন হয় এই গ্যাস।

ভারতের ট্রাভাংকোরের ফোরিয়াম আকরিক মোনাজাইট বালুতে পাওয়া যায় হিলিয়াম। গ্রাম প্রতি আকরিকে 1 মিলি হিলিয়াম পাওয়া যায়।

ব্যবহার ঃ

হিলিয়াম (Sun element) ঃ ভীষণ হালকা এবং সম্পূর্ণরূপে অদাহ্য বলে এই গ্যাস বিজ্ঞাপন বেলুনে ব্যবহার করা হয়। ন্যুনতম স্ফুটনাংক বলে ক্রোয়োস্কোপিতে সুপরিবাহী হিসেবে ব্যবহৃত হয়। পরিবাহী গ্যাস হিসাবে গ্যাস লিকুইড ক্রোমাফোটোগ্রাফিতেও এর ব্যবহার উল্লেখযোগ্য।

নিয়ন (neon) ঃ নিয়ন ও হিলিয়ামের মিশ্রণ লেসার বিম প্রস্তুতিতে ব্যবহৃত হয়। লাল-কমলা আলোযুক্ত গ্লোসাইনবোর্ডে নিয়ন গ্যাস ব্যবহৃত হয়।

আরগন (lazy) ঃ ফ্লোরেসেন্ট ল্যাম্প প্রস্তুতিতে ব্যবহৃত হয়। সংকর ধাতুর আর্ক ওয়েল্ডিং এ নিষ্ক্রিয় গ্যাসের বাতাবরন তৈরী করার জন্য আরগণের ব্যবহার উল্লেখযোগ্য।

ক্রিপটন (hidden) ঃ খনি শ্রমিকদের সেফটিল্যাম্পে ব্যবহৃত হয়। ক্রিপটন সবুজ আলো দেয়।

জেনন (Stranger) ঃ ইলেকট্রন ফ্লাশ টিউব ও হাইসিন ফোটোগ্রাফিতে জেননের ব্যবহার উল্লেখযোগ্য জেনন থেকে নীল আলো উৎপন্ন হয়।

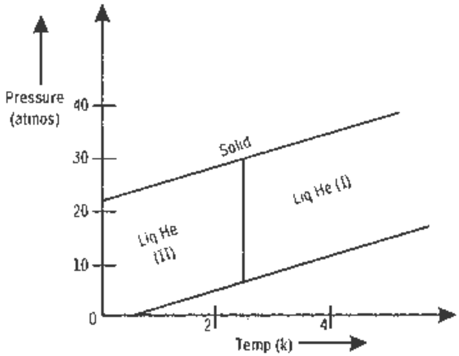
3.3 সাধারণ বৈশিষ্ট্য সমূহ ঃ

18 শ্রেণীর মৌলসমূহের সাধারণ কিছু বৈশিষ্ট্য নীচের সারণিতে দেওয়া হল।

ধর্ম	হিলিয়াম (He)	নিয়ন (Ne)	আৰ্গন (Ar)	ক্রিপটন (Kr)	জেনন (Xe)	রেডন (Rn)
১) পারমাণবিক ক্রমাংক	2	10	18	36	54	86
২) পারমাণবিক গুরুত্ব	4.0026	20.1790	39.9480	83.8000	131.3000	222
৩) যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্রন বিন্যাস	$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p$
৪) ভ্যান্ডারওয়াল ব্যাসার্ধ	140	154	192	200	218	--
৫) আয়নন শক্তি KJ/mol	2372	2080	1520	1351	1169	1037
৬) $\triangle H$ বাষ্প KJ/mol	0.09	1.80	6.30	9.70	13.70	18.00
৭) জলে দ্রাব্যতা cc/L 20^0c	8.6	10.5	34.0	59.0	108.0	230.0
৮) স্ফুটানাংক (K)	4.2	27.1	87.3	120.3	166.1	208.2

হিলিয়ামের বিশেষ বৈশিষ্ট্য (অধিক তরলতা)

অন্যান্য নিষ্ক্রিয় গ্যাসের থেকে হিলিয়াম বৈশিষ্ট্যগত কারণে পুরোপুরি আলাদা। হিলিয়ামের স্ফুটনাংক নূন্যতম। অন্যান্য মৌল শীতল অবস্থায় কঠিনে পরিণত হয়। কিন্তু একমাত্র হিলিয়াম তাপমাত্রা হ্রাসে তরলে পরিণত হয়। অতিরিক্ত চাপে (25 atmos press) হিলিয়াম কঠিনে রূপান্তরিত হয়।



চিত্র ঃ 16

সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ বৈশিষ্ট্য হল He এর কোন ত্রৈধ বিন্দু ট্রিপল পয়েন্ট (Triple Point) নেই। অর্থাৎ যে তাপমাত্রায় ও চাপে কঠিন $\rightleftharpoons$ তরল $\rightleftharpoons$ গ্যাস সাম্য অবস্থায় থাকে। পর্যায় সারণীর সমস্ত মৌলের মধ্যে He ই একমাত্র মৌল যার কোন ত্রৈধবিন্দু বা Triple Point নেই। কোয়ানটাম মেকানিকস এর দ্বারা এটা প্রমাণিত He এর Zero Point energy বা শূন্য বিন্দু শক্তি এতটাই বেশি যে আন্ত পারমাণবিক শক্তিকে তা খুব সহজেই অতিক্রম করে। ফলে জালক শক্তি (Lattice Energy) দুর্বল হয়ে পড়ে এবং He এর কঠিন অবস্থা অস্থায়ী হয়ে যায়। এবার রেখাচিত্র পর্যালোচনা করা যাক। He এর দুটি তরল দশা। He(I) $\longrightarrow$ স্বাভাবিক তরল He(II) $\longrightarrow$ অতি তরল (Super Fluid) He এর তাপমাত্রা কমিয়ে 4.2k করলে এটি He(I) এ পরিণত হয় এবং প্রচন্ড ভাবে ফুটতে থাকে তাপমাত্রা আরো কমিয়ে 2.2k এ নিয়ে এলে এই অস্বাভাবিক স্ফুটন বন্ধ হয়ে যায়। তৈরী হয় He(II) বিন্দু তাপমাত্রায় He(I) যখন He(II) এ রূপান্তরিত হয় তখন তার ভৌত অবস্থার আমূল পরিবর্তন দেখা দেয়। He এর তাপীয় পরিবাহিতা 10^6 গুণ বেড়ে যায়। এমন কি তামার মত সুপরিবাহী ধাতুর থেকেও ৪০০ গুণ পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায়, এবং সুপার কন্ডাক্টার এ পরিণত হয়। অর্থাৎ তড়িৎ রোধ যে ক্ষেত্রে শূন্য ভিসকসিটি বা সান্দ্র্যাতা ও শূন্য হয়ে যায়। যার পরিণামে He(II) পাত্রের গা বেয়ে ওপরে উঠে আসে।

অনুশীলনী ঃ 1

১) হিলিয়াম কথার অর্থ কী? হিলিয়ামের সন্ধান প্রথম কোথায় পাওয়া গিয়েছিল?

২) নিষ্ক্রিয় গ্যাসের মধ্যে কোনটি তেজস্ক্রিয় মৌল?

3.4 রাসায়নিক ধর্মাবলি

1962 সালের আগে 18 শ্রেণীর মৌলের কোন রাসায়নিক ধর্মের কথা জানা যায়নি বলে তাদের নিষ্ক্রিয় মৌল বলা হত। 1962 সালে বার্টলেট এবং লেম্যান নামের দুই বৈজ্ঞানিক প্রথম উপস্থাপন করেন যে প্ল্যাটিনাম হেক্সাফ্লোরাইড (PtF_6) সুতীব্র জারক হিসেবে বিক্রিয়া করে এবং মৌল অক্সিজেনকে জারিত করে।

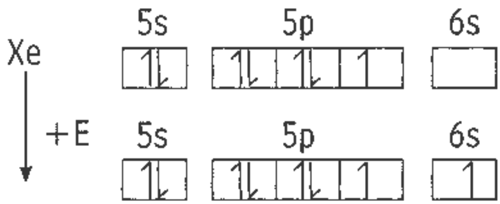
$$PtF_6 + O_2 \longrightarrow O_2^+ [PtF_6]^-$$

অক্সিজেনের প্রথম আয়নন শক্তি (Ionisation energy) 1165 KJ mol^{-1} যা জেননের প্রথম আয়নন শক্তির প্রায় সমান। Xe $\longrightarrow$ Xe+ এই মান প্রায় সমান হওয়ায় ওনারা Xe কে O_2 সাথে বিক্রিয়া করানোর কথা ভাবেন । দেখা যায় সমআয়তনের PtF_6 এর লাল বাস্প বর্ণহীন Xe এর সাথে সাধারণ তাপমাত্রায় বিক্রিয়া করে হলুদ বর্ণের কঠিন পদার্থের সৃষ্টি করে ভুলবশত ওই বৈজ্ঞানিকদ্বয় যৌগটিকে $Xe^+[PtF_6]^-$ ভেবে বসেন। পরবর্ত্তীকালে যৌগটি আণবিক সংকেত বিশ্লেষণ করে দেখা যায় যে যৌগটির $[XeF]^+[Pt_2F_{11}]^-$ এই যৌগেই প্রথম নিষ্ক্রিয় গ্যাস যৌগ। পরবর্ত্তীকালে Xe এর বিভিন্ন ক্লোরাইড যৌগ আবিষ্কৃত-হয়।

জারণ সংখ্যা ও বন্ধন প্রকৃতি

18 শ্রেণীর মৌলগুলির প্রত্যেকটির যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস ns^2np^6 হওয়ায় (ব্যতিক্রম He যার ইলেকট্রন বিন্যাস ($1s^2$) অষ্টকপুর্তির জন্য ইলেকট্রন গ্রহণ কিংবা বর্জনের প্রয়োজন হয় না তাই রাসায়নিক ভাবে এদেরকে নিষ্ক্রিয় বলা যেতে পারে । কিন্তু এই শ্রেণীর মৌলদের প্রয়োজনীয় শক্তির সাহায্যে (n+1) কক্ষকে p ইলেকট্রনের অপসারন করা যায়। জেননের ক্ষেত্রে এই উত্তরণ শক্তি (Promotion Energy) হল

$$5s^2\ 5p^6 \longrightarrow 5s^2 5p^5 6s^1\ \ (795\ kJ\ /\ mol)$$



যোজ্যতা কক্ষের একটি ইলেকট্রন বর্জন করে এই নিষ্ক্রিয় গ্যাসীয় মৌলগুলি দ্বিপারমাণবিক ক্যাটায়ন উৎপন্ন করে। মাস স্পেক্ট্রোমেট্রিতে He+ এবং He_2+ উৎপন্ন হয়।

$$He + e^- \longrightarrow He^+ \ + 2e$$

$$He^+ + He \longrightarrow He_2^+$$

He পরমাণুর সাথে উচ্চশক্তি সম্পন্ন কোন ইলেকট্রনের ধাক্কায় বায়ুশূন্য অবস্থায় (vacum) উৎপন্ন হয়। He^+ এই ধরণের ক্যাটায়ন কেবলমাত্র বায়ুশূন্য অবস্থা সুস্থিত এদের বন্ধনক্রম (bond order) 0.5 এবং বন্ধনীশক্তি অস্বাভাবিক রকম বেশি।

বন্ধনী শক্তি	He_2^+	Ne_2^+	Ar_2^+	Kr_2^+	Xe_2^+
KJ/mol	126	67	104	96	88

রামন স্পেকট্রাম এর সাহায্যে Xe_2^+ আয়নের উপস্থিতি লক্ষ্য করা যায়।

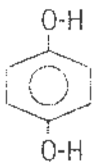
3.5 উদ্দীপিত অবস্থায় হিলাইড যৌগ গঠিত

তড়িৎ মোক্ষন নলে উচ্চ তাপমাত্রায় He কে উত্তপ্ত করলে হিলিয়ামের $1S^2$ ইলেকট্রন জোড়ের একটি ইলেকট্রন উদ্দীপিত হয়ে $2S^2$ অরবাইটনে উন্নীত হয়। ফলে বিজোড় ইলেকট্রন দুটি রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটতে পারে এবং ঐ মোক্ষন নলে Hg, W, Pt, Pd ইত্যাদি ধাতব মৌল থাকলে $HgHe_{10}$, WHe_2, Pt_3He, PdHe যৌগ উৎপন্ন করে। এই যৌগ গুলিকে হিলাইড (Helides) বলে। যেগুলির নির্দিষ্ট বিয়োজন তাপমাত্রা আছে তাদের ঘনত্বের পার্থক্য থাকে। এগুলি অনিয়তাকার বিশিষ্ট হয়। এছাড়া উদ্দীপিত He_2^+ আয়ন হাইড্রোজেন গ্যাস মাধ্যমে HeH^+ এবং HeH_2^+ বিশিষ্ট পদার্থ সৃষ্টি করে, সেগুলিকে বর্ণালী বীক্ষণ দ্বারা সনাক্ত করা হয়।

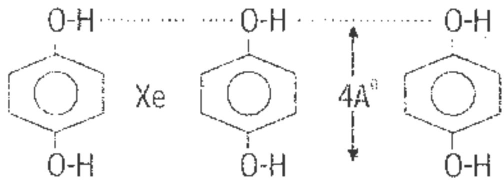
3.6 ক্ল্যাথরেট যৌগ বা পিঞ্জরাবদ্ধ যৌগ

নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ক্ল্যাথরেট যৌগ খুবই পরিচিত। কুইনলের জলীয় দ্রবণের মধ্যে 10-40 বায়ুমন্ডলীয় চাপে Ar, Kr, Xe, $4A^0$ ব্যাসের β কুইনল গহ্বর বা ক্যাভিটিতে বন্দী অবস্থায় ক্ল্যাথরেট যৌগ গঠন করে।।

এই নিষ্ক্রিয় গ্যাস বন্দী যৌগ গুলি আবার জলে দ্রবীভূত হয়ে নিষ্ক্রিয় গ্যাস নির্গত করে। জলীয় অবস্থায় কুইনল হাইড্রোজেন বন্ধনী দ্বারা গঠন শৈলীগত গহ্বর সৃষ্টি করে যার মধ্যে আকৃতিতে বড় হওয়ার দরুণ Ar, Kr এবং Xe আটকা পড়ে। He এবং Ne কোন এই ধরণের যৌগ দেয় না যেহেতু তারা আকৃতিতে খুবই ছোট।



কুইনল



Xe ক্ল্যাথরেট যৌগ

অনুশীলনী ঃ 2

1) পিঞ্জরাবদ্ধ যৌগ বলতে কী বোঝায়? উদাহরণ দিন?

2) হিলিয়ামের কোন সমস্থানিকটি অতি তরল ধর্ম দেখাতে পারে?

3) আর্গন শব্দের অর্থ কী?

3.7 হ্যালাইড সমূহ

Xe এবং Kr প্রধানত ফ্লোরাইড যৌগ গঠন করে। He, Ne এবং Ar এর কোন হ্যালাইড যৌগ এখনও পর্যন্ত জানা যায়নি। জেনন ফ্লোরাইড যৌগগুলি তাদের মধ্যে উল্লেখযোগ্য।

জেনন ফ্লোরাইড সমূহ

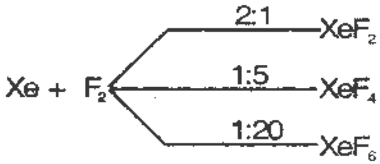
জেনন যৌগগুলির মধ্যে সবচেয়ে সুস্থির হল জেনন ফ্লোরাইড সমূহ। তিন রকমের জেনেন ফ্লোরাইড যৌগ পাওয়া যায়।

i) জেনন ডাইফ্লোরাইড XeF_2 (গলনাংক $\longrightarrow$ 140^0C)

ii) জেনন টেট্রাফ্লোরাইড XeF_4 (গলনাংক $\longrightarrow$ 117^0C)

iii) জেনন হেক্সাফ্লোরাইড XeF_6 (গলনাংক $\longrightarrow$ 49^0C)

প্রস্তুতি ঃ জেনন এবং ফ্লুওরিন 400^0C উষ্ণ তায় অবরুদ্ধ নিকেল পাত্রে বিক্রিয়া করে এবং জেনন ফ্লোরিনের অনুপাতের রকমভেদে তিনরকম জেনন ফ্লোরাইড উৎপন্ন করে।



$$Xe\,(g) + F_2\,(g) \xrightarrow[\text{মার্কারিআর্ক আলোর উপস্থিতিতে}]{} XeF_2$$ সাদা কঠিন যৌগ

$$Xe\,(g) + F_2\,(g) \xrightarrow[400^0C]{} XeF_4$$ সাদা কঠিন যৌগ

$$Xe\,(g) + F_2\,(g) \xrightarrow[300^0C\ /\ \text{চাপ}]{} XeF_6$$ সাদা কঠিন যৌগ

বিক্রিয়া ঃ

জেনন যৌগগুলি সাদা কঠিন উদগ্রাহী যৌগ এবং এরা সুতীব্র জারক হিসাবে এবং ফ্লোরিন দাতা হিসাবে বিক্রিয়া করে।

$$XeF_2 + H_2 = 2HF + Xe \uparrow$$

$$XeF_4 + 2H_2 = 4HF + Xe \uparrow$$

$$XeF_6 + 3H_2 = 6HF + Xe \uparrow$$

ক্লোরাইডকে ক্লোরিনে এবং আয়োডাইড কে আয়োডিনে জারিত করে এই যৌগগুলি

$XeF_2 + 2HCl = 2HF + Xe\uparrow + Cl_2\uparrow$

$XeF_4 + 4KI = 4KI + Xe\uparrow + 2I_2\uparrow$

ফ্লোওরিন দাতা হিসাবে বিক্রিয়া সমূহ

$XeF_4 + 2SF_4 = Xe\uparrow + 2SF_6$

$XeF_4 + Pt = Xe\uparrow + PtF_4$

$XeF_6 + C_6H_6 = C_6H_5F + Xe\uparrow + HF\uparrow$

$XeF_6 + SiO_2 = 2XeO_4 + SiF_4$

প্রত্যেকটি জেনন ফ্লোওরাইড আর্দ্র বিশ্লেষিত হয় XeF_2 ধীরে ধীরে এবং বাকি দুটি ফ্লোরাইডঅতীব দ্রুত জলের দ্বারা আর্দ্র বিশ্লেষিত হয়।

$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$

$6\ XeF_4 + 12\ H_2O = 2XeO_3 + 4Xe\uparrow + 24HF + 3O_2\uparrow$

$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$

জেনন হেক্সাক্লোরাইডের সাথে বিক্রিয়ায় অন্তবর্তী যৌগ হিসাবে জেনন অক্সোফ্লোরাইড ($XeOF_4$) উৎপন্ন হয়। ($XeOF_4$) এই যৌগটি আংশিক আর্দ্র বিশ্লেষণ দ্বারা উৎপাদিত হয়।

$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$

এছাড়াও XeF_6 এর দুটি আর্দ্র বিশ্লেষণ দ্বারা উৎপাদিত যৌগ XeO_3 এবং $XeOF_4$ নিজেদের মধ্যে বিক্রিয়া করে জেনন ডাই অক্সোডাই ফ্লোরাইড উৎপন্ন করে (XeO_2F_2)

$XeO_3 + XeOF_4 = 2XeO_2F_2$

জেনন ফ্লোরাইড কম্প্লেক্স যৌগসমূহ

বিভিন্ন কোভ্যালেন্ট পেনটা ফ্লোরাইডের সাথে জেনন ফ্লোরাইডগুলি জটিল যৌগ তৈরী করে।

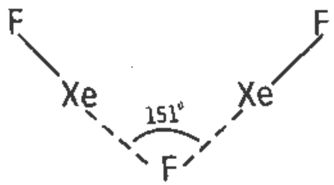
$XeF_2 + MF_5 \quad [XeF+]\ [MF_6^-]$

$XeF_2 + 2MF_5 \quad [XeF^+]\ [M_2F_{11}]\ [MF_5 = PF_5/AsF_5/SbF$

$2XeF_2 + MF_5 \longrightarrow [XeF_3] + [MF_6^-]$

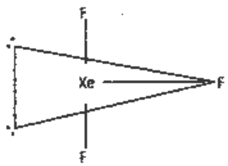
$MF_5 = RuF_5\ /\ OsF_5\ /\ PtF_5\ /\ RbF_5$

$[XeF_2F_3]^+$ হল সমতলীয় V আকৃতি বিশিষ্ট ক্যাটায়নিক যৌগ। আকৃতিগতভাবে I_5^- আয়নের সাথে এর মিল আছে।



$$XeF_4 + 2SbF_5 \longrightarrow [XeF_3^+][Sb_2F_{11}^-]$$

$[XeF_3^+]$ এর আকৃতি 'T' এর মত। আকৃতিগতভাবে ClF_3 র সাথে এর বিশেষ মিল পাওয়া যায়।

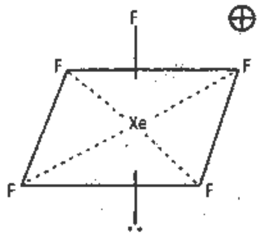


XeF_6 পেন্টাফ্লুওরাইডের সাথে 1:1 যৌগ উৎপন্ন করে।

$$XeF_6 + BF_3 \longrightarrow [XeF_5^+][BF_4^-]$$

$$XeF_6 + GeF_4 \longrightarrow [XeF_5^+][GeF_5^-]$$

$[XeF_5^+]$ এর আকৃতি স্কোয়ার পিরিমিডের মত যেখানে Xe পরমাণু বর্গতলের মাঝখানে না থেকে কিছুটা নীচে অবস্থান করে, ঠিক যেভাবে BrF_5 যৌগে Br অবস্থান করে



Xe - F এর গড় বন্ধন দৈর্ঘ্য 1.84A^0

XeF_6 এর ফ্লুওরিন গ্রহিতা হিসাবে বিক্রিয়া

XeF_6 কোনও কোনও ক্ষেত্রে ফ্লোরাইড গ্রাহক হিসাবে বিক্রিয়া করে।

$$XeF_6 + RbF \longrightarrow Rb+ [XeF_7^-]$$

$$XeF_6 + CsF \longrightarrow Cs+ [XeF_7^-]$$

XeF_7^- এর তাপীয় বিয়োজন ঘটে এবং পুনরায় XeF_6 উৎপন্ন হয়।

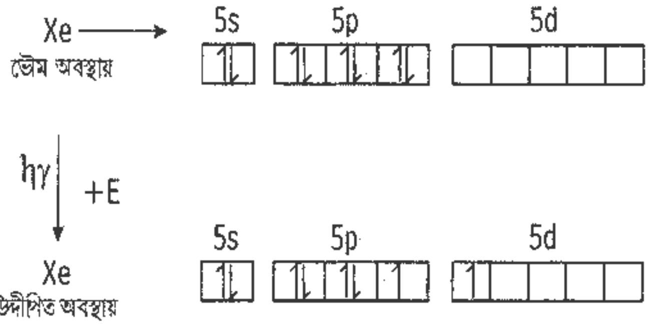
$$2Cs^+ [XeF_7^-] \xrightarrow{50^o} XeF_6 + Cs_2 [XeF_8]$$

$[XeF_8]^{2-}$ অ্যানায়নটি স্কোয়ার অ্যান্টিপ্রিজম আকৃতি

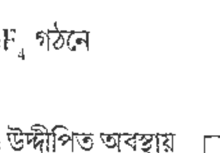
$Rb_2[XeF_8]$ এবং $Cs_2 [XeF_8]$ ধরণের যৌগগুলি খুবই সুস্থিত এবং অতি উচ্চমাত্রায় বিয়োজিত হয়।

জেনন ফ্লুওরাইডের গঠন ও বন্ধন শৈলী

জেনন সবসময়েই জোড় সংখ্যক লিগ্যাণ্ডের যৌগ উৎপাদন করে। বিজোড় সংখ্যক লিগ্যাণ্ডের যৌগ তৈরী হওয়া সম্ভবপর নয়। ভৌম অবস্থায় Xe এর সর্ববহিস্থ কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস থেকে এর কারণ দর্শানো যায়।



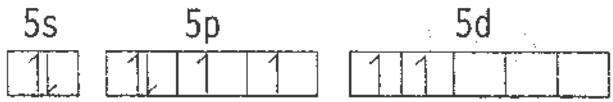
উদ্দীপিত অবস্থায় 5p এবং 5d অরবাইটালে অযুগ্ম ইলেকট্রন দুটি ফ্লুওরিনের সঙ্গে সমযোজী বন্ধন দ্বারা XeF_2 সৃষ্টি করে। XeF_2 যৌগ Xe পরমাণুতে অবস্থিতি তিনটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় সমবাহু ত্রিভুজের শীর্ষকোণে অবস্থান করে এবং এই সমবাহু ত্রিভুজের সঙ্গে লম্বা দুটি F পরমাণু Xe এর সঙ্গে একই সরল রেখায় থাকে। ফলে XeF_2 গঠন রৈখিক হয়।



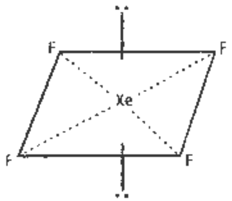
রৈখিক

XeF_4 গঠনে

Xe উদ্দীপিত অবস্থায়



সমতলীয় বর্গক্ষেত্রের চারটি শীর্ষকোণে অবস্থিত 4 টি F পরমাণু Xe পরমাণুর সাথে যুক্ত থাকে এবং এই তলের সঙ্গে লম্বভাবে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় দুটি একই সরল রেখায় অবস্থান করে।

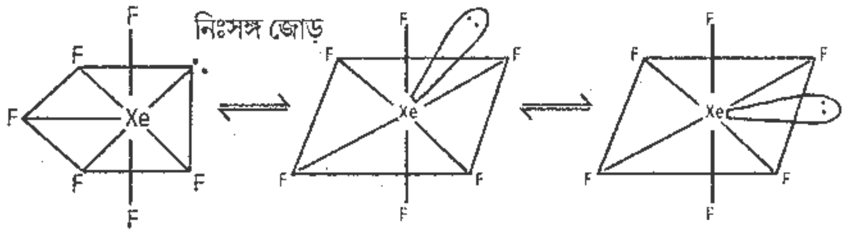


XeF_6 গঠনে

Xe উদ্দীপনা অবস্থায়

5s	5p			5d				
↿⇂	↿	↿	↿	↿	↿	↿		

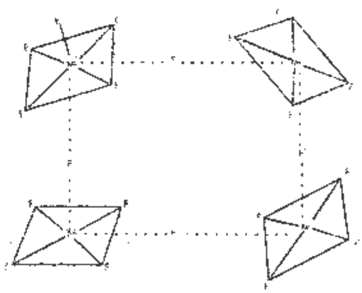
গ্যাসীয় অবস্থায় এর কোন স্থির গঠন শৈলী লক্ষ্য করা যায় না। ইলেকট্রীয় বিন্যাস থেকে পঞ্চভূজাকৃতি দ্বি-পিরামিড গঠন (pentagonal bi pyramid) আশা করা যায় তথাপি অনবরত গঠন শৈলী পরিবর্তন হেতু অসম অষ্ঠতলক (distorted octahedral) হিসেবেই যৌগটি প্রকাশ পায়।



C_{3v} C_{2v}

নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় অষ্টতলকের, কখনও তল ভেদ করে (C_{3v}) বা কখন ধার ভেদ করে বেরিয়ে আসার চেষ্টা করে। XeF_6 কে তাই ফ্লাক্সানাল যৌগ বলা হয়।

কঠিন অবস্থায় XeF_6 স্কোয়ার পিরামিড আকৃতি $[XeF_5]^+$ এর F^- সেতুবন্ধন অবস্থায় যুক্ত থাকে।



F^- সেতুবন্ধনী অবস্থায় যুক্ত।

তাহলে দেখা যাচ্ছে যে Xe এর কোন যৌগই বিজোড় লিগ্যান্ড বিশিষ্ট হতে পারে না। কেননা কোন ক্ষেত্রেই ভৌম অবস্থায় Xe এর ইলেকট্রন জোড় উদ্দীপিত হয়ে দুটির বেশি বিজোড় ইলেকট্রন দিতে পারে না, ফলে সমযোজী লাইগ্যান্ডের সংখ্যাও বিজোড় হতে পারে না।

ফ্লুওরাইড যৌগ ছাড়াও জেননের ফ্লুওরাইড যৌগ পাওয়া যায় যদিও তা খুব সুস্থিত নয়। Xe এবং ফ্লুওরিনকে মাইক্রোওয়েভ ডিসচার্জ করে এবং শীঘ্র 20k এ শীতল করে ফেলে $XeCl_2$ পাওয়া যায়।

ক্রিপটন কেবলমাত্র ক্রিপটন ডাইক্লোরাইড যৌগ উৎপন্ন করে।

$$Kr(g) + F_2(g) \longrightarrow KrF_2(g) \quad \Delta H = +63 \text{ kJ/m}$$

এটি একটি তাপগ্রাহী যৌগ।

KrF_2 একটি বর্ণহীন কঠিন পদার্থ বা সাধারণ তাপমাত্রায় Kr এবং F এ বিয়োজিত হয়।

3.8 অক্সাইড ও অক্সিঅ্যাসিড সমূহ

এই শ্রেণীর মৌলগুলি মধ্যে কেবলমাত্র জেনন অক্সাইড ও অক্সিঅ্যাসিড এ্যানায়ন সৃষ্টি করে। জেননট্রাই অ্যাক্সাইড XeO_3 পাওয়া যায় XeF_6 কে আর্দ্র বিশ্লেষিত করে। এই সুতীব্র বিক্রিয়াটিকে নিস্ক্রিয় নাইট্রোজেন গ্যাস পাঠিয়ে আয়ত্বে আনা হয়।

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

XeO_3 একটি সাদা কঠিন পদার্থ যা ক্ষারীয় দ্রবণে জেনেট আয়ন উৎপন্ন করে।

$$XeO_3 + OH^- \rightleftharpoons HXeO_4^- \quad K=1.5x10^3$$

$HXeO_4^-$ সোডিয়াম জেনেট লবণ গঠন করে $NaHXeO_4^-$ 1.5 H_2O যদিও জলীয় দ্রবণে $HXeO_4^-$ ডিস প্রেপোরসানেশান বিক্রিয়ায় দ্বারা পার জেনেট আয়ন XeO_6^- এবং Xe গ্যাস উৎপন্ন করে।

$$2HXeO_4^- + 2OH^- = XeO_6^{4-} + Xe\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

সুতীব্র জারক হিসবে XeO_3 অন্যতম।

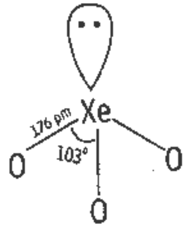
$$XeO_3 + 6H+ + 6e \rightleftharpoons Xe + 3H_2O \quad E^\circ=2.1v$$

$$HXeO_4^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Xe + 7OH^- \quad E^\circ=1.2V$$

XeO_3 প্রেসার মেট্রিক ট্রাইট্রেশনে ব্যবহৃত হয়। যেহেতু XeO_3 নিজে বিজারিত হয়ে Xe গ্যাস উৎপন্ন করে, আবদ্ধ বিক্রিয়া পাত্রে চাপের পরিবর্তন লক্ষ্য করে আয়ন পরিমাপ করা যায়।

$$XeO_3 + 6H+ + 6Fe^{2+} = Xe + 3H_2O + 6Fe^{3+}$$

XeO_3 ট্রাইগনাল পিরামিডিাকৃতি এবং নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় ওপরে অবস্থিত হয়।



পারজেনেট

ক্ষারীয় জেনেট দ্রবণে ওজোন চালনা করলে পারজেনেট পাওয়া যায়।

$$HXeO_4^- + 3OH^- + O_3 = XeO_6^{4-} + 2H_2O + O_2$$

পারজেনেট

লিথিয়াম ,সোডিয়াম ,পটাসিয়াম এবং বেরিয়াম বর্ণহীন কঠিন পারজেনেট গঠন করে। 200^0c এ ওপরে এদের তাপীয় বিয়োজন ঘটে।

XeO_6^{4-} এর জলীয় দ্রবণ ক্ষারীয় এবং আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়ে ক্ষার উৎপন্ন করে।

$$XeO_6^{4-} + H_2O = HXeO_6^{3-} + OH^-$$

$$HXeO_6^{3-} + H_2O = HXeO_6^{2-} + OH^-$$

পারজনেট একটি তীব্র জারক পদার্থ বিশেষত অ্যাসিড মাধ্যমে। XeO_6^{4-} F_e^{+2} কে Fe+3, Cr+3 কে Cr+6, Ag (I) কে Ag (II), আয়োডেটকে পার আয়োডেটে এবং Mn(II) কে পারম্যাঙ্গানেটে খুব দ্রুত পরিণত করে।

জেনন টেট্রোক্সাইড (XeO_4)

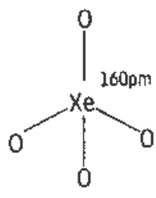
বেরিয়াম পারজেনেট গাঢ় H_2SO_4 এর সাথে বিক্রিয়া করে জেনন টেট্রক্সাইড উৎপন্ন করে।

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4 + 2H_2O$$

XeO_4 একটি হলুদ বর্ণের বিস্ফোরক গ্যাস তাই একে তরল নাইট্রোজেন তাপমাত্রায় রাখা হয়। বিয়োজিত হয়ে Xe, XeO_3 এবং O_2 তৈরী করে।

$$XeO_4 \longrightarrow Xe\uparrow + XeO_3 + O_2\uparrow$$

XeO_4 চতুস্তলক



3.9 সারাংশ

আসুন এবার আমরা 18 শ্রেণীর মৌল গুলির রসায়নের অধীত বিষয়ের একটি সারাংশ প্রস্তুত করি।

শূন্য শ্রেণীর (বা 18 তম শ্রেণীর) প্রতিটি মৌল বর্ণহীন গন্ধহীন স্বাদহীন অজ্বলনশীল গ্যাসীয় পদার্থ (সাধারণ তাপমাত্রায়) এই শ্রেণীর সদস্যদের প্রত্যেকটি প্রাকৃতিক সমস্থানিক আছে। যেমন 4He, 3He

এই শ্রেণীর মৌলগুলি জলে স্বল্প দ্রাব্য এবং পারমাণবিক গুরুত্ব বৃদ্ধিতে জলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়।

প্রত্যেকটি নিষ্ক্রিয় মৌল এক পরমাণু (Monoatomic) কারণ এগুলি Cp/Cv = 1.66

প্রত্যেকটি নিষ্ক্রিয় গ্যাস সক্রিয় কার্বন দ্বারা অর্ধশোষিত হয় এবং এইভাবে এই শ্রেণীর সদস্যদের পৃথক করা যায় (ডিওয়ার পদ্ধতি)

এই শ্রেণীর মৌলের পারমাণবিক গুরুত্ব বৃদ্ধিতে গলনংক স্ফুটনাংক ঘনত্ব পারমাণবিক ব্যাসার্ধ জলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায় কিন্তু তাপ পরিবাহিতা হ্রাস পায়।

নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলির মধ্যে র‍্যাডন তেজস্ক্রিয় মৌল।

প্রত্যেকটি নিষ্ক্রিয় গ্যাসের নিজস্ব বৈশিষ্ট্য পূর্ণ বর্ণালী আছে এবং বর্ণালী দেখে নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলিকে সনাক্ত করা যায়।

নিষ্ক্রিয় গ্যাসের অণুগুলির (এক পরমাণুক) মধ্যে দুর্বল ভান্ডার ওয়ালস আকর্ষন বল থাকায় এগুলিকে তরলে পরিণত করা বেশ কষ্টকর। পরমাণবিক ক্রমাংক বৃদ্ধিতে আকর্ষন বল He থেকে Xe পর্যন্ত ক্রমশ বৃদ্ধি পায়, ফলে তরল করাও সহজ হয়। সুতরাং He কে তরল করা সবচেয়ে কঠিন এবং Xe কে তরল করা অনেক সহজ ।

নিষ্ক্রিয় গ্যাস গুলির ইলেকট্রন আসক্তির মান শূন্য ফলে এই মৌলগুলির ইলেট্রন গ্রহন করে আনয়ন গঠনের কোন প্রবনতা থাকে না। কারণ যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন গুলি জোড়বদ্ধ ($\uparrow\downarrow$) অবস্থায় থাকে।

3.10 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

1) রাসায়নিক বিক্রিয়া ; গুলি সম্পূর্ণ করুন-

i) $XeF_6 + H_2O \longrightarrow$

ii) $XeF_6 + H_2 \longrightarrow$

iii) $XeF_6 + HCl \longrightarrow$

iv) $RbF + XeF_6 \longrightarrow$

2) রেডনের ব্যবহারগুলি উল্লেখ করুন।

3) বাতাসে হিলিয়ামের পরিমাণ এত কম কেন ?

4) কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাস জলে সবচেয়ে বেশি দ্রাব্য ?

5) নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলি এক পরমাণুক -তা কীভাবে প্রমাণ করবেন।

3.11 উত্তরমালা

অনুশীলনী-১

1) হিলিয়াম শব্দটা Helio অর্থাৎ সূর্য থেকে এসেছে। কারণ তখন এই মৌলটির অস্তিত্ব কেবলমাত্র সূর্যে জানা ছিল, কিন্তু পৃথিবীতে আজানা ছিল। পরে 1885 খ্রীষ্টাব্দে রামসে ক্লোভাইটি খনিজে প্রথম হিলিয়ামের সন্ধান পান। এছাড়া ইউরেনিয়াম ধাতুর খনিজ পিচব্লেণ্ডে এবং বেরিলো (berye) হিলিয়াম পাওয়া যায়।

2) নিষ্ক্রিয় গ্যাসের মধ্যে র‍্যাডন তেজস্ক্রিয় মৌল।

অনুশীলনী-২

1) কুইনল অণুগুলি একে অন্যের সঙ্গে H- বন্ধন দ্বারা যুক্ত হয়ে পিঞ্জরাকার গঠন বিশিষ্ট হয় এখন Ar, Kr, Xe প্রভৃতি নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলি 10-40 বায়ুমন্ডলীয় চাপে জলে বা বেনজিন মাধ্যমে কুইনাইন পিঞ্জরাকার গঠন সৃষ্টিকালে নিষ্ক্রিয় গ্যাসের পারমানুকে পিঞ্জরের মধ্যে আবদ্ধ করে রাখে। একেই পিঞ্জরাবদ্ধ যৌগ বা Clathrate Compound বলে। এই যৌগে কুইনল অণু ও নিষ্ক্রিয় গ্যাসের পরমাণুর (অণুর অনুপাত 3:1 হয়, Ar- কুইনাইন যৌগগুলি বেশ স্থায়ী এবং অনেকদিন পর্যন্ত অবিকৃত থাকে ।

2) 4- ভরসংখ্যা বিশিষ্ট He- ই কেবলমাত্র অতিতরল ধর্ম (Superfluid) দেখায়। একে পদার্থের চতুর্থ অবস্থা (Fourth State of matter) বলা হয়েছে। (স্বার্তব্য ঃ প্লাজমা অবস্থাকে পদার্থবিদ্যায় (Fourth State of Matter) বলে।

3) আর্গন কথাটি গ্রীক শব্দ যার মানে অলস। এই মৌলটি অন্য কোন মৌলের বা যৌগের সাথে যুক্ত হতে চায়না বলে এর নাম আর্গন অর্থাৎ অলস।

প্রান্তিক প্রশ্নাবলির উত্তর

1) i) $XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF$

$XeOF_4 + H_2O \longrightarrow XeO_2F_2 + 2HF$

$XeO_2F_2 + H_2O \longrightarrow XeO_3 + 2HF$

ii) $XeF_6 + 3H_2 \longrightarrow 6HF + Xe\uparrow$

iii) $XeF_2 + 6HCl \longrightarrow 6HF + Xe\uparrow + 3Cl_2\uparrow$

iv) $XeF_6 + RbF \longrightarrow RbXeF_7$

রুবিডিয়াম হেপ্টাফ্লুয়োরোজেনেট

$2RbXeF_7 \longrightarrow RbXeF_8 + XeF_6$

ডাইরুবিডিয়াম অক্টাফ্লুয়োরোজেনেট

2) র‍্যাডনের তেজস্ক্রিয়তার দারুণ এর থেকে α, β, γ রশ্মি বেরিয়ে গিয়ে অনেক তেজস্ক্রিয় মৌল সৃষ্টি হয়। যেগুলি রেডিওগ্রাফিতে ব্যবহৃত হয়। বিশুদ্ধ র‍্যাডনকে ধাতু বা গ্লাস টিউবে ভর্ত্তি করে সীল করা হয়। এই টিউবকে নিড্‌ল বলে। যা ক্যানসার রোগের চিকিৎসা ব্যবহৃত হয়। র‍্যাডনের সাথে বেরিলিয়ামকে রাখলে একে নিউট্রনের উৎস হিসেবে ব্যবহার করা যায়।

3) হিলিয়াম লঘুভার হওয়ার জন্যে এবং গতিকে নির্গমন গতিবেগের সমান হওয়ায় বায়ুমন্ডলে হিলিয়ামের পরিমাণ অতি অল্প। তাছাড়া হিলিয়াম যৌগ গঠন করে না তাই এর পরিমাণ ভূত্বকে অতি সামান্য।

4) Xe এর জলে দ্রাব্যতা নিষ্ক্রিয় গ্যাসের মধ্যে সবচেয়ে বেশি 20^0C উষ্ণতায় দ্রব্যতা 110.9 ml/litre জল। Xe এর পরিমাণবিক গুরুত্ব বেশি হওয়ায় হাইড্রোজেন বন্ধনী যুক্ত জলের পিঞ্জরাকার গহ্বরে খুব সহজেই আবদ্ধ হয়। তাই দ্রাব্যতাও খুব বেশি।

5) Cp/Cv অনুপাত নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ক্ষেত্রে 1.66 এর থেকেই প্রমাণ হয় নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলি পরমাণুক।

অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তক সমূহ

1. F.A. Cotton & G. Wilkinson - Advanced Inorganic Chemistry (J.Willey) 6th Edition
2. P.K.Dutta - General & Inorganic Chemistry (Vol 1) 14th Edition (Sarat Book House)
3. N.N. Greenwood & A. Earnshaw- Chemistry of the elements (2nd Edition) Butterworth
4. R. Sarkar - General & Inorganic Chemistry Part (II) [Books & Allied (P) Ltd.]
5. J. D. Lee - Concise Inorganic Chemistry - (4th Edition) (ELBS)
6. DMP Mingos - Essential trends in Inorganic Chemistry (Oxford) (India Edition)

একক 4 ❑ সন্ধিগত মৌল

গঠন

4.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য
4.2 ইলেকট্রনীয় বিন্যাস এবং শ্রেণীবিভাগ
4.3 সন্ধিগত মৌলগুলির সাধারণ বৈশিষ্ট্য
4.4 সন্ধিগত মৌলগুলির ধর্মের পর্যাবৃত্তি
4.5 জটিল যৌগ গঠন
4.6 চৌম্বকীয় ধর্ম
4.7 সন্ধিগত মৌলের যৌগসমূহের বর্ণ
4.8 অনুঘটক হিসাবে সন্ধিগত মৌলের ব্যবহার
4.9 ইন্‌টারস্টিশিয়াল যৌগ
4.10 দুই বা ততোধিক ধাতব আয়নের বন্ধনের দ্বারা উদ্ভূত যৌগসমূহ
4.11 সার-সংক্ষেপ
4.12 প্রান্তিক প্রশ্নমালা
4.13 স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নের উত্তরমালা
4.14 প্রান্তিক প্রশ্নমালার উত্তর

4.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা ঃ আপনারা ইতিমধ্যেই জেনেছেন যে সমস্ত মৌলগুলিকে ইলেকট্রনীয় বিন্যাসের ভিত্তিতে বিভিন্ন বিভাগে যথা—s ব্লক, p ব্লক, d ব্লক ও f ব্লক মৌল হিসাবে ভাগ করা হয়েছে। এই এককে আমরা d ব্লক মৌলগুলি নিয়ে আলোচনা করব। d ব্লক মৌলগুলিকে আমরা **সন্ধিগত মৌল (Transitional Elements)** হিসাবে অভিহিত করি। পর্যায়সারণীতে এই মৌলগুলির অবস্থানের জন্যই এই নামকরণ করা হয়েছে। এই মৌলগুলির বামদিকে রয়েছে তীব্র পরাধর্মী s ব্লক মৌলগুলি আর ডানদিকে রয়েছে তীব্র অপরাধর্মী p ব্লক মৌলগুলি। সন্ধিগত মৌলগুলির ধর্ম s এবং p ব্লক মৌলগুলির ধর্মের মাঝামাঝি। সন্ধিগত মৌলগুলির সংজ্ঞা আমরা এইভাবে দিতে পারি—

যে সমস্ত মৌলগুলির মৌল অবস্থায় অথবা তাদের যে কোন একটি সাধারণ জারণ স্তরে d কক্ষক অসম্পূর্ণ অবস্থায় থাকে তাদের সন্ধিগত মৌল বলে।

এই সংজ্ঞা অনুসারে জিঙ্ক, ক্যাডমিয়াম ও মারকারি এই তিনটি মৌলকে সন্ধিগত মৌল হিসাবে স্বীকৃতি দেওয়া যায় না। কিন্তু d ব্লক মৌলগুলির সম্পূর্ণ আলোচনার সুবিধার্থে এই তিনটি মৌলকেও সন্ধিগত মৌল হিসাবে গণ্য করা হয়।

উদ্দেশ্য ঃ এই এককে আপনাদের কাছে নিম্নলিখিত বিষয়গুলির তুলে ধরা হয়েছে ঃ

(i) সন্ধিগত মৌলগুলির ইলেকট্রনীয় বিন্যাস এবং মৌলগুলির শ্রেণীবিভাগ।

(ii) সন্ধিগত মৌলগুলির শ্রেণীগত বৈশিষ্ট্য।

(iii) সন্ধিগত মৌলগুলির কিছু মৌলিক ধর্মের পর্যায়গত ও শ্রেণীগত পরিবর্তন।

(iv) সন্ধিগত মৌলগুলির যৌগের বিশেষ ধর্মের আলোচনা।

4.2 ইলেকট্রনীয় বিন্যাস এবং শ্রেণীবিভাগ

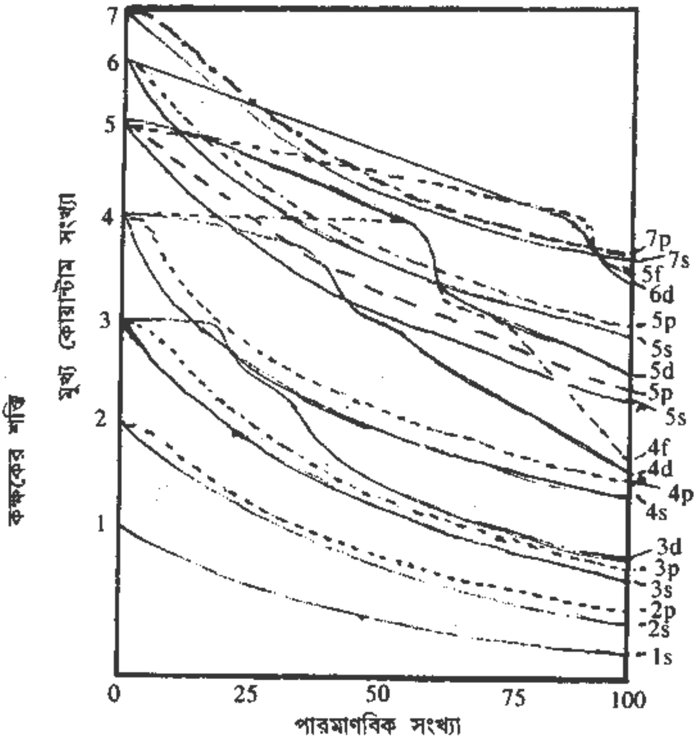
আপনারা আর্গন—এই নিষ্ক্রিয় মৌলটির (পারমাণবিক সংখ্যা 18) সঙ্গে পরিচিত হয়েছেন। এই মৌলটির ইলেকট্রনীয় বিন্যাস $1s^22s^22p^63s^23p^6$; আর্গনের পরবর্তী মৌল অর্থাৎ পটাসিয়ামের (পারমাণবিক সংখ্যা 19) ক্ষেত্রে পরবর্তী ইলেকট্রনটি $3d$ অথবা $4s$ কক্ষকের যে কোন একটিতে স্থান লাভ করতে পারে। কিন্তু পারমাণবিক সংখ্যার বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে বিভিন্ন কক্ষকের শক্তি বিভিন্ন ভাবে পরিবর্তিত হয়। চিত্র 4.1 থেকে আপনারা দেখতে পাবেন পারমাণবিক সংখ্যা 18-এর পর $4s$ কক্ষকের শক্তিস্তর $3d$ কক্ষকের শক্তিস্তর থেকে নিচে নেমে আসে। সুতরাং আর্গনের পরবর্তী মৌলদুটি অর্থাৎ পটাসিয়াম ও ক্যালসিয়ামের ক্ষেত্রে পরবর্তী ইলেকট্রন দুটি $4s$ কক্ষকে স্থানলাভ করে। ক্যালসিয়ামের পরে পর্যায় সারণীতে স্ক্যানডিয়ামের (পারমাণবিক সংখ্যা 21) স্থান। ঐ মৌলটির ক্ষেত্রে $4s$ কক্ষক ভর্তি হওয়ার পর পরবর্তী ইলেকট্রনটি $3d$ কক্ষকে স্থান পায়। যতক্ষণ পর্যন্ত $3d$ কক্ষক সম্পূর্ণভাবে ভর্তি না হয় ততক্ষণ অবধি একইভাবে ইলেকট্রনীয় বিন্যাস চলতে থাকে। অর্থাৎ আমরা শেষ পর্যন্ত পাই জিঙ্ক (পারমাণবিক সংখ্যা 30) মৌলটিকে। এই মৌলটির ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হল [Ar] $3d^{10}4s^2$. সুতরাং Sc থেকে Zn অবধি আমরা যে দশটি মৌল পাই তাদের সাধারণ ইলেকট্রন বিন্যাস হল $3d^{1-10}4s^2$. এই দশটি মৌলকে আমরা প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণী বলি। অবশ্য এই শ্রেণীতে দুটি মৌল অর্থাৎ Cr(24) এবং Cu(29)-এর ক্ষেত্রে ইলেকট্রনীয় বিন্যাসের ব্যতিক্রম দেখা যায়। পূর্ববর্তী ধারণা অনুযায়ী এই দুটি মৌলের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হওয়া উচিত যথাক্রমে [Ar] $3d^44s^2$ এবং [Ar] $3d^94s^2$। কিন্তু অর্ধপূর্ণ d-কক্ষক এবং সম্পূর্ণভাবে পূর্ণ d-কক্ষক সবচেয়ে বেশি বিনিময় শক্তির (Exchange energy) সুযোগ লাভের জন্য স্থায়িত্ব পায়, ফলে এই মৌল দুটির ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হয় যথাক্রমে [Ar] $3d^54s^1$ এবং [Ar] $3d^{10}4s^1$। প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলি এবং ওই মৌলগুলির +2 আধানযুক্ত আয়নের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস নিচের সারণীতে (4.1) দেওয়া হল।

সারণী 4.1 ঃ প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর পরমাণু ও M^{+2} আয়নগুলির ইলেকট্রনীয় বিন্যাস

মৌল	পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস	M^{+2} আয়নের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস	মৌল	পরমাণুর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস	M^{+2} আয়নের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস
Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$	$[Ar]3d^1$	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$	$[Ar]3d^6$
Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$	$[Ar]3d^2$	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$	$[Ar]3d^7$
V	$[Ar]3d^3 4s^2$	$[Ar]3d^3$	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$	$[Ar]3d^8$
Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$	$[Ar]3d^4$	Cu	$[Ar]3d^{10} 4s^1$	$[Ar]3d^9$
Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$	$[Ar]3d^5$	Zn	$[Ar]3d^{10} 4s^2$	$[Ar]3d^{10}$

একইভাবে পর্যায় সারণীতে পঞ্চম পর্যায়ে আপনারা দেখতে পাবেন $4d$ কক্ষক ভর্তি হওয়ার আগে 5S কক্ষক ভর্ত্তি হয় অর্থাৎ Sr—এই মৌলটির (পারমাণবিক সংখ্যা 38) ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হল [Kr] $5s^2$। এর পরেই আমরা পাব দ্বিতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণী—যেখানে আছে Y থেকে Cd এই দশটি মৌল। পর্যায় সারণীর ষষ্ঠ পর্যায়ে একইভাবে $5p$ কক্ষক সম্পূর্ণভাবে ভর্তি হওয়ার পরে পরবর্তী ইলেকট্রন স্থান পায় $6s$ কক্ষকে। $6s$ কক্ষক সম্পূর্ণরূপে ভর্তি হওয়ার পর কিন্তু পরবর্তী ইলেকট্রন $5d$ এবং $4f$ কক্ষকের যে কোনোটিতে স্থান পেতে পারে, যেহেতু এই দুটি কক্ষকের শক্তি প্রায় সমান। তাই বেরিয়াম-এর (ইলেকট্রনীয় বিন্যাস [Xe] $6s^2$) পরবর্তী মৌলটি অর্থাৎ ল্যান্থানাম (Lanthanum)-এর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস $[Xe]6s^2 5d^1$। কিন্তু পরবর্তী মৌলটি অর্থাৎ সেরিয়াম (Cerium)-এর ক্ষেত্রে ইলেকট্রনটি যায় $4f$ কক্ষকে। এইভাবে $4f$ কক্ষক সম্পূর্ণভাবে ভর্তি হয়ে যায় এবং আপনারা দেখবেন ইটারবিয়াম (Ytterbium) মৌলটিকে, যার ইলেকট্রনীয় বিন্যাস $[Xe]6s^2 4f^{14}$। এইবার $6s$ এবং $4f$ কক্ষকে সম্পূর্ণরূপে পূর্ণ হওয়ার পর পরবর্তী ইলেকট্রনগুলি স্থান পায় $5d$ কক্ষকে। $5d$ কক্ষকটি সম্পূর্ণভাবে পূর্ণ হয় মারকারি (Mercury) মৌলটিতে যার ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হল $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$। এইভাবেই তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর সঙ্গে আমরা পরিচিত হই। আপনারা নিচের সারণীতে (4.2) দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণী ও তাদের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস সম্পর্কে ধারণা পাবেন। এই দুই শ্রেণীতেও কিন্তু সবচেয়ে বেশি বিনিময় শক্তির সুবিধা লাভ করার জন্য কিছু মৌলের ইলেকট্রনীয় বিন্যাসে ব্যতিক্রম দেখা যায়। অতএব সন্ধিগত মৌলগুলির সাধারণ ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হল $(n-1)d^{1-10}ns^2$ অথবা $(n-1)d^{1-10}ns^1$ (যেখানে n হল বহিঃস্থ কক্ষের মুখ্য কোয়ান্টাম সংখ্যা)। কিছু মৌলের ক্ষেত্রে ইলেকট্রনীয় বিন্যাসে ব্যতিক্রম ঘটলেও দ্বিতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর প্যালাডিয়াম মৌলটির প্রসঙ্গ উল্লেখ করা প্রয়োজন। ইলেকট্রনীয় বিন্যাস রীতি অনুযায়ী এই মৌলটির বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস হওয়া উচিত $4d^8 5s^2$. কিন্তু, অধিকতর বিনিময় শক্তি লাভের জন্য মৌলটির বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস হয় $4d^{10} 5s^0$. প্রথম সন্ধিগত

মৌল শ্রেণীর একাদশ গ্রুপের কপারের মতই ইলেকট্রন বিন্যাসে পরিবর্তন দেখা যায় ওই একই গ্রুপের অপর দুটি মৌল অর্থাৎ সিলভার ও গোল্ডের ক্ষেত্রেও।



চিত্র 4.1 ঃ বিভিন্ন পরমাণুর পারমাণবিক সংখ্যা বৃদ্ধির সঙ্গে পারমাণবিক চিত্র ঃ কক্ষকগুলির শক্তির পরিবর্তন

সারণী 4.2 ঃ দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ইলেকট্রনীয় বিন্যাস

দ্বিতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণী		তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণী	
মৌল	ইলেকট্রনীয় বিন্যাস	মৌল	ইলেকট্রনীয় বিন্যাস
Y	[Kr] $4d^1 5s^2$	La	[Xe] $5d^1 6s^2$
Zr	[Kr] $4d^2 5s^2$	Hf	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$
Nb	[Kr] $4d^4 5s^1$	Ta	[Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$
Mo	[Kr] $4d^5 5s^1$	W	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$
Tc	[Kr] $4d^6 5s^1$	Re	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$
Ru	[Kr] $4d^7 5s^1$	Os	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$
Rh	[Kr] $4d^8 5s^1$	Ir	[Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$
Pd	[Kr] $4d^{10} 5s^0$	Pt	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$
Ag	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	Au	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Cd	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	Hg	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

এই আলোচনার শেষে বিশেষভাবে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে আয়নায়নের সময় কিন্তু *ns* কক্ষক থেকে ইলেকট্রন আগে নির্গত হয় এবং *ns* কক্ষক শূন্য হয়ে গেলে *nd* কক্ষক থেকে ইলেকট্রন নির্গত হয়। বাস্তবে 3*d* কক্ষক ভর্তি হওয়ার পর ঐ কক্ষকের ইলেকট্রনের ওপর অনেক বেশি কার্যকরী নিউক্লিয়াস আধান কাজ করে এবং তার ফলে 3*d* কক্ষকের শক্তি 4*s* কক্ষক থেকে হ্রাস পায়।

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(i) পটাশিয়াম-এর ক্ষেত্রে 3*d* ও 4*s* কক্ষক দুটির মধ্যে কোন্ কক্ষকটি কমশক্তি সম্পন্ন?

(ii) একটি সন্ধিগত মৌলশ্রেণীতে দশটি মৌল থাকে কেন?

(iii) Ti^{+3} আয়নের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস লিখুন।

4.3 সন্ধিগত মৌলগুলির সাধারণ বৈশিষ্ট্য

আগের বিভাগে সন্ধিগত মৌলের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস সম্পর্কে আপনাদের কিছু ধারণা দেওয়া হয়েছে। এইরূপ ইলেকট্রনীয় বিন্যাসের ফলে সন্ধিগত মৌলের কতকগুলি শ্রেণীগত বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায়। এই বৈশিষ্ট্যগুলি নিচে উল্লেখ করা হল।

(ক) সমস্ত সন্ধিগত মৌলই কঠিন ও শক্ত ধাতু এবং উচ্চ গলনাংক ও স্ফুটনাংক বিশিষ্ট।

(খ) এরা সকলেই অন্যান্য ধাতুর সহিত ও নিজেদের মধ্যে ধাতু সংকর গঠন করে।

(গ) এরা সকলেই তাপ ও বিদ্যুতের সুপরিবাহী।

(ঘ) এদের মধ্যে প্রায় সকলেই যথেষ্ট পরাধর্মী ও সক্রিয় হওয়ার জন্য খনিজ অ্যাসিডে দ্রবীভূত হয়। কেবল মাত্র Cu, Ag, Au, Pd ও Pt নিষ্ক্রিয় এবং এরা খনিজ অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে না।

(ঙ) এদের বেশিরভাগ মৌলই বিভিন্ন যৌগে একাধিক যোজ্যতা প্রদর্শন করে।

(চ) অধিকাংশ ক্ষেত্রেই এদের যৌগগুলি নানা বর্ণের হয়।

(ছ) ক্ষুদ্র আয়নীয় ব্যাসার্ধ, তুলনামূলকভাবে অধিক ধনাত্মক আধান ও নিম্ন শক্তির ফাঁকা কক্ষক থাকার জন্য সন্ধিগত মৌলগুলি তাদের বিভিন্ন জারণ সংখ্যায় প্রচুর পরিমাণে সবর্গীয় যৌগ গঠন করে থাকে। সবর্গীয় যৌগ গঠনের সময় সন্ধিগত মৌলগুলি *d* কক্ষক ব্যবহারের সঙ্গে সঙ্গে *s* ও *p* কক্ষকও ব্যবহার করে থাকে।

(জ) এদের যৌগগুলির অনেকের মধ্যে অযুগ্ম সংখ্যায় *d*-ইলেকট্রন থাকার ফলে যৌগগুলি পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয়।

(ঝ) অনেক সন্ধিগত মৌল ও তাদের যৌগগুলি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অনুঘটকের কাজ করে থাকে।

4.4 সন্ধিগত মৌলগুলির ধর্মের পর্যাবৃত্তি

আগের বিভাগে আপনারা সন্ধিগত মৌলগুলির বিশেষ বিশেষ ধর্মগুলি সম্পর্কে কিছু ধারণা পেয়েছেন। এই বিভাগে আমরা মৌলগুলির ধর্মের পর্য্যাবৃত্তি আলোচনা করব। নিচের সারণীতে (4 : 3) প্রথম শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলগুলির কিছু ধর্ম দেওয়া হল। সারণীটি দেখলে আপনারা দেখবেন যে এই মৌলগুলির ধর্মের বিরাট কিছু পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায় না। *s* অথবা *p*-ব্লক মৌলগুলির সঙ্গে সন্ধিগত মৌলগুলির এখানেই তফাৎ। এই পার্থক্যের কারণ হল যে, সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে ভেতরের *d* কক্ষক অর্থাৎ $(n-1)d$ কক্ষকে ইলেকট্রন যোগ করা হচ্ছে। আবার প্রথম শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলগুলির তুলনায় দ্বিতীয় বা তৃতীয় শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলগুলির ধর্ম অনেকাংশে তফাৎ। কিন্তু দ্বিতীয় ও তৃতীয় শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলগুলির পরস্পরের মধ্যে ধর্মের প্রচুর মিল লক্ষ্য করা যায়। এইবারে আমরা এই ধর্মগুলি সম্পর্কে বিশদ আলোচনা করব।

4.4.1 পারমাণবিক ব্যাসার্ধ, ধাতব ব্যাসার্ধ, পারমাণবিক আয়তন ও ঘনত্ব

সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর অর্থাৎ পর্যায়ের বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে পারমাণবিক ব্যাসার্ধের ক্রমাগত হ্রাস ঘটে। সারণী 4.3 লক্ষ্য করলে এ সম্পর্কে আপনারা সম্যক ধারণা পাবেন। পর্যায়ের বাম দিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে নিউক্লিয়াসের আধান এক একক করে বৃদ্ধি পায়, তেমনই আভ্যন্তরীণ *d* কক্ষকে ইলেকট্রন সংখ্যা একই ভাবে বৃদ্ধি পায়। যেহেতু, *d* কক্ষকের আবরণী ক্ষমতা অনেক কম, সেহেতু নিউক্লিয়াসের কার্যকরী আধান অপেক্ষাকৃত বেশী থাকে; ফলে পারমাণবিক ব্যাসার্ধের ক্রমাগত হ্রাসপ্রাপ্তি ঘটে। এই সংকোচনকে '*d*-সংকোচন' বলা হয়। *ns* কক্ষকের ইলেকট্রন অপর *ns* কক্ষকের ইলেকট্রনকে অথবা *np* অক্ষকের ইলেকট্রন অপর *np* কক্ষকের ইলেকট্রনকে যতখানি আবরণ করে তার থেকে $(n-1)d$ কক্ষকের ইলেকট্রন *ns* কক্ষকের-ইলেকট্রনকে অনেক বেশী আবরণ করে। তাই স্ক্যানডিয়াম থেকে কপারে পারমাণবিক ব্যাসার্ধের যত হ্রাস প্রাপ্তি ঘটে তার থেকে অনেক বেশি হ্রাস ঘটে সোডিয়াম থেকে ক্লোরিনের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ। সারণী 4.3 লক্ষ্য করলে দেখতে পাবেন পর্যায়ের শেষ দিকের মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধ হ্রাস পাওয়ার পরিবর্তে সামান্য বৃদ্ধি পায়। একটি সন্ধিগত শ্রেণীর শেষের দিকের মৌলগুলির *d* কক্ষকে ইলেকট্রনের সংখ্যাধিক্য হওয়ার ফলে ইলেকট্রনগুলির মধ্যে বিকর্ষণজনিত কারণেই পারমাণবিক ব্যাসার্ধের এই বৃদ্ধি ঘটে।

ল্যান্থানাইড মৌলগুলির ক্ষেত্রে সর্বশেষ ইলেকট্রনগুলি আভ্যন্তরীণ 4*f* কক্ষকে স্থান লাভ করে। যেহেতু 4*f* কক্ষকের আবরণী ক্ষমতা আরও কম, এই মৌলগুলির ক্ষেত্রে নিউক্লিয়াসের কার্যকরী আধান খুব বেশী থাকে। ফলে, ল্যান্থানাইড মৌলগুলির ক্ষেত্রে আরও বেশি সংকোচন লক্ষ্য করা যায় এবং এই সংকোচনকে 'ল্যান্থানাইড সংকোচন' বলা হয়। ল্যান্থানাইড মৌলগুলির পরেই পর্যায় সারণীতে স্থান লাভ করে তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলি। এই মৌলগুলির ক্ষেত্রেও এই ল্যান্থানাইড সংকোচনের প্রভাব অনুভূত হয়। সুতরাং যদিও একই শ্রেণী বা গ্রুপের অন্তর্গত মৌলগুলির ক্ষেত্রে ওপর থেকে নিচে নামলে পারমাণবিক ব্যাসার্ধের বৃদ্ধি হয়, সন্ধিগত দ্বিতীয় ও তৃতীয় শ্রেণীর একই গ্রুপের

সারণী 4.3

প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণির মৌলগুলির কিছু ধর্ম

*ধর্ম		Sc(21)	Ti(22)	V(23)	Cr(24)	Mn(25)	Fe(26)	Co(27)	Ni(28)	Cu(29)	Zn(30)
পারমাণবিক গুরুত্ব		44·956	47·90	50·942	51·996	54·938	55·847	58·933	58·710	63·54	65·37
ধাতব ব্যাসার্ধ (pm)		164	147	135	130	135	126	125	125	128	137
**আয়নীয় ব্যাসার্ধ (pm)		81 (III)	76·68 (III), (IV)	74·60 (III), (IV)	84·69 (II), (III)	80·66 (II), (III)	76·64 (II), (III)	74·63 (II), (III)	72·62 (II), (III)	96·69 (I), (II)	74 (II)
সমযোজী ব্যাসার্ধ (pm)		144	132	122	118	117	116	115	117	125	
স্ফুটনাংক (K)		3000	3533	3673	2753	2370	3273	3173	3005	2868	1180
গলনাংক (K)		1812	1948	2173	2163	1517	1808	1768	1726	1356	692
ঘনত্ব × 10^3 kgm^{-3}		3·0	4·5	6·11	7·2	7·44	7·86	8·86	8·90	8·92	7·13
তড়িৎঋণাত্মকতা (অ্যালরেড-রোকো)		1.2	1·3	1·45	1·55	1·6	1·65	1·7	1·75	1·75	1·65
আয়নায়ন শক্তি $kJ\ Mol^{-1}$	প্রথম	633	659	650	653	717	762	759	736	745	906
	দ্বিতীয়	1235	1309	1414	1591	1509	1561	1644	1751	1958	1732
	তৃতীয়	2388	2648	2866	2992	3259	2958	3230	3391	3556	3828

* বন্ধনীর ভিতরের সংখ্যা মৌলের পারমাণবিক সংখ্যা নির্দেশ করছে।

** বন্ধনীর ভিতরের মান ধাতব আয়নের জারণ স্তর নির্দেশ করছে।

অন্তর্গত মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধের মান প্রায় একই থাকে (সারণী 4.4)। এর ফলে, সন্ধিগত দ্বিতীয় ও তৃতীয় শ্রেণীর একই গ্রুপের অন্তর্গত মৌলগুলির ভৌত ও রাসায়ণিক ধর্মের অনেক মিল দেখা যায়।

সারণী 4.4 : **সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্দ্ধ (পিকোমিটার এককে)**

শ্রেণী	4	5	6	7	8	9	10	11	12
*প্রথম সন্ধিগত	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
মৌল শ্রেণী	147	135	130	135	126	125	125	128	137
*দ্বিতীয় সন্ধিগত	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
মৌল শ্রেণী	160	147	140	135	134	134	137	144	152
*তৃতীয় সন্ধিগত	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
মৌল শ্রেণী	159	147	141	137	135	136	139	144	155

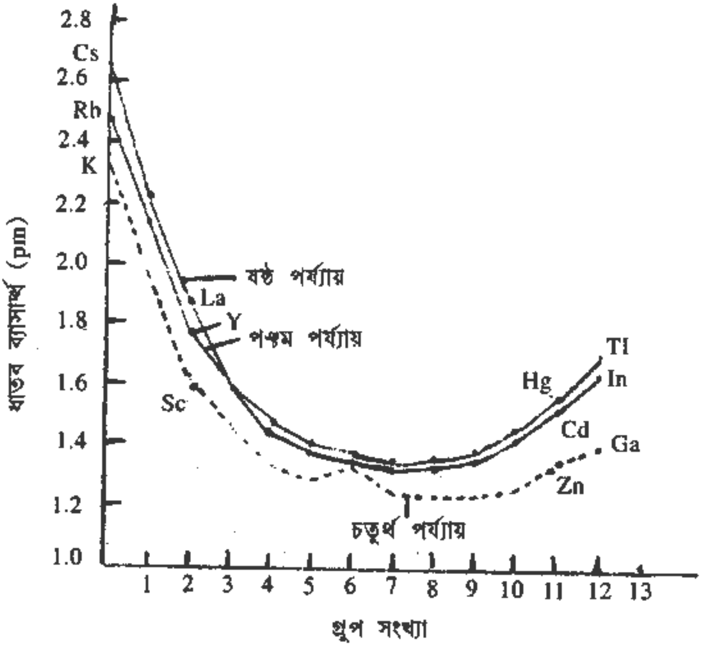
সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির আয়নীয় ব্যাসার্ধের ক্ষেত্রেও অনুরুপ পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায়। সারণী 4.5-এ সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর বিভিন্ন মৌলের M^{+4} আয়নের আয়নীয় ব্যাসার্ধের মান দেওয়া হয়েছে। এই মানগুলি লক্ষ্য করলে দেখা যাবে ল্যান্থানাইড সংকোচনের ফলে একই গ্রুপের অন্তর্গত দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির আয়নীয় ব্যাসার্ধের মান প্রায় এক।

সারণী 4.5 : **বিভিন্ন শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলের M^{+4} আয়নের আয়নীয় ব্যাসার্দ্ধ (পিকোমিটার এককে) (আলকের সবর্গাঙ্ক 6)**

শ্রেণী →	4	5	6	7	8	9	10
মৌল	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**
	60·5	58	55	53	58·5	53	48
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
	72	68	65	64·5	62	60	61·5
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	71	68	66	63	63	62·5	62·5

S-ব্লক এবং সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির ধাতব ব্যাসার্ধের মান পর্যায় বরাবর কিভাবে পরিবর্তিত হয় তা চিত্র 4.2-তে দেওয়া হয়েছে।

এই চিত্রটি পর্যবেক্ষণ করলে দেখা যাবে যে প্রথম শ্রেণীর মৌলগুলি থেকে দ্বিতীয় শ্রেণীর মৌলগুলিতে গেলে অথবা দ্বিতীয় শ্রেণীর মৌলগুলি থেকে তৃতীয় শ্রেণী অর্থাৎ সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলিতে গেলে ধাতব ব্যাসার্ধ প্রচুর পরিমাণে হ্রাসপ্রাপ্ত হয়। কিন্তু সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায়



চিত্র 4.2 ঃ ব্লক, ব্লক ও সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ধাতব ব্যাসার্ধের পরিবর্তন

বরাবর ধাতব ব্যাসার্ধের হ্রাস প্রাপ্তির পরিমাণ অনেকাংশে কম। সারণী 4.6টি পর্যবেক্ষণ করলেও এ সম্পর্কে সঠিক ধারণা পাওয়া যাবে। প্রত্যেক পর্যায়ের শেষ ভাগের মৌলগুলির ধাতব ব্যাসার্ধের মান সামান্য পরিমাণ বৃদ্ধি প্রাপ্ত হয়। এই মৌলগুলির ক্ষেত্রে *d* কক্ষকে বেশী সংখ্যক ইলেকট্রন থাকে। এই ইলেকট্রনগুলির নিজেদের মধ্যে বিকর্ষণের কারণেই ধাতব ব্যাসার্ধের সামান্য বৃদ্ধি হয়।

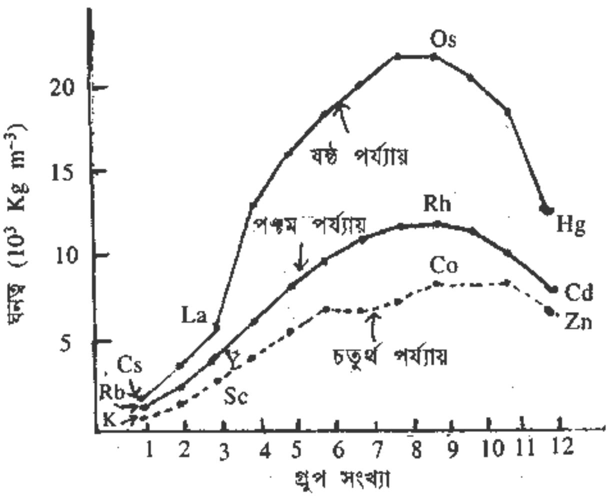
সারণী 4.6 ঃ **গ্রুপ 1 থেকে গ্রুপ 13-এর অন্তর্গত কিছু মৌলের ধাতব ব্যাসার্ধ (পিকোমিটার এককে)**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
235	197	164	147	135	130	135	126	125	125	128	137	141
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
248	215	178	160	146	139	136	134	134	137	146	154	166
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
267	222	188	160	149	141	137	135	136	139	146	157	171

মৌলের পারমাণবিক আয়তন মৌলটির পারমাণবিক ব্যাসার্ধের ওপর নির্ভরশীল অর্থাৎ পারমাণবিক ব্যাসার্ধ যত বাড়বে, পারমাণবিক আয়তনও তত বৃদ্ধি পাবে। তাই সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্র পর্যায় বরাবর মৌলের পারমাণবিক আয়তন পারমাণবিক ব্যাসার্ধের অনুরূপভাবে পরিবর্তিত হবে। মৌলের ঘনত্বও মৌলটির পারমাণবিক ব্যাসার্ধের ওপর নির্ভর করে। মৌলটির পারমাণবিক ব্যাসার্ধ যত কম হবে, মৌলটির ঘনত্ব তত বেশি হবে। তাই সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর মৌলগুলির ঘনত্ব ক্রমাগত বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর ঘনত্বের বৃদ্ধির পরিমাণ প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির নিয়মিত ঘনত্ব বৃদ্ধি প্রাপ্তির তুলনায় কিছুটা অনিয়মিত (সারণী 4.7)। আবার, যে কোন শ্রেণী বা গ্রুপের ক্ষেত্রে c ওপর থেমে নিচে নামলে মৌলগুলির ঘনত্বের বৃদ্ধি ঘটে (চিত্র ঃ 4.3)।

সারণী 4.7 ঃ **বিভিন্ন গ্রুপের সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ঘনত্ব (293K, 10^3 Kg m^{-3} এককে)**

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	4·5	6.11	7·2	7·44	7·86	8·86	8·9	8·92	7·13
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4·5	6·5	8·57	10·28	11·5	12·41	12·39	11·99	10·49	8·65
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6·17	13·28	16·65	19·3	21·0	22·57	22·61	21·41	19·32	13·53



চিত্র 4.3 ঃ *s* ব্লক, *p* ব্লক ও তিনটি সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ঘনত্বের পর্যায়গত পরিবর্তন

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ—

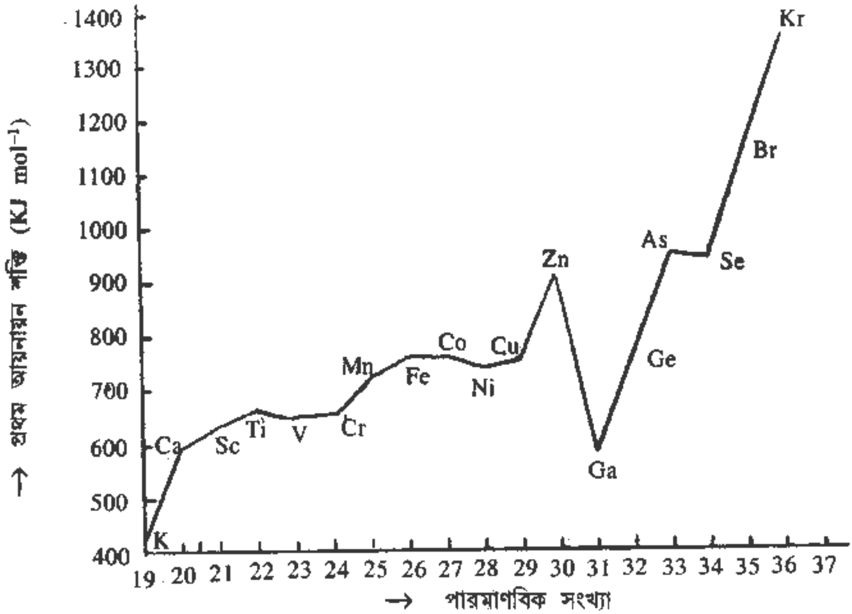
(iv) কোন মৌলের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ বেশি?

(ক) V অথবা Ti, (খ) Cr অথবা Mo, (গ) Fe অথবা Os, (ঘ) Sc অথবা Mn।

(v) জিঙ্ক-এর পারমাণবিক ব্যাসার্ধ কেন কপারের থেকে বেশি?

4.4.2 আয়নায়ন শক্তি

সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর অর্থাৎ পর্যায়ের বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে মৌলগুলির নিউক্লিয়াসের কার্যকরী আধান ক্রমাগত বৃদ্ধি পায়। যোজ্যতা কক্ষক অর্থাৎ *ns* কক্ষকের ইলেকট্রন দুটি নিউক্লিয়াস দ্বারা অধিকতর শক্তিতে আকর্ষিত হয়। ফলে যোজ্যতা কক্ষের সংকোচন ঘটে। মৌলগুলির পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষক থেকে ইলেকট্রন অপসারণ করতে অধিকতর শক্তির প্রয়োজন ঘটে এবং পর্যায় বরাবর মৌলগুলির আয়নায়ন শক্তির বৃদ্ধি ঘটে। সারণী 4.3 লক্ষ্য করলেই আপনারা দেখবেন যে দু-একটি ব্যতিক্রম ছাড়া প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে বাস্তবিকই Sc থেকে Zn-এর দিকে অগ্রসর হলে প্রথম আয়নায়ন শক্তির মানের বৃদ্ধি ঘটে। মুল শ্রেণীর অর্থাৎ *s* ও *p* ব্লক মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর পারমাণবিক ব্যাসার্ধের হ্রাস প্রাপ্তি সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলি অপেক্ষা অনেক বেশি হয় বলে, সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে আয়নায়ন শক্তির বরাবর বৃদ্ধি তুলনামুলকভাবে অনেক কম (চিত্র 4.4)। দু-একটি ব্যতিক্রম ছাড়া দ্বিতীয় ও তৃতীয় আয়নায়ন শক্তির ক্ষেত্রেও অনুরূপ ঘটনা ঘটে। ব্যতিক্রমগুলি হল—(ক) $3d^5$ ইলেকট্রন বিন্যাস বেশি স্থায়ী হওয়ার



চিত্র 4.4 ঃ চতুর্থ পর্য্যায়ের মৌলগুলির প্রথম আয়নায়ন শক্তির পরিবর্তন

জন্য Cr-এর দ্বিতীয় আয়নায়ন শক্তি এবং Mn-এর তৃতীয় আয়নায়ন শক্তির মান অপেক্ষাকৃত বেশি, (খ) অনুরূপভাবে $3d^{10}$ ইলেকট্রন বিন্যাস স্থায়ী হওয়ার জন্য Cu-এর দ্বিতীয় আয়নায়ন শক্তির মান বেশি। এখানে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে *ns* এবং $(n - 1)d$ কক্ষকের শক্তির মধ্যে বিরাট কোন পার্থক্য না থাকার ফলে সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে ধারাবাহিক (successive) আয়নায়ন শক্তিগুলির অর্থাৎ দ্বিতীয়, তৃতীয় ইত্যাদি আয়নায়ন শক্তিগুলির মানের ক্রমান্বয়ে বৃদ্ধির হার মুলশ্রেণীর মৌলগুলির তুলনায় অনেক কম।

পর্যায় সারণীর শ্রেণী বা গ্রুপের অন্তর্গত মৌলগুলির ক্ষেত্রে ওপর থেকে নিচের দিকে গেলে দেখা যাবে দ্বিতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলের আয়নায়ন শক্তির মান একই গ্রুপের সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলটির তুলনায় কম। কিন্তু একই গ্রুপের তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলটির ক্ষেত্রে আয়নায়ন শক্তির মানের বৃদ্ধি ঘটে। তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে ল্যান্থানাইভ সংকোচনের ফলে নিউক্লিয়াসের কার্যকরী আধান অপেক্ষাকৃতভাবে বেশি আকার ফলেই এই ধরনের ব্যতিক্রম ঘটে।

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ—

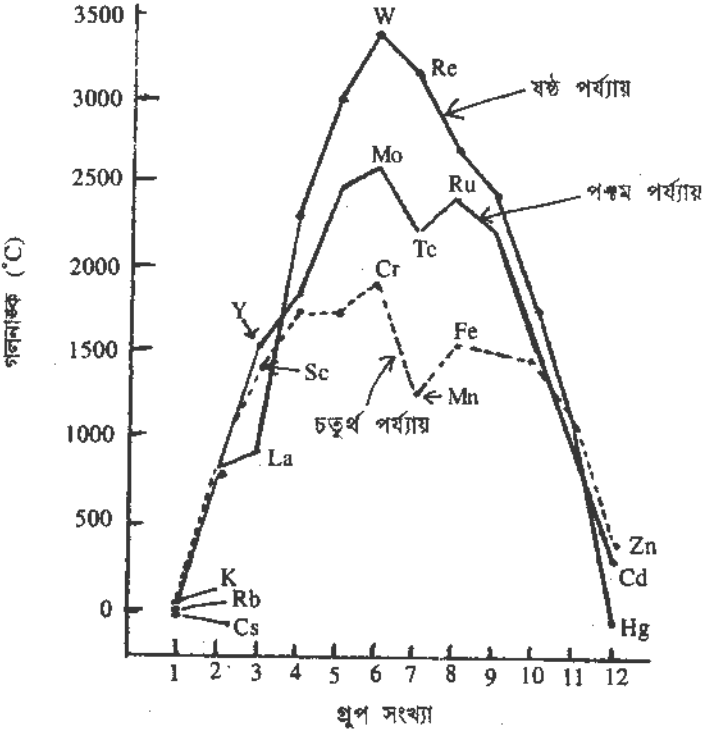
(vi) Cu, Ag, Au এই তিনটি মৌলের প্রথম আয়নায়ন শক্তির মানগুলির পরিবর্তন ঘটে এইভাবে ঃ Cu > Ag < Au। এইরূপ পরিবর্তনের কারণ কি?

4.4.3 গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক

সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলি উচ্চ গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক বিশিষ্ট এই মৌলগুলি ধাতব প্রকৃতির এবং ধাতুর পরমাণুগুলি নিজেদের মধ্যে সুদৃঢ় ধাতব বন্ধনে (metallic bond) আবদ্ধ থাকে। এইভাবে আবদ্ধ থাকার ফলে সন্ধিগত মৌলগুলি ধাতব কেলাস গঠন করে। ধাতব কেলাসে যোজ্যতা-ইলেকট্রনগুলি কেলাসে অবস্থিত অগণিত ধাতব পরমাণুর যৌথ কর্তৃত্বাধীন এবং এই ইলেকট্রনগুলি ধাতব জালকের মধ্যে সহজেই সঞ্চরণ করতে পারে। ইলেকট্রনগুলির এইরকম সচলতার জন্যই ধাতব-বন্ধন দৃঢ় হয়। সুতরাং ধাতব-বন্ধনের শক্তি ধাতব কেলাসের ইলেকট্রনগুলির মুক্ত-গতিশীলতার ওপর নির্ভর করে। সুতরাং যত বেশি সংখ্যক যোজ্যতা ইলেকট্রন ধাতব বন্ধনে অংশ গ্রহন করবে, ততই সুদৃঢ় হবে ধাতব বন্ধন। সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে *d* কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি ধাতব বন্ধনে অংশ গ্রহন করে। *d* কক্ষকে যত বেশি সংখ্যক অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকবে, ততই ধাতুর পরমাণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক বন্ধন শক্তি বৃদ্ধি পাবে; ফলে মৌলগুলির গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি পায়। *s* এবং *p* ব্লক মৌলগুলির ক্ষেত্রে ধাতব বন্ধনে *d* কক্ষক ইলেকট্রনের অংশগ্রহণ সম্ভবপর নয়। তাই প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর প্রথম মৌল এর গলনাঙ্ক Sc-এর ঠিক আগের মৌল Ca-এর তুলনায় প্রায় 700K বেশি। কিন্তু *d* কক্ষকে অযুগ্মিত ইলেকট্রনের সংখ্যা বৃদ্ধি পাওয়ার সঙ্গো সঙ্গোই যে গলনাঙ্কের মান বৃদ্ধি পাবে এই ধারণা সবসময় সঠিক নয়। প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর গলনাঙ্ক ধীরে ধীরে বৃদ্ধি পায়; কিন্তু Mn-এর ক্ষেত্রে গলনাঙ্ক হঠাৎ কমে যায়, যদিও Mn-এর *d* কক্ষকে সবচেয়ে বেশি সংখ্যক অর্থাৎ পাঁচটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকে। Mn-এর পর Fe-এর গলনাঙ্ক বেশ কিছুটা বৃদ্ধি পায় এবং পরবর্তী মৌলগুলির ক্ষেত্রে অযুগ্মিত *d*-ইলেকট্রন সংখ্যা হ্রাস পাওয়ার ফলে গলনাঙ্ক ক্রমাগত হ্রাস পায়। Zn-

এর ক্ষেত্রে *d* কক্ষক সম্পূর্ণভাবে পূর্ণ থাকার ফলে এই ধাতুটির গলনাঙ্ক উল্লেখযোগ্যভাবে কম হয় এবং Zn একটি নরম ধাতু।

দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির গলনাঙ্কের মান প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলি অপেক্ষা অনেক বেশী। কিন্তু জিঙ্ক-এর মত Cd এবং Hg এই দুটি মৌলর গলনাঙ্ক বেশ কম (চিত্র 4.5)। এখানে উল্লেখ করা উচিত যে ধাতব বন্ধনের শক্তির মান কম হওয়ার ফলেই Hg একটি তরল ধাতু আর Cd-কে একটি নবম ধাতু হিসাবেই গণ্য করা হয়।



চিত্র 4.5 ঃ চতুর্থ, পঞ্চম ও ষষ্ঠ পর্য্যায়ের *s* ব্লক, *p* ব্লক এবং সন্ধিগত মৌলগুলির গলনাংকের পর্য্যায়গত পরিবর্তন

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ—

(vii) মার্কারি কেন তরল ধাতু?

4.4.4 অপরাধর্মিতা

সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে অপরাধর্মিতার মান তুলনামুলকভাবে বেশ কম হয়। দু-একটি ব্যতিক্রম ছাড়া সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর যে কোন শ্রেণীর ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর অর্থাৎ বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে অপরাধর্মিতার মান বৃদ্ধি পায়। প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে

Mn এবং Zn এই দুটি মৌলের ক্ষেত্রে ব্যতিক্রম ঘটে—এদের অপরাধর্মিতার মান হ্রাসপ্রাপ্ত হয়। অপরাধর্মিতার মানের বৃদ্ধি-হার বেশ মন্থর। এর মূল কারণ হল পর্যায় বরাবর মৌলগুলির ক্ষেত্রে ইলেকট্রনগুলি আভ্যন্তরীণ *d* কক্ষকে স্থান লাভ করে। Sc থেকে Cu পর্যন্ত অপরাধর্মিতার বৃদ্ধির প্রবণতা মৌলগুলির ধাতব প্রকৃতির হ্রাসপ্রাপ্তিই নির্দেশ করে। ফলে ধাতুগুলির বিজারন ক্ষমতা অর্থাৎ সক্রিয়তার হ্রাসপ্রাপ্তি হয়।

4.4.5 তড়িৎ-দ্বার বিভব

একটি ধাতব মৌলের একটি দণ্ডকে যদি ওই ধাতুটির একটি তড়িৎ বিশ্লেষ্য লবণের দ্রবণে ডুবিয়ে রাখা হয় তবে ধাতু-দণ্ড থেকে দ্রবণে ধাতুটির ধনাত্মক আয়ন প্রেরণ করার প্রবণতা দেখা যায়। ফলে ধাতু-দণ্ডটিতে ইলেকট্রনের আধিক্য ঘটে এবং ধাতুটি ঋণাত্মক বা নেগেটিভধর্মী হয়। আবার, একই সঙ্গে এর বিপরীত ঘটনা ঘটে অর্থাৎ দ্রবনটি দ্রবণের মধ্যে অবস্থিত ধনাত্মক বা পজিটিভ আয়নগুলিকে ধাতু-দণ্ডটিতে পাঠাবার চেষ্টা করে। এইভাবে ধাতু দণ্ডটি ধনাত্মক বা পজিটিভধর্মী হয়। এই দুই প্রক্রিয়া বিপরীতধর্মী, কিন্তু সাধারণতঃ এই দুটি প্রক্রিয়ার ফল ভিন্ন প্রকারের হয়। ফলে ধাতু এবং দ্রবনের মধ্যে একটি তড়িৎ-বিভবের সৃষ্টি হয়। এই তড়িৎ-বিভবকেই তড়িৎ-দ্বার বিভব (electrode potential) বলা হয়। তড়িৎদ্বার বিভবের মান ধাতুর প্রকৃতি, দ্রবণের গাঢ়ত্ব এবং তাপমাত্রার ওপর নির্ভরশীল। দ্রবণটির গাঢ়ত্ব যদি এক মোলার হয় এবং তাপমাত্রা যদি 298°K হয় তবে তড়িৎ-দ্বার বিভবকে প্রমাণ তড়িৎ-দ্বার বিভব (Standard electrode potential) বলা হয়। প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের মান সরাসরি পরিমাপ করা যায় না। সুতরাং প্রমাণ অড়িৎ-দ্বার বিভব মাপতে গেলে প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (SHE)— এই নির্দিষ্ট তড়িৎ-দ্বারটির সাহায্য নেওয়া হয়। এই নির্দিষ্ট তড়িৎ-দ্বারটি এক বায়ুমন্ডলীয় চাপে রাখা হাইড্রোজেন গ্যাস এবং এক মোলার মাত্রার অ্যাসিড দ্রবণ (H^+) নিয়ে গঠিত। প্রচলিত প্রথা অনুযায়ী প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎ-দ্বার বিভবকে শূন্য ধরা হয়।

কোন তড়িৎ-দ্বারের তড়িৎ-দ্বার বিভব মাপতে গেলে, ওই তড়িৎ-দ্বারটি প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎ-দ্বারের সঙ্গে যুক্ত করে একটি তড়িৎ-কোষ প্রস্তুত করা হয় এবং এই তড়িৎকোষের তড়িৎ-চালক বল মাপলেই তড়িৎ-দ্বারটির তড়িৎ-দ্বার বিভবের মান জানা যায়। সাধারণতঃ একটি তড়িৎ-দ্বারের প্রমান তড়িৎ-দ্বার বিভবের মান যত বেশি ঋণাত্মক হবে, তড়িৎ-দ্বারটি প্রস্তুত করতে প্রয়োজনীয় ধাতুটির বিজারণ ধর্ম তত প্রবল হবে। অনুরূপভাবে প্রমাণ তড়িৎ-দ্বার বিভবের মান যত বেশি ধনাত্মক হবে, তত ধাতব আয়নটির জারণ ক্ষমতা বৃদ্ধি পাবে। সুতরাং প্রমান তড়িৎ-দ্বার বিভব ধাতুর সক্রিয়তা, পরাধর্মিতা এবং বিজারন ক্ষমতার নির্দেশক।

প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে সাধারণ জারন-স্তর হল + II এবং + III. সুতরাং M/M(II) এবং M/M(III) এই দুটি তড়িৎ-দ্বারের প্রমান তড়িৎ দ্বার বিভবের মান (সারণী 4.8) জানতে পারলে সন্ধিগত মৌলগুলির সক্রিয়তা সম্বন্ধে সম্যক ধারণা অর্জন সম্ভব।

সারণী 4.8 ঃ **প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির বিভিন্ন জারন-স্তরে প্রমাণ তড়িৎ-দ্বার বিভবের মান (Volt এককে; SHE-এর সাপেক্ষে)**

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E^{\circ}_{M/M(II)}$	—	– 1·63	– 1·19	– 0·91	– 1·18	– 0·44	– 0·28	– 0·25	+ 0·34	– 0·76
$E^{\circ}_{M/M(III)}$	– 2·1	– 1·2	– 0·86	– 0·74	– 0·28	– 0·04	+ 0·40	—	—	—

সারণী 4.8 থেকে প্রমান তড়িৎ-দ্বার বিভবের মানগুলি পর্যবেক্ষণ করলে নিচের সিদ্ধান্তগুলিতে উপনীত হওয়া যায় ঃ—

(ক) সাধারণতঃ পর্যায় বরাবর অর্থাৎ পর্যায়ের বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে ধাতুগুলির সক্রিয়তা কমে।

(খ) Mn-এর দ্বিতীয় আয়নায়ন শক্তির মান কম হওয়ার ফলে, এই ধাতুটি Cr-এর তুলনায় বেশি সক্রিয়।

(গ) কপার ব্যতিরেকে প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর সকল মৌলগুলির M/M(II) তড়িৎ-দ্বারের প্রমান তড়িৎ-দ্বার বিভবের মান ঋণাত্মক। সুতরাং প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মধ্যে কপারই একমাত্র নিষ্ক্রিয় ধাতু। উচ্চ ঊর্ধ্বপাতন শক্তি (sublimation energy), উচ্চ ধাতব বন্ধন শক্তি এবং উচ্চ আয়নায়ন শক্তি কপারের নিষ্ক্রিয়তার জন্য দায়ী।

(ঘ) ধাতব বন্ধন শক্তি এবং ঊর্ধ্বপাতন শক্তি কম হওয়ার ফলে প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর শেষ মৌল হওয়া সত্ত্বেও জিঙ্ক প্রচন্ড সক্রিয় ধাতু।

(ঙ) $E^{\circ}_{M/M(III)}$-এর মানগুলি পর্যবেক্ষণ করলেও এই সিদ্ধান্তে আসা যায় যে পর্যায় বরাবর অর্থাৎ পর্যায়ের বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির সক্রিয়তা কমে।

দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির সক্রিয়তা একই গ্রুপের প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌল অপেক্ষা অপেক্ষাকৃত কম। উচ্চ ঊর্ধ্বপাতন শক্তি, উচ্চ ধাতব বন্ধন শক্তি এবং উচ্চ আয়নায়ন শক্তির ফলেই কপারের মতো সিলভার ও গোল্ড এদুটি ধাতুর প্রমান তড়িৎ দ্বার বিভবের মানগুলি ধনাত্মক অর্থাৎ সিলভার এবং গোল্ড ধাতু দুটি খুব নিষ্ক্রিয়। অপরদিকে Zn ও Cd এ-দুটি ধাতুর প্রমান তড়িৎ দ্বার বিভব ঋনাত্মক কিন্তু মার্কারির ক্ষেত্রে প্রমান তড়িৎদ্বার বিভবের মান ধনাত্মক। অত্যন্ত উচ্চ আয়নায়ন শক্তির জন্যই মার্কারি একটি নিষ্ক্রিয় ধাতু।

স্ব-মুল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ—

(viii) গোল্ড ও সিলভার কেন নিষ্ক্রিয় ধাতু?

4.4.6 সন্ধিগত শ্রেণীর ধাতুগুলির সাধারণ সক্রিয়তা

ধাতুসমূহকে সাধারণতঃ বিজারক পদার্থ হিসাবে ব্যবহৃত করা হয়। সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির

বিজারন ধর্ম সাধারণতঃ পর্যায় বরাবর অর্থাৎ পর্যায়ের বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে হ্রাসপ্রাপ্ত হয়। পর্যায় সারণীর তৃতীয় শ্রেণী বা গ্রুপের মৌলগুলি অর্থাৎ Sc, Y এবং La এই ধাতুগুলি শক্তিশালী বিজারক। চতুর্থ থেকে সপ্তম শ্রেণীর ধাতুগুলি এবং আয়রন, রুদেনিয়াম, অসমিয়াম, কোবাল্ট ও নিকেল— এই ধাতুগুলি তুলনামূলকভাবে কম শক্তিশালী বিজারক। অপরদিকে রেডিয়াম, ইরিডিয়াম, প্ল্যাটিনাম, প্যালাডিয়াম, সিলভার এবং গোল্ড—এই ধাতুগুলি বাস্তবিকই নিষ্ক্রিয়। আবার দ্বাদশ শ্রেণীর জিঙ্ক ও ক্যাডমিয়াম সক্রিয়ক ধাতু কিন্তু মার্কারি একটি নিষ্ক্রিয় ধাতু। সক্রিয়ক ধাতুগুলি প্রোটনিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করে হাইড্রোজেন প্রতিস্থাপিত করে। সাধারণতঃ ধাতুর উর্ধ্বপাতন তাপ, ধাতব বন্ধন শক্তি, আয়নায়ন শক্তি এবং হাইড্রেশন শক্তির (hydration energy) মানের ওপর ধাতুর সক্রিয়তা নির্ভর করে। কোন ধাতুর হাইড্রেশন শক্তির মান যদি অন্যান্য তাপগ্রাহী শক্তি অর্থাৎ উর্ধ্বপাতন তাপ ও আয়নায়ন শক্তির মানকে অতিক্রম করতে পারে, তবেই ধাতুটি সক্রিয়ক হয়। নিষ্ক্রিয় ধাতুগুলির উর্ধ্বপাতন তাপ এবং আয়নায়ন শক্তির উচ্চ মানই ধাতুগুলির নিষ্ক্রিয়তার মূল কারণ।

4.4.7 জারণ স্তর

সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির একাধিক জারন স্তর থাকে। এই জারন স্তরগুলির পরস্পরের মধ্যে পার্থক্য সাধারণতঃ এক একক হয়। সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির এই বৈশিষ্ট্যের কারণ হল—

(ক) এই মৌলগুলির ধারাবাহিক আয়নায়ন শক্তির মানগুলির পরস্পরের মধ্যে বিরাট পার্থক্য থাকে না। (খ) $(n-1)d$ কক্ষক ও ns কক্ষক দুটির শক্তির মানের মধ্যে কম পার্থক্য থাকার ফলে এই দুটি কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি বন্ধন সৃষ্টিতে অংশ গ্রহণ করে। তিনটি সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির বিভিন্ন জারণ স্তর সারণী 4.9-তে দেওয়া হয়েছে। এখানে উল্লেখ করা দরকার যে এই সারণীতে মৌলগুলির নিম্ন জারন স্তরগুলি (শূন্য এবং ঋনাত্মক) দেখানো হয়নি। উপযুক্ত লিগ্যান্ডের উপস্থিতিতে (π গ্রহীতা লিগ্যান্ড যেমন— Co, No, AsR_3, তাইপিরিডিল, অর্থো ফেনানথ্রোলিন ইত্যাদি) মৌলগুলির নিম্ন জারনস্তর স্থায়িত্ব লাভ করে।

এই সারণীটি পর্যবেক্ষণ করলে জারন স্তরগুলির কিছু বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যায় ঃ

(ক) সন্ধিগত শ্রেণীগুলির প্রথম ও শেষ ভাগের মৌলগুলির জারন স্তরের সংখ্যা কম এবং শ্রেণীর মধ্যবর্তি মৌলগুলি বেশি সংখ্যক জারন স্তর দেখায়। উদাহরণ স্বরূপ-Mn-এর ক্ষেত্রে + II থেকে + VII পর্যন্ত জারন স্তর দেখতে পাওয়া যায় কিন্তু প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর প্রথম মৌলটি অর্থাৎ Sc-এর ক্ষেত্রে কেবলমাত্র + III জারণ স্তর এবং শেষ মৌল অর্থাৎ Zn-এর ক্ষেত্রে কেবলমাত্র + II জারণ স্তর দেখা যায়।

এই বৈশিষ্ট্যের মূল কারণ হল যে সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর প্রথম ভাগের মৌলগুলির d কক্ষকে ইলেকট্রন সংখ্যা অত্যন্ত কম আবার শেষ ভাগের মৌলগুলির ক্ষেত্রে d কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি অধিকতর যুগ্মিত অবস্থায় থাকে। শ্রেণীর শেষ ভাগের মৌলগুলির জারন স্তরের সংখ্যা কম হওয়ার অপর একটি কারণ হল মৌলগুলির কার্যকরী নিউক্লিয়ার আধান বেশি হওয়ার d কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি অনেক বেশি প্রবিষ্ট হয়; ফলে এই কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি বন্ধন সৃষ্টিতে অংশগ্রহণ করে না।

সারণী 4.9 ঃ **সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর বিভিন্ন মৌলগুলির জারন স্তর** (স্থায়ী জারন স্তরগুলি মোটা হরফে লেখা হয়েছে)।

শ্রেণী	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
		II	I	II	**II**	II	**II**	**II**	**I**	**II**
	III	III	II	**III**	III	**III**	III	III	**II**	
		IV	III							
			IV		IV	IV	IV	IV	III	
			V	VI	VI	VI				
					VII					
	Y	Zr	Nb.	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			III	III	IV	II	**III**	**II**	**I**	
	III	**IV**								**II**
			V	IV	**VI**	**III**	IV	III	II	
						IV				
				V	VII		VI	IV	III	
						V				
				VI		VI				
						VII				
						VIII				
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	III	**IV**	IV	II	III	II	II	II	I	I
				III	IV	III	III	III	**III**	**II**
			V	IV	V	**IV**	**IV**	**IV**		
				V	VI	VI				
				VI	**VII**	VIII	VI			

(খ) প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে বেশির ভাগ মৌলই II ও III এই দুটি জারন স্তর দেখায়। Sc কেবলমাত্র একটি জারন স্তর III এবং Zn কেবলমাত্র একটি জারন স্তর II দেখায়।

(গ) মূল শ্রেণী অর্থাৎ *s* ও *p* ব্লক মৌলগুলির ক্ষেত্রে যে কোন শ্রেণীর ওপর থেকে নিচে নামলে উচ্চতম জারন স্তরের স্থায়িত্ব নিষ্ক্রিয় ইলেকট্রন-জোড় প্রভাবের (Inert pair effect) ফলে কমে।

কিন্তু সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে বিপরীত ঘটনা ঘটে। উদাহরণস্বরূপ, চতুর্থ শ্রেণীর মৌলগুলির (অর্থাৎ Ti, Zr এবং Hf) ক্ষেত্রে সর্বাপেক্ষা স্থায়ী জারন স্তর হল IV. Ti(IV)-কে উপযুক্ত বিজারকের সাহায্যে Ti(II) বা, Ti(III)-তে বিজারিত করা যায়। কিন্তু Zr ও Hf এই দুটি মৌলের উচ্চতম জারন স্তর অর্থাৎ IV স্তর অত্যন্ত স্থায়ী এবং এই জারন স্তরকে নিম্ন জারন স্তরে বিজারিত করা সম্ভব নয়। অনুরূপভাবে ষষ্ঠ শ্রেণীর মৌলগুলি অর্থাৎ Cr, Mo এবং W-এর ক্ষেত্রে সর্বাপেক্ষা উচ্চ জারন স্তর হল VI। Cr-এর ক্ষেত্রে III এবং VI এদুটি জারন স্তরই খুবই পরিচিত। কিন্তু, Cr(VI) একটি শক্তিশালী জারক। K_2CrO_4 এবং $K_2Cr_2O_7$ শক্তিশালী জারক পদার্থ হিসাবে বহুল ব্যবহৃত। বিক্রিয়ায় Cr(VI) বিজারিত হয়ে Cr(III) গঠন করে। এই ঘটনাই প্রমান করে যে Cr-এর ক্ষেত্রে + III সর্বাপেক্ষা স্থায়ী জারন স্তর। কিন্তু Mo এবং W এই মৌল দুটির ক্ষেত্রে VI জারন স্তর সহজে বিজারিত হয় না। বাস্তবিকই K_2MoO_4 এবং K_2WO_4 জারক দ্রব্য হিসাবে ব্যবহৃত হয় না। সুতরাং, Cr-এর ক্ষেত্রে III জারন স্তর যত সহজে সৃষ্টি হয় তত সহজে Mo(III) এবং W(III) সৃষ্টি হয় না। ফলে, Mo এবং W এই দুটি মৌলের ক্ষেত্রে VI স্তর হল সর্বাপেক্ষা স্থায়ী জারন স্তর। ষষ্ঠ শ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে শ্রেণীর ওপর থেকে নিচে নামলে উচ্চতম জারন স্তর অর্থাৎ VI-জারন স্তরের স্থায়িত্ব বৃধ্বি পায় অর্থাৎ জারন স্তরগুলির স্থায়িত্ব এইভাবে পরিবর্তিত হয় ঃ W(VI) > Mo(VI) > Cr(VI)

বাস্তবিকই দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে নিম্ন জারন স্তরগুলির স্থায়িত্ব তুলনামূলকভাবে অনেক কম। যেখানে প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির প্রধান জারন স্তর হল II এবং III সেখানে দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির অধিকাংশেরই + II এবং III এই দুটি জারন স্তরের যথেষ্ট বিজারন ক্ষমতা আছে—উদাহরণ স্বরূপ Nb(III), Mo(III), W(III), Tc(II) এবং Re(II) বিজারক দ্রব্য হিসাবে ব্যবহৃত হয়। প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির বিভিন্ন জারনস্তর কেমনভাবে জারিত বা বিজারিত হয় তা সারণী 4.10-তে দেখানো হয়েছে।

সারণী 4.10 ঃ **জলীয় দ্রবণে প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির বিভিন্ন জারনস্তরের জারন ও বিজারন ধর্ম**

বিজারক পদার্থ	সর্বাপেক্ষা স্থায়ী	জারক পদার্থ
—	Sc(III)	—
Ti(II), Ti(III)	Ti(IV)	—
V(II), V(III)	V(IV)	V(V) (মেদু জারন ধর্ম)
Cr(II)	Cr(III)	Cr(VI)
—	Mr(II)	Mn(III), Mn(IV), Mn(VII)
Fe(II)	Fe(III)	—
—	Co(II)	Co(III)
—	Ni(II)	—
Cu(I)	Cu(II)	—

সন্ধিগত প্রথম, মৌল শ্রেণীর মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর অর্থাৎ পর্যায়ের বামদিক থেকে ডানদিকে অগ্রসর হলে জলীয় দ্রবণে II জারন স্তরের স্থায়িত্ব ক্রমাগত বৃদ্ধি পায়। কিন্তু আয়রনের ক্ষেত্রে এর ব্যতিক্রম ঘটে—Fe(III) জলীয় দ্রবনে বেশি স্থায়ী। Fe(III) অর্ধপূর্ণ *d* কক্ষক অর্থাৎ d^5 ইলেকট্রনিয় বিন্যাসের জন্যই স্থায়িত্ব অর্জন করে।

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ—

(ix) ReF_7 এই যৌগটির স্থায়িত্ব সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা করুন।

4.5 সবর্গীয় বা জটিল যৌগ গঠন

সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির বৈশিষ্ট্যই হল সবর্গীয় বা জটিল যৌগ গঠন। এই মৌলগুলি তাদের বিভিন্ন জারন স্তরে বিভিন্ন জ্যামিতিক আকার বিশিষ্ট জটিল যৌগ গঠন করে। জটিল যৌগ গঠনের মুল কারণ হল—(ক) সন্ধিগত মৌলগুলি স্বল্পাকৃতি এবং অধিক ধনাত্মক আধান বিশিষ্ট আয়ন গঠন করে এবং (খ) এই আয়নগুলির কমশক্তি বিশিষ্ট আভ্যন্তরীণ *d* কক্ষক আংশিক শূন্য অবস্থায় থাকে। ধাতব আয়নের ওই শূন্য কক্ষকগুলিতে লিগ্যান্ডগুলি ইলেকট্রন জোড় দান করে জটিল যৌগ গঠন করে। নিম্ন জারন স্তরে সন্ধিগত মৌলের আয়নগুলি π ইলেকট্রন গ্রহীতা লিগ্যান্ড যেমন Co, No, PR_3, AsR_3 ইত্যাদি লিগ্যান্ডের সহিত জটিল যৌগ গঠন করে। উচ্চ জারন স্তরে সন্ধিগত মৌলের আয়নগুলি সাধারণতঃ π ইলেকট্রন দাতা লিগ্যান্ড (যেমন O^{-2}, F^{-}) এবং অধিকতর ঋণাত্মক আধানযুক্ত লিগ্যান্ড-এর (যেমন IO_6^{5-}, TeO_6^{-6}) সহিত জটিল যৌগ গঠন করে। বিভিন্ন জটিল যৌগে প্রথম সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির আয়নের সর্বাধিক সবর্গাঙ্ক সাধারণতঃ ছয় হয়। কিন্তু, পারমাণবিক ও আয়নীয় ব্যাসার্ধের মান অধিক হওয়ার ফলে দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর ধাতব আয়নগুলির সর্বাধিক সবর্গাঙ্ক আট বা নয় অবধি হওয়া সম্ভব। আবার প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর ধাতব আয়নগুলির এক কেন্দ্রিক জটিল যৌগ সৃষ্টি করার প্রবণতা বেশি। কিন্তু দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর ধাতব আয়নগুলির বহুকেন্দ্রিক জটিল যৌগ সৃষ্টি করার প্রবণতা অধিক। সন্ধিগত মৌলগুলির জটিল যৌগগুলি বিভিন্ন জ্যামিতিক আকার বিশিষ্ট হয় (সারণী 4.11)। এই জটিল যৌগগুলিতে ধাতব আয়ন এবং লিগ্যান্ডগুলির মধ্যে আয়নীয় বন্ধন ও সমযোজ্যতা বন্ধন বর্তমান। এই বন্ধনের বৈশিষ্ট্য পরবর্তী এককে (একক 6) আলোচনা করা হয়েছে)।

সারণী 4.11 ঃ সন্ধিগত মৌলের জটিল যৌগের জ্যামিতিক আকার

জ্যামিতিক আকার	ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্ক	জটিল যৌগের উদাহরণ
সরল রৈখিক	2	$Cu(CN)^-{}_2$, $Ag(NH_3)^+{}_2$, $Ag(CN)_2^-$
ত্রিভুজাকার	3	HgI_3^-
চতুস্তলকীয়	4	$CoCl^{-\,2}{}_4$, $NiBr^{-\,2}{}_4$, $CuCl^{-\,2}{}_4$
সামতলিক বর্গাকার	4	$Ni(CN)^{-\,2}{}_4$, $Cu(NH_3)^{+\,2}{}_4$, $PdCl^{-\,2}{}_4$, $PtCl^{-\,2}{}_4$
ত্রিকৌনিক দ্বি-পিরামিডাকার	5	$VCl_3(NMe_3)_2$
বর্গীয় পিরামিডাকার	5	$VO(acac)_2$, $VOCl^-{}_4$, $CrOCl^-{}_4$
ত্রিকৌনিক প্রিজমাকার	6	$Re(S_2C_2Ph_2)_3$
অষ্টতলকীয়	6	$VF^{-3}{}_6$, $Cr(CN)^{-3}{}_6$, $PtCl^{-2}{}_6$, $Co(en)^{+\,3}{}_3FeF^{-3}{}_6$
পঞ্চকৌণিক বাইপিরামিডাল (Pentagonal bipyramidal)	7	$Re(CN)^{4-}{}_7$, $ReOCl^{2-}{}_6$
ডোডেকাহেড্রান	8	$ReF^{2-}{}_8$, $Mo(CN)^{4-}{}_8$

(*acac* এবং *en* যথাক্রমে ইথিলিন ডাইঅ্যামিন ও অ্যাসিটাইল অ্যাসিটনেট এই দুটি দ্বিদন্তী লিগ্যান্ডের সংক্ষিপ্ত নাম)।

4.6 চৌম্বকীয় ধর্ম

যদি কোন রাসায়নিক পদার্থ চৌম্বকীয় ক্ষেত্র দ্বারা বিকর্ষিত হয় তবে সেই পদার্থটিকে তিরশ্চুম্বকীয় (diamagnetic) প্রকৃতির বলা হয়। যে সব যৌগের মধ্যে সমস্ত ইলেকট্রন জোড় বন্ধ অবস্থায় থাকে সেই যৌগগুলি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। অপরদিকে যে রাসায়নিক পদার্থগুলি চৌম্বকীয় ক্ষেত্র দ্বারা আকর্ষিত হয় সেই পদার্থগুলি পরাচুম্বকীয় (paramagnetic) প্রকৃতির হয়। যে সব যৌগে ইলেকট্রনগুলি আংশিক জোড়বন্ধ এবং আংশিক অযুগ্মিত অবস্থায় থাকে তাদের পরাচুম্বকীয়তা পরিলক্ষিত হয়।

কোন যৌগের চৌম্বকীয় ধর্ম দুটি কারণের জন্য দেখা যায়—(ক) যৌগের ইলেকট্রনগুলি আধানযুক্ত এবং সর্বদা চলমান। ইলেকট্রনগুলি যখন একটি বন্ধ কক্ষপথে নিউক্লিয়াসের চারপাশে ঘোরে, তখন অ্যামপিয়ারের সূত্র অনুযায়ী একটি চৌম্বকীয় ক্ষেত্র প্রস্তুত হয়। এই চৌম্বকীয়তা চৌম্বকীয় ভ্রামক (magnetic moment) হিসাবে প্রকাশ করা হয়। কক্ষপথে ঘোরার উদ্ভূত চৌম্বকীয় ভ্রামককে কক্ষক

সম্পর্কীয় চৌম্বকীয় ভ্রামক (orbital magnetic moment) বলা হয় এবং μ_L দ্বারা প্রকাশ করা হয়। (খ) ইলেকট্রনগুলি কক্ষপথে ঘোরার সঙ্গে সঙ্গে নিজ অক্ষের চারপাশেও ঘুরছে; এর ফলে একটি চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি হয়। বাস্তবিকই নিজ অক্ষের চারপাশে ঘোরার ফলে প্রতিটি ইলেকট্রনকে ছোট একটি চুম্বক হিসাবে কল্পনা করা যায়। অক্ষের চারপাশে ঘোরার ফলে উদ্ভূত চৌম্বকীয় ভ্রামককে ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামক (spin magnetic moment) বলে এবং μ_s দ্বারা প্রকাশ করা হয়। চৌম্বকীয় ভ্রামককে বোর ম্যাগনেটন (BM) এককে প্রকাশ করা হয়। SI পদ্ধতিতে এক বোর ম্যাগনেটনের মান $9{\cdot}274 \times 10^{-24} Am^2$।

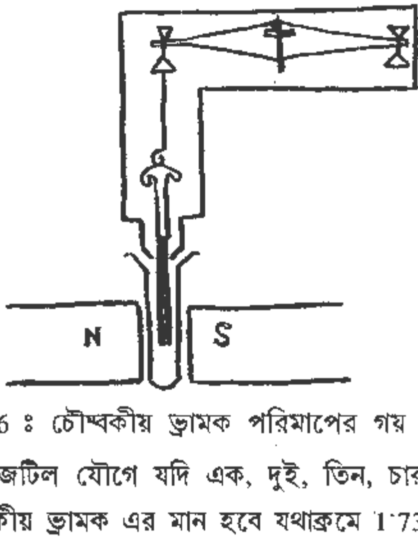
প্রথম শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলগুলির যৌগের ক্ষেত্রে সাধারণতঃ কক্ষক সম্পর্কিত চৌম্বকীয় ভ্রামকে সম্পূর্ণভাবে বিনষ্ট হয়ে যায়। ফলে এই মৌলগুলির যৌগের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামক পরিলক্ষিত হয়। তাত্ত্বিক গণনা করে দেখানো যায় যে ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামক নিচের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায় ঃ

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)}\ BM$$

যেখানে S-কে সম্পূর্ণ ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যা (Total Spin Quantum Number) বলা হয়। বাস্তবে S, যৌগে অবস্থিত সমস্ত ইলেকট্রনগুলির ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যাগুলির যোগফল।

যদি কোন যৌগে সংখ্যক অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকে তবে সম্পূর্ণ ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যা, S-এর মান হবে $n/2$ যেহেতু, প্রত্যেকটি অযুগ্মিত ইলেকট্রনের ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যার মান + $^1/_2$; সুতরাং যে সব যৌগের চৌম্বকীয় ভ্রামক শুধুমাত্র অক্ষের চারপাশে ইলেকট্রনের ঘোরার ফলেই উদ্ভুত হয়, তাদের চৌম্বকীয় ভ্রামক একান্ত ঘূর্ণন সমীকরণ (Spin only equation) দ্বারা প্রকাশ করা যায়—

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}\ BM$$



চিত্র 4.6 ঃ চৌম্বকীয় ভ্রামক পরিমাপের গয় তুলাযন্ত্র

কোন যৌগে বিশেষতঃ কোন জটিল যৌগে যদি এক, দুই, তিন, চার ও পাঁচটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকে তবে একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামক এর মান হবে যথাক্রমে 1·73, 2·83, 3·87, 4·90 এবং 5·92 বোর ম্যাগনেটন।

কোন যৌগের চৌম্বকীয় ভ্রামক পরীক্ষাগারে গয় তুলাযন্ত্রের (Guoy Balance) সাহায্যে পরিমাপ করা হয়। গয় পদ্ধতিতে যৌগটিকে একটি লম্বা কাঁচের টিউবের মধ্যে পুরে তুলাদন্ড থেকে ঝুলিয়ে কোন চৌম্বক ক্ষেত্রে ছেড়ে দেওয়া হয় (চিত্র 4.6)।

চৌম্বকীয় ক্ষেত্রে আকর্ষণের ফলে পরাচুম্বকীয় পদার্থের ওজন বেড়ে যায় আর বিকর্ষণের ফলে তিরশ্চুম্বকীয় পদার্থের ওজন কমে যায়। ওজনের এই বৃদ্ধি থেকে পরাচুম্বকীয় পদার্থের চৌম্বকীয় ভ্রামক নির্ণয় করা যায়। এই পদ্ধতিতে আসলে যৌগটির চৌম্বকীয় প্রবণতা (magnetic susceptibility) নির্ণয় করা হয় নিচের সমীকরণটির সাহায্যে—

$$\chi_M = \frac{2lwgM}{H^2m}$$

(যেখানে χ_M = মোলার চৌম্বকীয় প্রবণতা l = কাঁচের টিউবের দৈর্ঘ্য

W = চৌম্বকীয় ক্ষেত্রে ওজনের বৃদ্ধি g = মার্ধাকর্ষন জনিত ত্বরন বল

M = যৌগের আণবিক ওজন m = পদার্থের ওজন এবং

H = চৌম্বকীয় ক্ষেত্রের শক্তি)

এই পরীক্ষালব্ধ χ_M-এর মানকে চৌম্বকীয় ভ্রামকে পরিবর্তন করতে কুরী সমীকরণটির সাহায্য নেওয়া হয়—

$$\chi_M = \frac{N\mu^2}{3KT}$$ [N = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা

K = বোলজ্‌ম্যান ধ্রুবক

T = কেলভিন তাপমাত্রা]

ধ্রুবকগুলির মান বসিয়ে সমীকরণটি থেকে বোর ম্যাগনেটন এককে পরীক্ষালব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান পাওয়া যায়—

$$\mu_{eff} = 2{\cdot}84\sqrt{\chi_M T}\ BM$$

পরীক্ষালব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের সঙ্গে তাত্ত্বিক (একান্ত ঘূর্ণন সূত্র অনুযায়ী প্রাপ্ত) চৌম্বকীয় ভ্রামকের তুলনা করে কোন যৌগের জ্যামিতিক গঠন সম্পর্কে সম্যক ধারণা পাওয়া যায়।

প্রথম শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলের বিভিন্ন জটিল যৌগের পরীক্ষালব্ধ এবং একান্ত ঘূর্ণন সূত্র অনুযায়ী প্রাপ্ত চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান (সারণী 4.12) পর্যবেক্ষণ করলে দেখা যাবে যে এই যৌগগুলির অধিকাংশের ক্ষেত্রেই এই দুটি মান খুব কাছাকাছি অবস্থান করে। কিন্তু Fe(II), Co(II) এবং Ni(II) ধাতব আয়নগুলির জটিল যৌগের ক্ষেত্রে পরীক্ষা লব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান একান্ত ঘূর্ণন সমীকরণ দ্বারা প্রাপ্ত মানের তুলনায় বেশ কিছুটা বেশি। এই সব যৌগের ক্ষেত্রে কক্ষক সম্পর্কিত চৌম্বকীয় ভ্রামক আংশিকভাবে বিনষ্ট হয় (Partial quenching of orbital moment)। ফলে, পরীক্ষালব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান তাত্ত্বিক চৌম্বকীয় ভ্রামকের মানের অপেক্ষা বেশি হয়। আংশিকভাবে কক্ষক সম্পর্কিত চৌম্বকীয় ভ্রামকের বিনষ্ট হওয়ার কারণ এই স্বল্প পরিসরে আলোচনা করা সম্ভব নয়।

সারণী 4.12 ঃ প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির বিভিন্ন আয়নের পরীক্ষা লব্ধ এবং তাত্ত্বিক চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান

ধাতব আয়ন	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	μs (BM)	e_{ff} (BM)
$Ti^{+3}(d^1)$	1	1·73	1·6 – 1·8
$V^{+3}(d^2)$	2	2·83	2·6 – 2·8
$Cr^{+3}(d^3)$	3	3·87	3·7 – 3·8
$Cr^{+2}(d^4)$	4	4·90	4·9 – 5·3
$Mn^{+2}(d^5)$	5	5·92	~ 5·9
$Fe^{+2}(d^6)$	4	4·90	5·1 – 5·5
$Co^{+2}(d^7)$	3	3·87	4·1 – 5·2
$Ni^{+2}(d^8)$	2	2·83	2·8 – 4·0
$Cu^{+2}(d^9)$	1	1·73	1·7 – 2·2

দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর ধাতব আয়নগুলির জটিল যৌগের চৌম্বকীয় ভ্রামক একান্ত ঘূর্ণন সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায় না। এই যৌগগুলির ক্ষেত্রে কক্ষক সম্পর্কিয় চৌম্বকীয় ভ্রামক বিনষ্ট হয় না। ফলে, কক্ষক সম্পর্কিয় এবং ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামকদুটির লব্ধি মানই হবে এই যৌগগুলির চৌম্বকীয় ভ্রামক। সাধারণতঃ দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর যে সব ধাতব আয়নে জোড় সংখ্যক ইলেকট্রন থাকে, সেইসব ধাতব আয়নগুলির জটিল যৌগগুলি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। অপরদিকে বিজোড় সংখ্যক ইলেকট্রন বিশিষ্ট ধাতব আয়নগুলির জটিল যৌগগুলিতে সাধারণতঃ একটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার ফলে পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। কিন্তু এইসব জটিল যৌগগুলির ক্ষেত্রে পরীক্ষালব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের মানের সঙ্গে যৌগে উপস্থিত অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যার কোন সম্পর্ক থাকে না। আবার, দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলগুলির আয়নের বহুকেন্দ্রিক জটিল যৌগ গঠন করার প্রবণতা খুব বেশি। এই বহুকেন্দ্রিক যৌগগুলিতে ধাতব আয়নগুলির কক্ষকেরা পরস্পর অভিলিপ্ত হয়ে ধাতুর-পরমাণুর মধ্যে বন্ধন সৃষ্টি করে। এর ফলে, এই যৌগগুলির চৌম্বকীয় ধর্মের প্রভূত পরিবর্তন ঘটে।

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ—

(x) $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ এই জটিল আয়নটির পরীক্ষালব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান একান্ত ঘূর্ণন সমীকরণ দ্বারা প্রাপ্ত চৌম্বকীয় ভ্রামকের মানের তুলনায় কেন বেশি?

4.7 সন্ধিগত মৌলের যৌগসমূহের বর্ণ

সন্ধিগত মৌলগুলির অধিকাংশ যৌগগুলিই বর্ণময়। শক্তির তারতম্য অনুযায়ী আলোক শক্তিকে তিনটি অঞ্চলে ভাগ করা হয়—অতিবেগুনি (ultraviolet), দৃষ্টিগ্রাহ্য (visilble) এবং অবলোহিত (infrared) অঞ্চল। প্রতিটি অঞ্চলের আলোকের বিভিন্ন মানের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য থাকে। আমরা যাকে শুভ্র বা সাধারণ আলোক বলি তা সাতটি রঙের সমষ্টি এবং এই সাতটি রঙের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য অঞ্চলই হল দৃষ্টিগ্রাহ্য অঞ্চল। এই অঞ্চলের প্রত্যেকটি রঙেরই একটি নির্দিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্য বা শক্তি থাকে। সবচেয়ে কম শক্তির আলোক হল লাল এবং সবচেয়ে বেশী শক্তির আলোক হল বেগুনী রঙের। যদি কোন বস্তু দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক অঞ্চলের কোন নির্দিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্য বিশিষ্ট আলোক অবশোষন করে তবে শোষিত শক্তি বস্তুটিকে ভূমিস্তর থেকে উদ্দীপিত স্তরে উন্নীত করে আর, আশোষিত বিভিন্ন তরঙ্গ দৈর্ঘ্য বিশিষ্ট আলোক সমূহের সমন্বয়ে উদ্ভুত বর্ণই হবে বস্তুটির বর্ণ। যে বর্ণের আলোক বস্তুটি অবশোষণ করে তার পরিপূরক (complementary) বর্ণই হল বস্তুটির বর্ণ। একথা বলাই বাহুল্য যে অতিবেগুনি বা অবলোহিত অঞ্চলের আলোক অবশোষিত হলে বস্তুটি বর্ণহীন হবে। সারণী 4.13-তে অবশোষিত আলোকের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য এবং বস্তুর বর্ণ সম্পর্কে ধারণা দেওয়া হয়েছে।

সারণী 4.13 ঃ শোষিত আলোকের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য ও বস্তুর বর্ণের সঙ্গে সম্পর্ক

অবশোষিত আলোকের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য (ন্যানোমিটার এককে)*	অবশোষিত আলোকের বর্ণ বা অঞ্চল	বস্তুর বর্ণ
< 400	অতিবেগুনি	বর্ণহীন
400—435	বেগুনি	হলুদাভ সবুজ
435—480	বেগুনি-নীল (Indigo)	হলুদ
480—490	সবুজাভ-নীল	কমলা
490—500	নীলাভ-সুবজ	লাল
500—560	সবুজ	বেগুনি-লাল (purple)
560—580	হলুদাভ-সবুজ	বেগুনি
580—595	হলুদ	বেগুনি-নীল
595—605	কমলা	সবুজাভ-নীল
605—750	লাল	নীলাভ সবুজ
> 750	অবলোহিত	বর্ণহীন

* এক ন্যানোমিটার (nm) = 10^{-9}m

সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে মৌল অবস্থায় বা যে কোন জারন স্তরে অধিকাংশ ক্ষেত্রেই আংশিকভাবে পূর্ণ d কক্ষক থাকে। d কক্ষক পাঁচটি কক্ষকের সমন্বয়ে গঠিত এবং এই পাঁচটি কক্ষকই সমশক্তি সম্পন্ন। যৌগ গঠন কালে এই পাঁচটি d কক্ষক বিভিন্ন শক্তি স্তরে বিভাজিত হয়। d কক্ষকের বিভাজন বিন্যাস যৌগটির জ্যামিতিক গঠনের ওপর নির্ভরশীল এবং d কম্পকের বিভাজনের ফলে সৃষ্ট শক্তিস্তরগুলির মধ্যে শক্তির পার্থক্য খুব কম এবং এই পার্থক্য সাধারণতঃ দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক অঞ্চলের মধ্যে পড়ে। ফলে, সন্ধিগত মৌলগুলির যৌগ আলোক শক্তি অবশোষন করে; নির্দিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্য বিশিষ্ট আলোক অবশোষনের ফলে ইলেকট্রনগুলি উদ্দীপিত হয় এবং নিম্ন শক্তি বিশিষ্ট d কক্ষকের বিভাজিত স্তর থেকে উচ্চ শক্তি বিশিষ্ট বিভাজিত স্তরে উন্নীত হয়। উত্তীর্ণ বা বিচ্ছুরিত আলোকের জন্য যৌগটি একটি নির্দিষ্ট বর্ণ ধারণ করে। সুতরাং সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর যৌগগুলির বর্ণ $d - d$ সংক্রমনের ফলেই উদ্ভুত হয়। উদাহরণ স্বরূপ—$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ এই জটিল আয়নটির ক্ষেত্রে হলুদাভ-সবুজ অঞ্চলের আলোক অবশোষিত হলে Ti^{+3} আয়নটির একটিমাত্র d-ইলেকট্রন d কক্ষকের বিভাজিত নিম্ন শক্তির স্তর থেকে উচ্চ-শক্তিস্তরে উন্নীত হয়; ফলে জটিল আয়নটি বেগুনি বর্ণ ধারণ করে। কিন্তু যেসব ধাতব আয়নের d কক্ষক যদি সম্পূর্ণ শূন্য বা সম্পূর্ণ পূর্ণ অবস্থায় থাকে অর্থাৎ d^0 বা d^{10} ইলেকট্রন বিন্যাস থাকে তবে সেইসব ধাতব আয়নের যৌগগুলির ক্ষেত্রে $d - d$ সংক্রমনের প্রশ্ন ওঠে না এবং ওই যৌগগুলি বর্ণহীন হবে। সারণী 4.14-তে জলীয় দ্রবণে সন্ধিগত মৌলগুলির বিভিন্ন আয়নের বর্ণ সম্পর্কে ধারণা দেওয়া হয়েছে।

s ও p ব্লক মৌলগুলির ক্ষেত্রে নিম্ন শক্তি স্তর থেকে উচ্চ শক্তি স্তরে ইলেকট্রন উন্নীত করার জন্য প্রচুর উদ্দীপন শক্তির প্রয়োজন অর্থাৎ শোষিত আলোক শক্তি অতিবেগুনি অঞ্চলে পড়ে। সুতরাং s ও p ব্লক মৌলগুলির যৌগগুলি বর্ণহীন হয়।

বহু যৌগে আবার আধান স্থানান্তর সংক্রমনের (charge transfer transition) ফলে ইলেকট্রনের স্থানান্তর ঘটে। আধান স্থানান্তর সংক্রমন দু-প্রকারের হতে পারে—লিগ্যান্ড কক্ষক থেকে ধাতব আয়নের কক্ষকে ইলেকট্রনের সংক্রমনজনিত (LMCT) এবং ধাতব আয়নের কক্ষক থেকে লিগ্যান্ড কক্ষকে ইলেকট্রনের সংক্রমনজনিত (MLCT). আধান স্থানান্তর সংক্রমন সাধারণতঃ অতিবেগুনি অঞ্চলে সংঘটিত হয় অর্থাৎ এই সংক্রমনে ইলেকট্রনের স্থানান্তরের জন্য উচ্চ শক্তি সম্পন্ন অতিবেগুনি অঞ্চলের আলোক শক্তি প্রয়োজন। সুতরাং আধান স্থানান্তর সংক্রমনের ফলে সাধারণত; যৌগের বর্ণ উৎপত্তি হয় না। উচ্চজারন স্তরের ধাতব (বা অধাতব) আয়ন এবং দাতা লিগ্যান্ডের সমন্বয়ে গঠিত যৌগগুলিতে LMCT সংক্রমন ঘটে। অপরদিকে, নিম্ন জারনস্তরের ধাতব আয়ন এবং π-গ্রহীতা লিগ্যান্ডের সমন্বয়ে গঠিত যৌগগুলিতে MLCT সংক্রমন দেখা যায়। আধান স্থানান্তর সংক্রমন ধাতব আয়নের d কক্ষকে ইলেকট্রন উপস্থিতির ওপর নির্ভর করে না অর্থাৎ এই সংক্রমন d^0 এবং d^{10} আয়নের ক্ষেত্রেও ঘটে। কিছু কিছু যৌগে আধান স্থানান্তর সংক্রমন অতিবেগুনি অঞ্চলের পরিবর্তে দৃষ্টিগ্রাহ্য অঞ্চলে সংঘটিত হয়। ফলে, সেই যৌগগুলি বর্ণময় হয়। আধান স্থানান্তর সংক্রমনের ফলে উদ্ভুত বর্ণ $d - d$ সংক্রমনের তুলনায় অনেক বেশি তীব্র।

সারণী 4.14 ঃ জলীয় দ্রবণে সন্ধিগত মৌলের বিভিন্ন আয়নের বর্ণ

মৌল	II	III	VI	VII
Sc		$[Sc(H_2O)_6]^{+3}$ বর্ণহীন		
Ti		$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ বেগুনি		
V	$[V(H_2O)^{+}{}_6]^{-2}$ বেগুনি	$[V(H_2O)_6]^{+3}$ সবুজ		
Cr	$[Cr(H_2O)_6]^{+2}$ নীল	$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ সবুজ	CrO_4^{-2} হলুদ	
Mn	$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ বর্ণহীন বা হাল্কা গোলাপী	$[Mn(H_2O)_6]^{+3}$ লাল	MnO_4^{-2} সবুজ	MnO_4^- বেগুনী = লাল
Fe	$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$ হাল্কা সবুজ	$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ বর্নহীন		
Co	$[Co(H_2O)_6]^{+2}$ গোলাপী	$[Co(H_2O)_6]^{+3}$ নীল		
Ni	$[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ সবুজ			
Cu	$[Cu(H_2O)_6]^{+2}$ নীল			
Zn	$[Zn(H_2O)_6]^{+2}$ বর্নহীন			

দৃষ্টিগ্রাহ্য অঞ্চলে আধান স্থানান্তর সংক্রমনের অবস্থিতি ধাতব আয়নের জারন ক্ষমতা (LMCT সংক্রমনের ক্ষেত্রে) বা ধাতব আয়নের বিজারণ ক্ষমতা (MLCT সংক্রমনের ক্ষেত্রে) এবং ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডের কক্ষকের মধ্যে শক্তির পার্থক্যের ওপর নির্ভর করে। উদাহরণ স্বরূপ Mn(VII) d^0 আয়ন হওয়া সত্ত্বেও MnO_4^- আয়নটি তীব্র বেগুনি লাল বর্ণের। এই আয়নটিতে $d - d$ সংক্রমনের প্রশ্ন ওঠে না কিন্তু এই আয়নটিতে LMCT সংক্রমন সংঘটিত হয়। যেহেতু Mn(VII) একটি তীব্র জারক বস্তু সেহেতু আধান স্থানান্তর সংক্রমন কম শক্তি সম্পন্ন দৃষ্টি গ্রাহ্য অঞ্চলে সংঘটিত হয়। ফলে, MnO_4^- আয়নটি তীব্র বেগুনি বর্ণ ধারণ করে।

যে সকল যৌগে দুটি ধাতব আয়ন বিভিন্ন জারন স্তরে অবস্থিত থাকে সেই সকল যৌগে দুটি ধাতব আয়নের মধ্যে ইলেকট্রনের স্থানান্তর ঘটে। এই সংক্রমনের ফলে যৌগটি তীব্র বর্ণ ধারন করে। উদাহরণ স্বরূপ প্রুসিয়ান ব্লু (Prussian Blue), K $Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ এই যৌগটির ক্ষেত্রে Fe(II) থেকে ইলেকট্রনের স্থানান্তর ঘটে Fe(III) আয়নটিতে। এই সংক্রমন দৃষ্টিগ্রাহ্য অঞ্চলে সংঘটিত হওয়ার ফলে যৌগটি তীব্র নীল বর্ণের হয়।

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা

(xi) $ZnSO_4$, $MgSO_4$ বর্ণহীন যৌগ, কিন্তু $CuSO_4$ একটি নীল বর্ণের যৌগ কেন?

(xii) CrO_4 পটাসিয়াম ডাইক্রোমেট একটি কমলা বর্ণের যৌগ—কেন?

4.8 অনুঘটক হিসাবে সন্ধিগত মৌলের ব্যবহার

সন্ধিগত মৌলগুলি মৌলরূপে অথবা বিভিন্ন যৌগরূপে বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অনুঘটক হিসাবে ব্যবহৃত হয়। এই মৌলগুলির বহিস্থঃ *d* ও *s* কক্ষকের ইলেকট্রন ব্যবহার করে বিক্রিয়কের সঙ্গে অস্থায়ী যৌগ গঠন করে। এই অস্থায়ী যৌগ গঠনে মৌলের উপরিস্থ তলের পরমাণুগুলি অংশ গ্রহণ করে এবং অস্থায়ী যৌগ গঠনের ফলে বিক্রিয়কের অনুগুলির মধ্যে বন্ধন শক্তি হ্রাস প্রাপ্ত হয়। ফলে, বিক্রিয়ার গতিবেগ ত্বরান্বিত হয়। সন্ধিগত মৌলগুলির বিভিন্ন জারন স্তরে জটিল যৌগ গঠনের ব্যাপক প্রবণতা থাকার ফলে, সন্ধিগত মৌলের যৌগগুলিও অনুঘটক হিসাবে কাজ করতে পারে। বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সন্ধিগত মৌলের অনুঘটক হিসাবে ব্যবহারের কয়েকটি উদাহরণ হল—

(ক) অ্যালকোহলকে অ্যালডিহাইডে জারিত করতে ফেনটন বিকারক (Fenton's Reagent) অর্থাৎ H_2O_2 এবং $FeSO_4$-এর মিশ্রন ব্যবহৃত হয়। এই জারন বিক্রিয়ায় অনুঘটকের কাজ করে।

(খ) হাইড্রোজেনেশন বিক্রিয়ায় Pd অনুঘটক হিসাবে ব্যবহৃত হয়।

(গ) হেবার পদ্ধতি অ্যামোনিয়া প্রস্তুতিতে Fe/Mo অনুঘটক হিসাবে ব্যবহৃত হয়।

(ঘ) কনট্যাক্ট পদ্ধতিতে সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুতিতে SO_2-কে SO_3-এ জারিত করতে V_2O_5 অনুঘটক হিসাবে ব্যবহৃত হয়।

(ঙ) বিভিন্ন বিজারন বিক্রিয়ায় নিকেল ও র‍্যানি নিকেলের (Raney Nickel) ব্যবহার বহুল প্রচলিত।

(চ) ইথিলিনের পলিমেরাইজেশন বিক্রিয়ায় $TiCl_4$ অনুঘটক হিসাবে ব্যবহৃত হয়। এই বিক্রিয়ায় ব্যবহৃত $TiCl_4$ অনুঘটককে জিগ্‌লার-ন্যাটা (Ziegler-Natta) অনুঘটক বলা হয়।

জীবন-রসায়নেও অনেক সন্ধিগত মৌল অনুঘটক হিসেবে গুরুত্বপূর্ণ ভুমিকা নিয়ে থাকে। প্রাণীদেহে বহু সন্ধিগত মৌল (যেমন—আয়রন, কোবাল্ট, জিঙ্ক এবং মলিবডেনাম) খুব স্বল্প পরিমাণে বর্তমান। এই মৌলগুলি বহু উৎসেচকের কার্যকরী ভুমিকায় অনুঘটকের কাজ করে থাকে।

4.9 ইনটারস্টিশিয়াল যৌগ

সন্ধিগত মৌলগুলির ধাতব জালকে কিছু চতুস্তলকীয় ও অষ্টতলকীয় শূন্যস্থান থাকে। এইসব শূন্য স্থানে হাইড্রোজেন, বোরন, কার্বন, নাইট্রোজেন প্রভৃতি মৌলের ক্ষুদ্র পরমাণু প্রবেশ করে এবং ওই শূন্যস্থানগুলি পূর্ণ হয়। এই প্রবিষ্ট পরমাণুগুলি জালকের শূন্যস্থানে দৃঢ়ভাবে সংবদ্ধ থাকার ফলে ধাতব জালক থেকে এই পরমাণুগুলি সহজে মুক্ত হয় না। উৎপন্ন এইসকল রাসায়নিক যৌগের সংযুতি সাধারণ যৌগের মত হয় না। এইরকম কয়েকটি যৌগের উদাহরণ হ'ল—$TiH_{1\cdot73}$, $PdH_{0\cdot56}$, $VH_{0\cdot56}$. এই সকল যৌগগুলি অনেক ক্ষেত্রেই প্রয়োজনীয় ভূমিকা পালন করে থাকে। ইস্পাতের মধ্যে অবস্থিত কার্বন আয়রনের সঙ্গে এইরকম যৌগ গঠন করে থাকে এবং কার্বনের পরিমাণের ওপর ইস্পাতের প্রয়োজনীয় বৈশিষ্ট্য নির্ভর করে।

4.10 দুই বা ততোধিক ধাতব আয়নের বন্ধনের দ্বারা উদ্ভূত যৌগসমূহ

বহুকেন্দ্রিক ধাতব কার্বনিল যৌগগুলি ছাড়া প্রথম সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলি যে কোন জারণ স্তরে সাধারণত একাধিক ধাতব আয়নের মধ্যে বন্ধন বিশিষ্ট বহুকেন্দ্রিক যৌগ গঠন করে না, অপরদিকে দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত শ্রেণীর মৌলগুলির বিভিন্ন জারণ স্তরে এই প্রকারের বহুকেন্দ্রিক যৌগ গঠনের প্রবণতা অনেক বেশী। এইসমস্ত যৌগকে ধাতু-গুচ্ছ সমন্বিত যৌগ (Metal Clusture Compounds) বলা হয়। এইসকল যৌগগুলিতে ধাতুর পরমাণু বা আয়নগুলি খুবই শক্তিশালী বন্ধন দ্বারা আবদ্ধ থাকে। উদাহরণস্বরূপ, Nb এবং Ta $M_6X_{12}^{+n}$ সংকেত বিশিষ্ট আয়ন গঠন করে, কিন্তু Cr-এর ক্ষেত্রে এই ধরনের আয়নের অস্তিত্ব নেই। আবার, Te এবং Re যথাক্রমে $Te_2Cl_8^{-3}$ এবং $Re_2Cl_8^{-2}$ আয়ন গঠন করে। কিন্তু Mn-এর ক্ষেত্রে এই প্রকারের আয়ন গঠন করা সম্ভবপর নয়।

4.11 সার সংক্ষেপ

এই এককে সন্ধিগত মৌলগুলি এবং তাদের বৈশিষ্ট্যপূর্ণ ধর্মের ওপর আলোকপাত করার চেষ্টা হয়েছে। প্রথমে আমরা সন্ধিগত মৌলের শ্রেণীবিভাগ, মৌলগুলির এবং তাদের বিভিন্ন আয়নে ইলেকট্রন বিন্যাস সম্পর্কে ধারণা অর্জন করেছি। সন্ধিগত মৌলের বৈশিষ্ট্যপূর্ণ ধর্মগুলি যে তাদের ইলেকট্রন বিন্যাস অর্থাৎ অন্তঃস্থ কক্ষক ইলেকট্রন স্থান পাওয়ার জন্যই উদ্ভূত হয় তা আমরা বোঝাতে চেষ্টা করেছি। এই মৌলগুলির পর্য্যাবৃত্তি আলোচনা করতে গিয়ে মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধ, স্ফুটনাংক এবং গলনাংক, আয়নায়ন শক্তি, অপরাধর্মিতা, তড়িৎদ্বার বিভব, জারণ স্তর ইত্যাদি বিষয়ে বিশদভাবে আলোচনা করেছি। সন্ধিগত মৌলের বিভিন্ন ধর্ম অর্থাৎ জটিল যৌগ গঠন করার প্রবণতা এবং সেই যৌগগুলির চৌম্বকীয় ধর্ম ও বর্ণের উৎপত্তি সম্বন্ধে কিছু ধারণাও আপনারা অর্জন করেছেন। এই ধর্মগুলি আলোচনা

করার সময় তিনটি সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মধ্যে বিভিন্ন ধর্মের তুলনামূলক আলোচনাও করা হয়েছে। সন্ধিগত মৌলগুলির ও তাদের যৌগের বিভিন্ন ব্যবহার, সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর মৌলগুলির ইনটারস্টিশিয়াল যৌগ ও সন্ধিগত মৌলের ধাতুগুচ্ছ সমন্বিত যৌগ গঠনের প্রবণতা সম্বন্ধেও আলোচনা করা হয়েছে। বস্তুত সন্ধিগত মৌল সম্বন্ধে কিছু ধারণা অর্জন না করলে অজৈব রসায়ন, পড়া অসম্পূর্ণ থাকে। এই এককে সন্ধিগত মৌল সম্পর্কে একটা সর্বাঙ্গসুন্দর ধারণা দেওয়ার চেষ্টা করা হয়েছে।

4.12 প্রান্তিক প্রশ্নমালা

1. ভ্যানাডিয়ামের (পারমাণবিক সংখ্যা 23) পরের মৌল ক্রোমিয়ামের যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস $3d^4 4s^2$ না হয়ে কেন $3d^5 4s^1$ হয়?

2. সন্ধিগত মৌলগুলির কেন একাধিক জারণ স্তর থাকে?

3. Mn-এর তৃতীয় আয়নায়ন শক্তির মান তুলনামূলকভাবে কেন বেশি?

4. Ag এবং Au এই দুটি ধাতু গহনা প্রস্তুতিতে ব্যবহৃত হয় কেন?

5. "সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর যেকোন পর্যায়ে মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধ প্রথম দিকে ধীরে ধীরে হ্রাসপ্রাপ্ত হয়; কিন্তু শেষভাগের মৌলগুলির ক্ষেত্রে পারমাণবিক ব্যাসার্ধ বৃদ্ধি প্রাপ্ত হয়।"—ব্যাখ্যা করুন।

6. Ti^{+3}, V^{+4}, Mn^{+2}, Cu^{+2} পরাচুম্বকীয় কিন্তু Ti^{+4}, V^{+5}, Mn^{+7} এবং Cu^{+1} তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির কেন হয়?

7. Mn(VII) একটি জারক দ্রব্য; কিন্তু Tc(VII) জারক দ্রব্য নয় যথার্থ কারণ দেখান।

8. MnO_4^- তীব্র বেগুনি-লাল বর্ণের কিন্তু ReO_4^- বর্ণহীন কেন?

9. একটি অষ্টতলকীয় Co^{+2} জটিল যৌগের চৌম্বকীয় ভ্রামক 4·0 বোর ম্যাগনেটন। এই যৌগটিতে কয়টি অযুগ্মিত ইলেকট্রন আছে?

10. $CuCl_2$-এর জলীয় হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডে দ্রবন গাঢ় সবুজাভ নীল বর্ণের। কিন্তু CuCl-এর অনুরূপ দ্রবণ কেন বর্ণহীন?

4.13 স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নের উত্তরমালা

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নের উত্তর ঃ

(i) $4s$ কক্ষক কম শক্তিসম্পন্ন।

(ii) সন্ধিগত মৌল শ্রেণীতে আভ্যন্তরীণ *d* কক্ষকে ইলেকট্রন সজ্জিত হয়। যেহেতু, *d* কক্ষকে সর্বাধিক দশটি ইলেকট্রন সজ্জিত করা যায় সেহেতু একটি সন্ধিগত মৌল শ্রেণীতে দশটি মৌল থাকে।

(iii) [Ar] $3d^1$

(iv) (ক) V, (খ) Mo, (গ) Os, (ঘ) Sc.

(v) Cu এবং Zn প্রথম সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর শেষ দুটি মৌল। পর্যায়ের শেষভাগে *d* কক্ষকে ইলেকট্রনের সংখ্যাধিক্য থাকার ফলে ইলেকট্রনগুলির মধ্যে পারস্পরিক বিকর্ষণ জনিত কারণেই Zn-এর পারমাণবিক ব্যাসার্ধ কপারের থেকে বেশি।

(vi) Cu, Ag এবং Au একই শ্রেণীর (একাদশ শ্রেণী) মৌল। কোন শ্রেণীর ওপর থেকে নিচে নামলে মৌলের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। Ag-এর পারমাণবিক ব্যাসার্ধ Cu-এর তুলনায় বেশি, সুতরাং Cu-এর আয়নায়ন শক্তি Ag-এর তুলনায় বেশি। Au, Ag-এর পরবর্তী পর্যায়ের মৌল। কিন্তু তৃতীয় সন্ধিগত মৌল শ্রেণীর অন্তর্গত বলে, গোল্ডের 4f কক্ষক সম্পূর্ণরূপে ভর্তি। গোল্ডের কার্যকরী নিউক্লিয়ার আধান বেশি হওয়ার জন্য Au-এর আয়নায়ন শক্তি সিলভারের তুলনায় বেশি।

(vii) Hg-এর ইলেকট্রন বিন্যাস $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ এই মৌলটির বহিঃস্থ কক্ষকের ইলেকট্রন বিন্যাস $6s^2$. 'নিষ্ক্রিয় ইলেকট্রনজোড় প্রভাব' এই মৌলটির ক্ষেত্রে খুব বেশি বলে বহিঃস্থ কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি ধাতব বন্ধনে বেশি অংশগ্রহণ করে না। ধাতব বন্ধনের শক্তির মান কম হওয়ার জন্য মার্কারি একটি তরল ধাতু।

(viii) গোল্ড ও সিলভার এই দুটির মৌলের ক্ষেত্রে ধাতব বন্ধন শক্তিশালী হওয়ার জন্য এই দুটি মৌলের ঊর্ধ্বপাতন শক্তির মান খুব বেশি। এই দুটি মৌলের আয়নায়ন শক্তির মানও বেশি। ফলে ধাতু দুটি নিষ্ক্রিয়।

(ix) Re পর্যায় সারণীর সপ্তম শ্রেণী, ষষ্ঠ পর্যায়ের মৌল। এই মৌলটি তৃতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর অন্তর্গত এবং এর ইলেকট্রন বিন্যাস হল $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$. সন্ধিগত শ্রেণীর মৌল হওয়ার ফলে এই মৌলটির সর্বোচ্চ জারন স্তর VII. সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে শ্রেণীর ওপর থেকে নিচের দিকে নামলে সর্বোচ্চ জারন স্তরের স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায়। Re-এর ক্ষেত্রে সর্বোচ্চ জারন স্তর + VII. সুতরাং ReF_7 একটি স্থায়ী যৌগ।

(x) $[CO(H_2O)_6]^{+2}$ এই জটিল আয়নটির ক্ষেত্রে কক্ষক সম্বন্ধীয় চৌম্বকীয় ভ্রামক আংশিকভাবে বিনষ্ট হয়। ফলে এই আয়নটির পরীক্ষালব্ধ চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান একান্ত ঘূর্ণন মান অপেক্ষা বেশি।

(xi) Mg 'S ব্লক' মৌল এবং Zn^{+2} এর ক্ষেত্রে *d* কক্ষক সম্পূর্ণরূপে ভর্তি (d^{10} আয়ন)। ফলে $MgSO_4$ এবং $ZnSO_4$-এর ক্ষেত্রে $d - d$ সংক্রমন সম্ভবপর নয়। সুতরাং যৌগদুটি বর্ণহীন। অপরদিকে Cu^{+2} d^9 আয়ন। $d - d$ সংক্রমন সম্ভবপর হওয়ার জন্য $CuSO_4$ একটি নীল বর্ণের যৌগ।

(xii) আধান স্থানান্তর জনিত সংক্রমনের জন্য পটাশিয়াম ডাইক্রোমেট কমলা বর্ণের হয়।

4.14 প্রান্তিক প্রশ্নমালার উত্তর ঃ

1. অর্ধপূর্ণ d কক্ষক অর্থাৎ d^5 ইলেকট্রনীয় বিন্যাস অধিক বিনিময় শক্তিলাভের ফলে স্থায়ী। সুতরাং ভ্যানাডিয়ামের যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস $3d^5 4s^1$।

2. সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে $(n-1)d$ ও ns কক্ষকের মধ্যে শক্তির পার্থক্য কম থাকার ফলে উভয় কক্ষকের ইলেকট্রন বন্ধন প্রস্তুতিতে অংশ গ্রহণ করতে পারে। ফলে, এই মৌলগুলির একাধিক জারন স্তর আছে।

3. Mn-এর বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস $3d^5 4s^2$; Mn^{+2} আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস $3d^5$ হওয়ার জন্য অধিক বিনিময় শক্তি লাভের ফলে স্থায়ী বিন্যাস। সুতরাং Mn-এর তৃতীয় আয়নায়ন শক্তির মান তুলনামূলকভাবে বেশি।

4. Ag এবং Au এই ধাতুদুটি খুব নিষ্ক্রিয়। এই দুটি ধাতুর প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের মান ($E^0 Ag^+/Ag$ এবং $E^0 Au^{+3}/Au$) ধনাত্মক। এই দুটি ধাতু বাতাসে উপস্থিত O_2 বা H_2O-এর সঙ্গে বিক্রিয়া করে না। সুতরাং এই দুটি ধাতু গহনা প্রস্তুতিতে ব্যবহৃত হয়।

5. কার্যকরী নিউক্লিয়ার আধানের বৃদ্ধির জন্য প্রথমদিকে সন্ধিগত মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধ পর্যায় বরাবর হ্রাসপ্রাপ্ত হয়। শেষ ভাগের মৌলগুলির ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের সংখাধিক্য ঘটে। ইলেকট্রনগুলির মধ্যে পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলে শেষভাগের মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধের বৃদ্ধি ঘটে।

6. Ti^{+4}, V^{+5}, Mn^{+7}, d^0 আয়ন। Cu^{+1} d^{10} আয়ন। সুতরাং এই আয়নগুলি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। $Ti^{+3}(d^1)$, $V^{+4}(d^1)$, $Mn^{+2}(d^5)$, $Cu^{+2}(d^9)$—এই আয়নগুলিতে বিজোড় সংখ্যক ইলেকট্রন থাকার ফলে এই আয়নগুলি পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয়।

7. Mn এবং Tc উভয়েই সপ্তম শ্রেণীর অন্তর্গত মৌল। Mn প্রথম সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর অন্তর্গত এবং Tc দ্বিতীয় সন্ধিগত মৌলশ্রেণীর অন্তর্গত। উভয় মৌলের সর্বোচ্চ জারন স্তর VII। এই স্তরের স্থায়িত্ব সন্ধিগত মৌলের ক্ষেত্রে শ্রেণীর ওপর থেকে নিচে নামলে বৃদ্ধি পায়। Mn-এর ক্ষেত্রে +II স্তর সর্বাপেক্ষা স্থায়ী। ফলে, Mn(VII) একটি জারক দ্রব্য। Tc(VII) সর্বাপেক্ষা স্থায়ী, সুতরাং ইহার জারন ধর্ম নেই।

8. আধান স্থানান্তর জনিত সংক্রমনের জন্য MnO_4^- বেগুনী-লাল বর্ণ ধারণ করে। Mn(VII)-এর জারক ধর্ম তীব্র; O^{-2} একটি π-দাতা লিগ্যান্ড। সুতরাং লিগ্যান্ড থেকে ধাতব আয়নে আধান স্থানান্তরিত হয়—এই স্থানন্তরের জন্য প্রয়োজনীয় শক্তি দৃষ্টিগ্রাহ্য অঞ্চলে পড়ে।

Re(VII)-এর জারক ধর্ম নেই। সুতরাং আধান স্থানান্তরের জন্য প্রয়োজনীয় শক্তি অতিবেগুনি অঞ্চলে পড়ে। সুতরাং ReO_4^- বর্ণহীন।

9. একান্ত ঘূর্ণন-সূত্র অনুযায়ী $\sqrt{n(n+2)} = 4$

সমীকরণটি সমাধান করলে n-এর মান পাওয়া যাবে (যেহেতু n একটি পূর্ণ সংখ্যা)।

10. Cu^{+1} একটি d^{10} আয়ন। $d-d$ সংক্রমন না হওয়ার জন্য CuCl-এর জলীয় হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড দ্রবণ বর্ণহীন। Cu^{+2} একটি d^9 আয়ন। হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড মাধ্যমে $CuCl_2$ চতুস্তলকীয় $[CuCl_4]^{-2}$ জটিল আয়নটি প্রস্তুত করে। $d-d$ সংক্রমনের জন্য দ্রবণটি বর্ণযুক্ত হয়। কমলা অঞ্চলে আলোক অবশোষিত হয় ফলে, দ্রবণটি সবুজাভ নীল বর্ণ ধারণ করে।

একক 5 ❑ অন্তর্সন্ধিগত মৌলসমূহ (Inner Transition Elements)

গঠন

5.1 প্রস্তাবনা এবং উদ্দেশ্য

5.2 ইলেক্ট্রন বিন্যাস

5.3 জারণ স্তরসমূহ

5.4 ভূপৃষ্ঠে প্রাচুর্য, সমঘর সমূহ ও উপস্থিতি

5.5 নিষ্কাশন ও ব্যবহার

5.6 প্রক্কিথিয়াম

5.7 ল্যান্থানাইড সংকোচন

5.8 যৌগের রাসায়নিক ধর্ম

5.8.1 জারণ সংখ্যা ঃ +II

5.8.2 জারণ সংখ্যা ঃ +III

5.8.3 জারণ সংখ্যা ঃ +IV

5.9 বর্ণ ও বর্ণালী

5.10 চৌম্বক ধর্ম

5.11 জটিল যৌগসমূহ

5.12 জৈব-ধাতব যৌগসমূহ

5.13 সারাংশ

5.14 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

5.15 উত্তরমালা

5.16 অতিরিক্ত সহায়ক গ্রন্থসমূহ

5.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা ঃ আপনারা তো পর্যায় সারণি সম্বন্ধে সম্যক ধারণা পেয়েছেন। দেখেওছেন যে পর্যায় সারণি (মেন্ডেলিফের বা বারের)-র নিচের দিকে (মুল সারণির বাইরে) 14টি করে মৌলের দুটি

পর্যায়াংশ আছে। এগুলি হল (i) ${}_{58}$Ce—${}_{71}$Lu ও (ii) ${}_{90}$Th—${}_{103}$Lr. এগুলি, আপনারা জানেন, পর্যায়সারণির সীমাবদ্ধতাই নির্দেশ করে।

যাহোক, ল্যান্থানামের (এর পরমাপুর 5d কক্ষকে একটি ইলেকট্রন থাকে) পরে 4f কক্ষক ভর্তি হতে শুরু করে এবং একাদিক্রমে ইলেকট্রন ভর্তি হবার ফলে সিরিয়াল (Ce) থেকে লুটোসিয়াম (Lu) পর্যন্ত 14টি ইলেকট্রন ভর্তি হয়ে লুটেসিয়ামে 14f বিন্যাস প্রাপ্ত হয়। এই যে 14টি মৌল—এগুলিকে সময়বিশেষে অর্ন্তসন্ধিগত (Inner transition) মৌল বলা হলেও ল্যান্থানাইড (বা ল্যান্থানম বা ল্যান্থানয়েড) নামেই এরা সমধিক পরিচিত।

	S-ব্লক																	
গ্রুপ বা শ্রেণি → / পর্যায় ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}_{1}$H																${}_{1}$H	${}_{2}$He
2	${}_{3}$Li${}_{4}$Be												${}_{5}$B	${}_{6}$C	${}_{7}$N	${}_{8}$O	${}_{9}$F	${}_{10}$Ne
3	${}_{11}$Na${}_{12}$Mg												${}_{13}$Al	${}_{14}$Si	${}_{15}$P	${}_{16}$S	${}_{17}$Cl	${}_{18}$Ar
4	${}_{19}$K	${}_{20}$Ca	${}_{21}$Sc	${}_{22}$Ti	${}_{23}$V	${}_{24}$Cr	${}_{25}$Mn	${}_{26}$Fe	${}_{27}$Co	${}_{28}$Ni	${}_{29}$Cu	${}_{30}$Zn	${}_{31}$Ca	${}_{32}$Ge	${}_{33}$As	${}_{34}$Se	${}_{35}$Br	${}_{36}$Kr
5	${}_{37}$Prb	${}_{38}$Sr	${}_{39}$Y	${}_{40}$Zr	${}_{41}$Nb	${}_{42}$Mo	${}_{43}$Te	${}_{44}$Ru	${}_{45}$Rh	${}_{46}$Pd	${}_{47}$Ag	${}_{48}$Cd	${}_{49}$In	${}_{50}$Sn	${}_{51}$Sb	${}_{52}$Te	${}_{53}$T	${}_{54}$Xe
6	${}_{55}$Cs	${}_{56}$Be	${}_{57}$La ↓	${}_{72}$Hs	${}_{73}$Ta	${}_{74}$W	${}_{75}$Re	${}_{76}$O${}_{5}$	${}_{77}$Jr	${}_{78}$Pt	${}_{79}$Au	${}_{80}$Hg	${}_{81}$Tl	${}_{82}$Pb	${}_{83}$Br	${}_{84}$Po	${}_{85}$At	${}_{86}$Rn
7.	${}_{87}$Fr	${}_{88}$Ra	${}_{89}$Ac ↓															
ল্যান্থানন→				${}_{58}$Ce	${}_{59}$Pr	${}_{60}$Nd	${}_{61}$Pn	${}_{62}$Sn	${}_{63}$Eu	${}_{64}$Gd	${}_{65}$Tb	${}_{66}$Dy	${}_{67}$Ho	${}_{68}$Er	${}_{69}$Tm	${}_{70}$Yb	${}_{71}$Lu	
অ্যাক্টিনন→				${}_{90}$Th	${}_{91}$Pa	${}_{92}$U	${}_{93}$Nb	${}_{94}$Pu	${}_{95}$Am	${}_{96}$Cm	${}_{97}$Bk	${}_{98}$Cf	${}_{99}$Es	${}_{100}$Fm	${}_{101}$Md	${}_{102}$ No	${}_{103}$Lr	

এই 14টি মৌল ধর্মের এতই সদৃশ যে 1907 সাল পর্যন্ত এদের একটি মৌল ভাবা হত। একসময় এদের বিরল মৃত্তিকা (rare earth) ধাতু বলা হত। তবে এই অভিধা খুব একটা সুপ্রযুক্ত নয়, কারণ এদের মধ্যে কয়েকটা ধাতু ঠিক 'বিরক' নয়। তাছাড়া এই অভিধায় উক্ত 14টি মৌল ছাড়াও La/Sc, Y(এক d-ব্লক মৌল), Th(একটি অ্যাক্টিনান) এবং Zr(একটি d-block ধাতু) অন্তর্ভুক্ত হয়।

যাহোক, এই ল্যান্থান্নগুলি নিয়েই বর্তমান একক।

উদ্দেশ্য ঃ এই এককটি পাঠ, পর্যালোচনা ও চিন্তা করে আপনারা জানতে বুঝতে/পারবেন,

- ল্যান্থাননগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস ও স্বাভাবিক (ও অস্বাভাবিক) জারণ সংস্থা সমূহ,
- এদের প্রাপ্তির উৎস, নিষ্কাশন (পৃথকীকরণ) পদ্ধতি ও ব্যবহার,
- এদের বিভিন্ন জারণ সংস্থার ক্ষেত্রে বর্ণ ও বর্ণালী, চৌম্বক ধর্ম,

- ল্যান্থানাইড সঙ্কোচন ও তার ফলশ্রুতি,
- এদের গঠিত জটিল যৌগসমূহ।

5.2 ইলেকট্রন বিন্যাস

সারণি (1)-এ ল্যান্থাননগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস দেখানো হয়েছে, সঙ্গে সম্ভাব্য জারণ স্তরও।

সারণি (1)

ইলেকট্রন বিন্যাস ও সম্ভাব্য জারণস্তর

মৌল	ইলেকট্রন-বিন্যাস	M^{3+}আয়নের ইলেকট্রন-বিন্যাস		জারণস্তর*
ল্যান্থানাম (La)	$[Xe]\ 5d^1 6s^2$	$[Xe]$		+ III
সিরিয়াম (Ce)	$[Xe]\ 4f^1 5d^1\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^1$		+ III [+(IV)]
প্রসিওডিমিয়াম (Pr)	$[Xe]\ 4f^3\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^2$		+ III [+(IV)]
ডিওডিমিয়াম (Nd)	$[Xe]\ 4f^4\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^3$	(+ II)	+ III
প্রমিথিয়াম (Pm)	$[Xe]\ 4f^5\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^4$	(+ II)	+ III
স্যামারিয়াম (Sm)	$[Xe]\ 4f^6\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^5$	(+ II)	*III
ইয়োরোডিয়াম (En)	$[Xe]\ 4f^7\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^6$	(+ II)	+ III
গ্যাডোলিনিয়াম (Gd)	$[Xe]\ 4f^7 5d^1\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^7$		+ III
টার্বিয়াম (Tb)	$[Xe]\ 4f^9\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^8$		+ III (+IV)
ডিস্‌প্রোসিয়াম (Dy)	$[Xe]\ 4f^{10}\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^9$		+ III (+IV)
থেমস্‌মিয়াম (Ho)	$[Xe]\ 4f^{11}\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^{10}$		+ III
আর্বিয়াম (Er)	$[Xe]\ 4f^{12}\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^{10}$		+ III
থুলিয়াম (Ti)	$[Xe]\ 4f^{13}\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^{12}$	+ (+ II)	+ III
ইটিরবিয়াম (Yb)	$[Xe]\ 4f^{14}\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^{13}$	+ [+ II]	+ III
লুটেসিয়াম (Lu)	$[Xe]\ 4f^{14}\ 6s^2$	$[Xe]\ 4f^{14}$		+ III

* স্বাভাবিক হরফ ≡ স্বাভাবিক ও সুস্থিততম জারণস্তর

( ) ≡ অসুস্থিত ও অনিশ্চিত জারণস্তর

[ ] ≡ জ্ঞাত কিন্তু কক্ষ গুরুত্বপূর্ণ জারণস্তর।

ল্যান্থানামের ইলেকট্রন-বিন্যাস $[Xe]5d^1 6s_2$, কাজেই এটাই তো স্বাভাবিক যে $C_6C_6C_e$ থেকে Lu—এই 14টি মৌলের ক্ষেত্রে 4f স্তরে 1, 2, 3 ... 14টি ইলেকট্রন একাদিক্রমে সংযুক্ত তবে। এখন ব্যাপার হল এই যে এদের বেশিরভাগ মৌলের ক্ষেত্রেই একক 5d ইলেকট্রনটির 4f-এ সঞ্চালিত হওয়াটা শক্তির দিক থেকে সহজই, কিন্তু Ce, Gd ও Lu-এর ক্ষেত্রে তা নয়। Gd-এর ক্ষেত্রে $5d^1$ থাকে কারণ সেক্ষেত্রে

f-কক্ষক অর্ধপূর্ণ এবং সে কারণেই সুস্থিত। Lu-এ $5d^1$ থাকে কারণ সেক্ষেত্রে f-কক্ষকপূর্ণ। ল্যান্থানন সমূহের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক ও সুস্থিত জারণস্তর (+ III) —সব ধাতুই এই জারণস্তর দর্শায়। প্রাপ্ত যৌগগুলি আয়নীয় ও ত্রিযোজী সংশ্লিষ্ট আয়নের ক্ষেত্রে জারণ স্তর এরূপ : $Ce^{3+}f^1$, $Pr^{3+}f^2$, $Nd^{3+}f^3$, ... $Lu^{3+}{}_4f^4$.

বহির্তম কক্ষের আগের কক্ষকের 4f ইলেকট্রনগুলি 5s ও 5p ইলেকট্রন দ্বারা বাইরের রাসায়নিক বিক্রিয়া পরিবেশ থেকে আবরিত (Shielded) থাকে। ফলে 4f ইলেকট্রন বন্ধগঠনে অংশগ্রহণ করেনা। তারা স্থানান্তরিত হয়ে আয়ন গঠন করে না, আবার জটিল লবণের কেলাস-ক্ষেত্র সুস্থিতকরণে (Crystal field statistician) ও অংশ নেয় না। d-ব্লক মৌলসমূহের ক্ষেত্রেই কেলাস-ক্ষেত্রে সুস্থিতকরণ বিশেষ প্রাধান্য পায়। f-কক্ষকগুলির ক্ষেত্রে অষ্টতলকীয় f-কক্ষক-বিভাজন (splitting) Δ_0 মাত্র ~ 1 kj মোল $^{-1}$ f-কক্ষক পূর্ণ বা অপূর্ণ স্বাভাবিক রাসায়নিক ধর্মের ক্ষেত্রে তাতে কিছু যায় আসে না। তবে অবশ্য মৌলসমূহের বর্ণালী ও চৌম্বক ধর্ম এর দ্বারা প্রভাবিত হয়।

5.3 জারণ স্তরসমূহ (Oxidation States)

সারণি 2-এ দেখানো হয়েছে মৌল সমূহের প্রথম তিনটি আয়নন শক্তির সমষ্টি বেশ কম। আর সে কারণেই +III জারণ স্তর আয়নীয় আর এসব মৌলের রসায়নে Ln^{3+}-ই বলতে গেলে দিক্‌দর্শী ভূমিকা পালন করে থাকে। (Ln ≡ ল্যান্থানাইড) Ln^{2+}, Ln^{4+} আয়ন একেবারেই যে হয় না তা নয়, তবে এরা +III স্তর থেকে অনেক বেশি অসুস্থিত। স্বাভাবিকভাবেই ফ্লুওরাইড এবং অক্সাইডের ক্ষেত্রেই উচ্চতর জারণস্তর থাকে, অন্য হ্যালাইড (বিশেষ করে Br ও J-এর ক্ষেত্রে) নিম্নতর জারণস্তর দৃষ্ট হয়। +II ও +IV জারণ স্তর দৃষ্ট হয় নিচের ক্ষেত্রসমূহে।

(i) বর গ্যাস পরমাণুর বিন্যাস প্রাপ্তি (Ce^{4+}, f^0)

(ii) অর্ধপূর্ণ f কক্ষক (Eu^{2+}, Tb^{4+} f^7)

(iii) সম্পূর্ণ f কক্ষক (Yb^{2+} f^{14})

উল্লিখিত অবস্থাগুলির নিকটবর্তী জারণ স্তরেও +II ও +IV জারণস্তর দৃষ্ট হয়। যেমন ধরুন, $Sm^{2+}(f^6)$, $Tm^{2+}(f^{13})$, $Pr^{4+}(f')$, $Nd^{4+}(f^2)$। +III স্তর সবচেয়ে সুস্থিত। Ce^{4+}, Sm^{2+}, En^{2+}, Yb^{2+} -ই +IV ও +II জারণ স্তরের একমাত্র আয়ন যাদের ক্ষেত্রে জলীয় দ্রবণের রসায়ন উল্লেখযোগ্যভাবে গুরুত্বপূর্ণ। এই +III জারণস্তরের সুস্থিতাই ল্যান্থানন্‌গুলির ধর্মের সাদৃশ্যের অন্যতম কারণ। কাজেই খুব কম আকার বৃদ্ধির ক্ষেত্রে নিউক্লীয় আধান বৃদ্ধির প্রভাব আলোচনার ক্ষেত্রে এই সারিটি বেশ কাজে লেগে যায়।

সারণি-2

মৌল→	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	No	Er	Tm	Tb	Lu
$(E_1 + E_2 + E_3)$/→ KJ মৌল$^{-1}$	3492	3510	3623	3705	—	3899	4035	3745	3791	3898	3937	3910	4037	4197	3899

অনুশীলনী

1. ল্যাম্থানন্‌গুলির স্বাভাবিক ও সম্ভাব্য জারণস্তরগুলি লিখুন। এক্ষেত্রে আয়নন শক্তির ভূমিকা কী?

2. কোন কোন ক্ষেত্রে Ln^{+2} ও Ln^{+4} দেখা যায়?

5.4 ভূপৃষ্ঠে প্রাচুর্য (Abundance) ও সমঘরসমূহ (Isotopes)

সত্যি বলতে কী ল্যাম্থাননগুলি খুব একটা বিরল নয়। যেমন ধরুন সিরিয়াম তো প্রায় কণারেরই মত প্রাচুর্যসম্পন্ন। একমাত্র প্রমিথিয়াম (এটি প্রকৃতিতে পাওয়াই যায় না) ছাড়া অন্য সবগুলিরই প্রাচুর্য আয়োডিনের চেয়ে বেশি। মৌলসমূহের প্রাচুর্য এবং প্রকৃতিতে উপস্থিত সমঘরসমূহ মোটামুটি ধারাবাহিকভাবে পরিবর্তিত হয় (সারণি 3)।

সারণি-3

পারমাণবিক সংখ্যা (1)	মৌল (2)	ভূপৃষ্ঠে প্রাচুর্য (পি-প-এম্‌) (3)	আপেক্ষিক প্রাচুর্য (4)	প্রকৃতিতে উপস্থিত সমঘরের সংখ্যা (5)
58	Ce	66	26	4
59	Pr	9·1	37	1
60	Nd	40	27	7
61	Pm	—	—	—
62	Sm	7	40	7
63	En	2·1	49	2
64	Gd	6·1	41	7
65	Tb	1·2	56	1
66	Dy	4·5	42	7
67	Ho	1·3	55	1
68	Er	3·5	43	6
69	Tm	0·5	61	1
70	Yb	3·1	49	7
71	Lu	0·8	59	2

একটু সারণি-3কে ভালো করে সমীক্ষা করুন। এতো জানা রয়েছেই যে কেন্দ্রকে যুগ্ম সংখ্যক প্রোটন (পারমাণবিক সংখ্যা) বিশিষ্ট মৌলগুলির প্রাচুর্য অযুগ্ম পারমাণবিক সংখ্যা বিশিষ্ট মৌলের প্রাচুর্যের চেয়ে কম।*

আর এও জানা যে যুগ্ম পারমাণবিক সংখ্যা বিশিষ্ট মৌলের সুস্থিত সমঘর সংখ্যা সাধারণতঃ বেশি, অন্যদিকে পারমাণবিক সংখ্যা অযুগ্ম হলে দুটোর বেশি সুস্থিত সমস্থানিক থাকে না।

$_{61}Pm$ প্রকৃতিতে পাওয়া যায় না। এর অপ্রাপ্তব্যতা ব্যাখ্যাত হতে পারে মাত্তাউছ্ (MATTAUCH)-এর নীতি দ্বারা।

MATTAUCH-এর নীতি ঃ যদি পরপর পারমাণবিক সংখ্যা বিশিষ্ট দুটি মৌলের একটি সমঘরের পারমাণবিক ওজন অভিন্ন হয়, তবে এদের মধ্যে একটি অসুস্থিত হবে। এখন $_{60}Nd$ ও $_{62}Sm$—উভয়েরই 7টি করে সমঘর আছে, তাই এটা খুবই স্বাভাবিক যে $_{61}Pm$-এর সুস্থিত ভরসংস্থা বিশিষ্ট বেশি সংখ্যক সমঘর থাকার সম্ভাবনা থাকবে না।

গত শতাব্দীর আশির দশক পর্যন্ত সারা পৃথিবীতে ল্যান্থানন্ মৌলসমূহের মোট উত্তোলিত খনিজের পরিমাণ ছিল 72,100 টোন; এর মধ্যে প্রায় 57%-ই Ln_2O_3-এর মধ্যে 24% পাওয়া যায় চীনে, 17% অস্ট্রেলিয়ায়, 17% আমেরিকায় এবং 5·5% ভারতবর্ষে।

উপস্থিতি ঃ (1) একেবারে প্রথম দিকের জানা আকরিকগুলির মধ্যে পড়ে সেরাইট (Cerite) [গ্রহাণুপুঞ্জের বৃহত্তম গ্রহানুর নামে এই নাম]। এর সংযুতি SiO_2(16%), Ce_2O_3 (27%), Dy_2O_3(18%), La_2O_3 (33%) এবং অন্যান্য অক্সাইড সমূহ। আনুমানিক সংকেত H_3(Ca, Fe) Ce_3Si_3O বা $(Ce, La, Dy)_2SiO_4$, H_2O.

(2) গ্যাডোলিনাইট (ঈটারবি-তে পাওয়া যায়) ঃ $FeBe_2YSi_2O_{10}$। এর মধ্যে আছে ঈট্রিয়া (Yttria) মৃত্তিকা (9·51%), সিরিয়া (Ceria) মৃত্তিকা (2·17%) ও বেরিলিয়া (12% পর্যন্ত)।

(3) অ্যাথানাইট বা অর্থাইট (গ্রীনল্যাণ্ডে) ঃ $(Ca, Fe)_2(AlOH)(Al,G,Fe)_2(SiO_4)_3$। এতে আছে 8-10% সিরিয়া, 5-10% Dy2O3 এবং 15% La_2O_3.

(4) ইউকোলাইট (Lucolite) ঃ Y_2O_3, (0·32%), $(Ce,Dy,La)_2O_3$(4·8%) ও ZrO_2(12·51%).

(5) ডেলোরেঞ্জাইট (Delorenzite) ঃ Y_2O_3(14·63%), TiO_2(66·03%), UO_2(9·87%).

(6) মোলানোসেরাইট (Melanocenite) ঃ Y_2O_3(9·17), La_2O_3(12·94%), $Di_2{}^{\bullet}O_3$(7·67%), Ce_2O_3(20·76%), ThO_2(1·66%).

(7) ক্যাপেলেনাইট (Cappelenite) ঃ Y_2O_3(52·62%), B_2O_3(16·98%), SiO_2(14·66%).

[HARKINS-এর নীতি]*

(8) স্যামারস্কাইট (Samarskite) : ZrO_2(1·03%), Nb_2O_5(32·02%), ThO_2(1·73%), UO_3(11·23%), Y_2O_3(7·83%), Er_2O_3(13·37%), Ce_2O_3(0·25%), La_2O_3(0·37%), $D_i^*{}_2O_3$(1·56%).

(9) ফার্গুসনাইট (Fergusonite) : Nb_2O_5(39·3%), $(Y, Er)_2O_3$(35%) Ce_4O_3(0·72%), UO_2(4·68%), $(La,D_i^*)2O_3$(2·25%), ThO_2(2·15%).

(10) ইট্রোসেরাইট (Yttrocerite) : Y_2O_3(29·36%), Ce_2O_3(18·19%).

(11) ল্যান্থানাইট (Lanthanite) : Y_2O_3(0·79%), $(La, D_i^*)_2O_3$(28·34%).

(12) কর্ডাইটাইট (Cordytite) : $(La, D_t^*)_2O_3$(25·67%), Ce_2O_3(23·72%).

(13) জেনোটাইম (Xenotime) : ThO_2(2·43%), Y_2O_3(54·57%), UO_2(3·48%), Ce_2O_3(6·96%).

উপরে আমরা এতগুলি খনিজ / আকরিকের নাম উল্লেখ করেছি বটে, কিন্তু ল্যান্থাননের সর্বোত্তম ও সর্বোল্লেখ্য আকরিক হল মোনাজাইট (monazite) বালুকা। সারা পৃথিবীতে যত ল্যান্থালন আকরিক উত্তোলিত এবং ব্যবহৃত হয়, তার 78%-ই মোনাজাইট। 1960-এর আগে তো মোলাজাইটাই একমাত্র আকরিক ছিল। এটি প্রধানত ল্যান্থানাম ফসফেট ও Ce, Pr, Nd-এর ত্রিযোজী ফসফেট। স্বল্পতর Y, ভারী ল্যান্থাননসমূহ এবং থোরিয়াম ফসফেটও কিছু থাকে। থোরিয়াম খুব সামান্য তেজস্ক্রিয়, তাই খুব অল্পপরিমাণে হলেও এর অপত্য মৌলসমূহের উপস্থিতি দেখা যায়। স্বল্প পরিক্ষণে U এবং Ra-ও থাকে।

আরেকটি সমধর্মী খনিজ/আকরিক হল বাস্টনীসাইট (Bastnae-site)। এটি মিশ্র ফ্লুওরোকার্বোনেট $M^{III}CO_3F$ (M ≡ La ও ল্যান্থানন্)। আমেরিকা যুক্তরাষ্ট্রে এটি প্রভূত পরিমাণে ব্যবহৃত হয় এবং মোটের 22%। আমেরিকা ছাড়া মাদাগাস্কারেও এর দেখা মেলে।

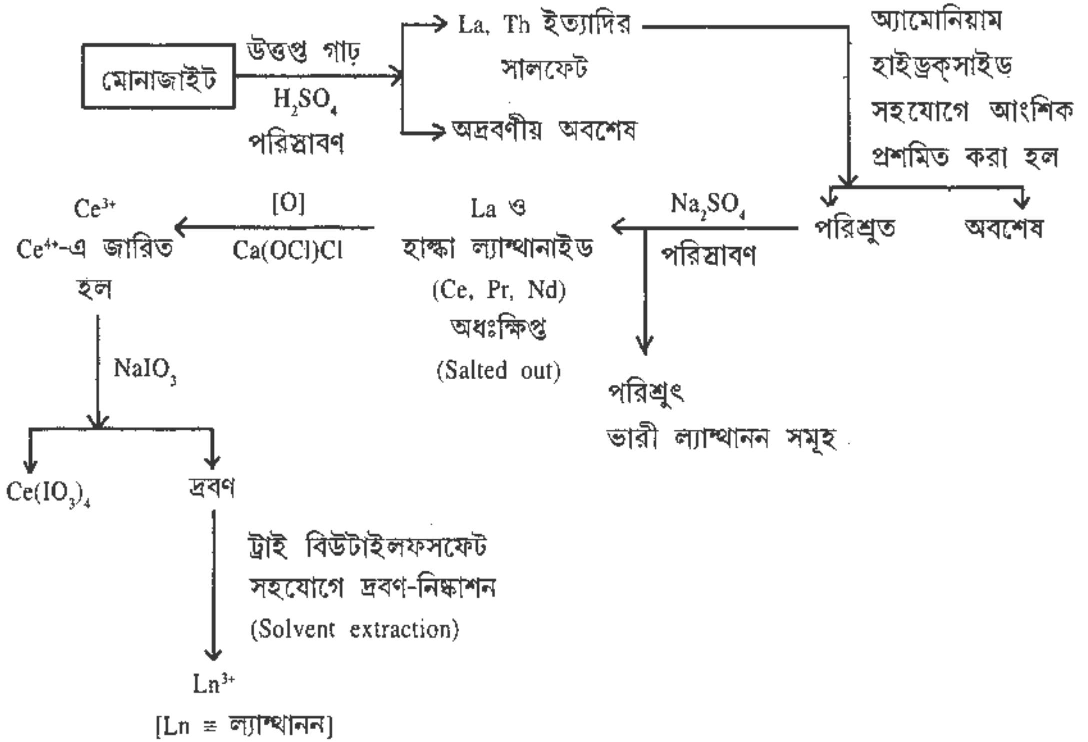
* প্রাসিওডিমিয়াম ও নিওডিখিয়ামকে একত্রে ডাইডিমিয়াম (Didymium, Di) বলা হয়।

অনুশীলনী—2

1. MATTAUCH নীতি কী? ল্যান্থানন্ -এর ক্ষেত্রে এর প্রয়োগ দেখান।
2. HARKING-এর নিয়ম কী? ল্যান্থামন্ সমূহের প্রাচুর্য এর দ্বারা কীভাবে নির্ধারিত হয়?
3. ডাইমিয়াম কী?
4. ল্যান্থাননসমূহের প্রধান তিনটি আকরিকের সংকেতসহ নাম লেখো।

5.5 নিষ্কাশন ও ব্যবহার

5.5.1 মোনাজাইট থেকে নিষ্কাশন



মৌলসমূহকে আলাদাভাবে দ্রবণ-নিষ্কাশন পদ্ধতিতে নিষ্কাশন করা সম্ভব। আয়ন-পরিবর্ত (ion-exchange) পদ্ধতিও প্রযুক্ত হতে পারে। বাস্টনীসাইটের ক্ষেত্রেও প্রায় অনুরূপ পদ্ধতি অনুসৃত হয়। তবে এতে Th নেই বলে পদ্ধতি একটু সরলতর।

একবার যদি বিভিন্ন ল্যান্থানন মৌলসমুহের যৌগ পৃথকীকৃত হয়ে পড়ে, তখন নির্দিষ্ট ধাতু নিম্নোলিখিত পদ্ধতিতে নিষ্কাশন করা সম্ভব ঃ

1. বিগলিত $LnCl_3$ (NaCl বা $CaCl_2$ সংযুক্ত করা হয় গলনাঙ্ক কমাতে) -এর তড়িৎ-বিশ্লেষণ দ্বারা।

2. নিরুদিত $LnCl_3$-কে 1000-1100°C-এ আর্গনপূর্ণ পাত্রে Ca ধাতু দ্বারা বিজারণের মাধ্যমে। এপদ্ধতিতে La ও Ce-এর মত হাল্কা ধাতুর ক্ষেত্রে এপদ্ধতি প্রযোজ্য।

ভারী ধাতুগুলির ক্ষেত্রে গলনাঙ্ক বেশি হওয়ায় 1400°C তাপমাত্রার প্রয়োজন হয়। এই তাপমাত্রায় $CaCl_2$ ফুটে ওঠে বলে LnF_3 ব্যবহৃত হয় এবং কোন কোন ক্ষেত্রে Ca পরিবর্তে Li ব্যবহৃত হয়ে থাকে।

5.5.2 ব্যবহার ঃ

বছরে ~ 5000 টোন La এবং 13000 টোন ল্যান্থানন নিষ্কাশিত হয়। সত্যি বলতে কী, ধাতু হিসাবে এদের ব্যবহার খুবই সাফল্য। এদের যে ব্যবহার প্রধানতঃ দৃষ্ট হয় তা হল অপৃথকীকৃত ল্যান্থাননের মিশ্রণ এক ধাতু সংকর হিসাবে---এর নাম মিস্‌মেটারস (Mischumetal Ce 50%, La 40%, Fe 7%, অন্যান্য 3%)। একে ইস্পাতের সঙ্গে মিশিয়ে ইস্পাতের শক্তি ও কার্যক্ষেত্র বাড়ানো হয়। মিস্‌মেটাল হাল্কা চক্‌মকি 'পাথর' তৈরিতেও ব্যবহৃত হয়। ম্যাগনেসিয়াম ধাতু সংকারও এর ব্যবহার আছে। ব্রুকের লেন্সে La_2O_3 ব্যবহৃত হয় (এই লেন্স অতিবেগুনী রশ্মির শোষক ও প্রতিরোধক)। কাচ পালিশের কাজ ও স্বতপরিষ্কারক (self cleaning) চুল্লীতে CeO_2-এর ব্যবহার হয়। গ্যাস ম্যান্‌ট্‌ল্‌-এ 1% CeO_2 ও 99% ThO_2-এর মিশ্রণ ব্যবহার করা হয় নিঃসৃত আলোর পরিমাণের বৃদ্ধি ঘটাতে। রঙিন টিভি-র প্রতিপ্রভক রূপে (phosphor) অন্যান্য ল্যান্থাননের অক্সাইড ব্যবহৃত হয়। Nd_2O_3 ($SeOCl_2$-তে দ্রবণ রূপে) তরল লেজার রূপে ব্যবহৃত হয়। ডাইডিমিয়াম (Didymium—Pr ও Nd-এর মিশ্রণ) অক্সাইড নবরূপে প্রতিষ্ঠিত ক্লোরিন উৎপাদনের ডিকন (Deacon) পদ্ধতিতে $CuCl_2$ অনুঘটকের বিবর্ধক (promoter) রূপে ব্যবহৃত হয়। উষ্ম অতিপরিবাহী (warm super conductor) তৈরি ও পরিকল্পনার ক্ষেত্রে ল্যান্থলস মৌলসমূহের প্রয়োগ আছে; $La[La_{(2-x)}Ba, CuO_{(a-y)}]$, Sm, Eu, Nb, Dy, Yb, $Y[YBa_2Cu_3O_{7-x}]$ এক্ষেত্রে ব্যবহৃত হয়েছে ও হচ্ছে।

5.5.3 ল্যান্থানন মৌলসমূহের পৃথকীকরণ (Separation of lanthanons)

ধাতুর আয়নসমূহের ধর্মাবলি সাধারণতঃ তাদের আকার ও আধানের উপর যুগপৎভাবে নির্ভরশীল। আপনারা দেখেছেন যে ল্যান্থানন্‌গুলি সাধারণতঃ ত্রিযোজী এবং আকারের দিক থেকে মোটামুটি সমান ব্যাসার্ধযুক্ত। সে কারণেই এদের ধর্ম খুবই কাছাকাছি। এদের পৃথক করা প্রায় সমঘরসমূহের পৃথকীকরণের মতই প্রমাসীয্য ও কঠিন কাজ। পুরানো দিনের পদ্ধতিগুলি সাধারণতঃ ক্ষারকীয় ধর্ম, দুস্থিততা ও দ্রাব্যতার পার্থক্যের উপরই নির্ভরশীল হত। তবে বর্তমানে নতুনতর পদ্ধতির প্রয়োগ ঘটছে; দ্রাবক নিষ্কাশন (Solvent extraction) আয়ন-বিনিয়োগ (ion-exchanges) পদ্ধতি, যোজ্যতা-পরিবর্তন (Valency change), জটিলায়ন (complex formation) এধরণের কয়েকটি পদ্ধতি।

5.5.3.1 অধঃক্ষেপণ

অল্প কিছু সংখ্যক অধঃক্ষেপণ-বিকারক আছে, যাদের নিয়ে ন্যূনতম দ্রাব্যতার পদার্থ দ্রুত এবং সম্পূর্ণরূপে অধঃক্ষিপ্ত করা যায়। যেমন, ধরা যাক একাধিক ল্যান্থাননের নাইট্রেট-এর মিশ্রিত দ্রবণে যদি হাইড্রক্‌সিন আয়ন যোগ করা যায়, তবে $Lu(OH)_3$ (মৃদুতম ক্ষারক) প্রথমে অধঃক্ষিপ্ত হবে, এবং তীব্রতম ক্ষারক $La(OH)_3$ একেবারে শেষে অধঃক্ষিপ্ত হবে। অধঃক্ষেপের মধ্যে ডানদিকের মৌলগুলির হাইড্রক্‌সাইড বেশি থাকবে। বাঁ দিকেরগুলি থাকবে বেশি।

La

Ce Pr Nd Pm Sm Eu | Gd | Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

← বাম | ডান →

ক্ষারক-তীব্রতা বাড়ে | ক্ষারক-তীব্রতা কমে

পরিস্রাবণ করে অধঃক্ষেপ পৃথক করে নেওয়া হয়। এটা ঠিক যে এই পদ্ধতিতে আংশিক পৃথকীকরণই সম্ভব। তবে প্রাপ্ত অধঃক্ষেপকে HNO_3-এ দ্রবীভূত করে নিয়ে আবার অধঃক্ষেপিত করলে অভিকতর শুদ্ধতায় পৌঁছনো সম্ভব।

দুটি বা তিনটি বিভিন্ন ধাতুর লবণের দ্রবণে অধঃক্ষেপক (precipitant) যোগ করলে যে লবণ অধঃক্ষিপ্ত হবে তাদের আপেক্ষিক পরিমাণ দ্রবণে তাদের আপেক্ষিক পরিমাণ ও 'আপেক্ষিক অধঃক্ষেপন আসক্তি' (specifier precipitation affinity)-র উপর নির্ভরশীল।

মনে করা যাক দ্রবণে a মোল A ও b মোল B আছে; যথেষ্ট পরিমাণ অধঃক্ষেপক C যোগ করা হল। আরও ধরা যাক t সময় গড়ে যথাক্রমে x ও y মোল A ও B অদ্রাব্য যৌগরূপে অধঃক্ষিপ্ত হল। তখন দ্রবণে থাকবে যথাক্রমে $(a - x)$ ও $(b - x)$ মোল A ও B। মনে করা যাক, এই অধঃক্ষেপণে z মোল c লাগে আর প্রারম্ভে c মোল C যোগ করা হয়েছে। A ও B-এর অধঃক্ষেপনের গতি যথাক্রমে $\frac{dx}{dr} = k_1(a - x)(c - z)$ এবং $\frac{dy}{dr} = k_2(b - y)(c - z)$ এদের অনুপাত নিয়ে সমাধান করলে পাই ঃ

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\log a - \log(a - x)}{\log b - \log(b - x)}$$

$$\text{বা,} \quad \left(1 - \frac{x}{a}\right)^{k_1} = \left(1 - \frac{y}{b}\right)^{k_2}$$

এ থেকে দেখা যাচ্ছে K-র মান যত বেশি হবে তত বেশি পরিমাণ অধঃক্ষেপ জমা হবে।

5.5.3.2 আংশিক কেলাসন (Fractional crystallisation)

একসময় এটাই ছিল সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতি। দেখা গেছে যে La থেকে Lu-এর দিকে থেমে দ্রাব্যতা কমতে থাকে। আর তাই স্বাভাবিকভাবেই Lu-এর দিকের মৌলগুলির লবণ (NO^-_3, $SO_4{}^{2-}$, $PrO^{2-}{}_3$, ClO^-_4 বা $C_2O_4{}^{2-}$) আগে কেলাসিত হয়ে বেরিয়ে পড়বে। পদ্ধতিটিতে বহুবার পুনরাবৃত্ত করতে হয়—তবেই সুষ্ঠু পৃথকীকরণ সম্ভব হতে পারে। সরল লবণের চেয়ে $Ln(NO_3)_3$, $3Mg(NO_3)_2$, $24H_2O$ জাতীয় যুগ্ম লবণ ব্যবহার করে পদ্ধতির ক্ষমতা আরও বাড়ানো হয়েছিল। অনেক সময় দ্রাবকের প্রকৃতি পরিবর্তিত করে পদ্ধতির উপযুক্ততা বাড়ানো হয়েছে। যেমন—ডাইইথাইল ইথার ব্যবহার করে $Nd(NO_3)_3$ এবং $Pr(NO_3)_3$-কে পৃথক করা হয়েছে।

নীতি হিসাবে মনে করা যাক, Eu – Sm পৃথকীকরণ করতে হবে। পৃথকীকারক (Separating agenl) হচ্ছে B (বিস্‌মাথ নাইট্রেট)। বিস্‌মাথ লবণের দ্রাব্যতা Eu-নাইট্রেট (A) ও Sm-নাইট্রেটের অন্তবর্তী। এখন মিশ্রণের আংশিক কেলাসনে পরপর কয়েকটি অন্তবর্তী অংশে প্রকৃতপক্ষে বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে। সবচেয়ে কম দ্রাব্য অংশে থাকবে A-যুক্ত BC। আর সাধারণ বৈশ্লেষিক পদ্ধতিতে BC-থেকে বিস্‌মাথ যুক্ত করা যাবে।

5.5.3.3 তাপীয় বিক্রিয়া (Thermal reaction)

এই পদ্ধতির মুলনীতি হচ্ছে সংশ্লিষ্ট কারণসমূহের বিয়োজন তাপমাত্রার পার্থক্য। যেমন ধরা যাক, ল্যান্থাননের নাইট্রেট লবণসমূহের কথা। অন্যান্য ভারি ধাতুর নাইট্রেটের মধ্যে এই নাইট্রেটগুলিও

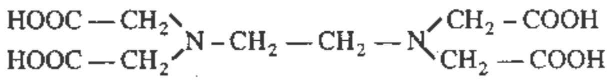
তাপপ্রয়োগ বিয়োজিত হয়। তবে এই বিয়োজন তাপমাত্রার পার্থক্য থাকে। সবচেয়ে কম ক্ষারকীয় ধাতুর নাইট্রেট আগে বিয়োজিত হবে। এই বিয়োজন তাপমাত্রার পার্থক্যকেই পৃথকীকরণে কাজে লাগানো হয়।

$$2Ln(NO_3)_3 \xrightarrow{\Delta} Ln_2O_3 + 6NO_2 + \frac{3}{2}O_2$$

এই পদ্ধতিতে নাইট্রেট সমূহের মিশ্রণকে বিগলিত করা হয়। নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় পৌঁছে নাইট্রেট বিশেষ বিয়োজিত হয়ে অক্সাইড উৎপন্ন করে। মিশ্রণকে জল দিয়ে আলোড়িত করলে অবিকৃত নাইট্রেট দ্রবীভূত হবে; ফিল্টার করা হলে অদ্রবণীয় অক্সাইড পৃথক হবে। এই অকসাইডকে আবার নাইট্রিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় নাইট্রেটে পরিণত করে উপযুক্ত পদ্ধতির পুনরাবৃত্তি ঘটানো হয়।

5.5.3.4 জটিলায়ন পদ্ধতি (Complex formation)

ল্যান্থানন্ আয়নসমূহের মিশ্রণের সঙ্গে জটিলীকারক (complexing Agent) হিসাবে EDTA (ইথিলীন ডাইঅ্যামিন টেট্রাঅ্যাসিটিক অ্যাসিড, 1) যোগ করা হয়। সব আয়নই $[M^{III}EDTA^{4-}]^-$ জটিল যৌগ উৎপন্ন করে।



এখন ল্যান্থানন্ সারির ডানদিকে অবস্থিত মৌলের আয়ন (যেমন L_4^{3+}) সুস্থিততম জটিল যৌগ গঠন করে (কারণ এর ব্যাসার্ধ ন্যূনতম)। এদিকে ল্যান্থানন্ সমূহের অক্সালেটগুলি অদ্রবীয়। কিন্তু EDTA-র সঙ্গে জটিলায়িত (complexed) অবস্থায় থাকে বলে Ln^{3+} অধঃক্ষিপ্ত হতে পারে না। এবার যদি দ্রবণে কোন অ্যাসিড যোগ করা যায় তবে সবচেয়ে কম সুস্থিত EDTA জটিল বিয়োজিত হবে। এর ফলে বাম প্রান্তের আয়নগুলি – Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+} বিমুক্ততর হয়ে সঙ্গে সঙ্গে অক্সালেট হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত হবে। এদের পরিশ্রুত করে নেওয়া হয়। তবে পৃথকীকরণ সম্পূর্ণ হয় না। তাই অকসালেট সমূহকে দ্রবীভূত করে আরও উপযুক্ত পদ্ধতির পুনরাবৃত্তি ঘটানো হয়, একবার নয়—বহু বহু বার।

5.5.3.5 দ্রাবক নিষ্কাশন (Solvent extraction)

এই পদ্ধতিতে পৃথকীকরণের জন্য সাধারণতঃ ট্রাই-n-বিউটাইলফস্‌ফেট (বা মিশ্রিত দ্রাবক) দ্রাবক হিসাবে ব্যবহৃত হয়। দেখা গেছে যে ভারি Ln^{3+} গুলি হালকা Ln^{3+}-এর চেয়ে বেশি দ্রবণীয়। জলে (বা তড়িৎযোজী দ্রাবক সমূহে) ঠিক উল্টোটি দেখা যায়। যা হোক, এই যে দ্রবণীয়তার পার্থক্য, তা কিন্তু খুব একটা বেশি নয়। যেমন, গাঢ় HNO_3 মিশ্রিত ট্রাই-n-বিউটাইলফসফেট দ্রাবকে $P_{La(NO_3)_3} : P_{od(NO_3)_3}$ 1 : 1·06 (P ≡ বিভাজন সহজ, partition coefficient)। কিন্তু আধুনিক নিরবচ্ছিন্ন প্রতি-প্রবাহী (continuous counter-current) যন্ত্রে স্বয়ংক্রিয়ভাবেই বাহুসংখ্যক বিভাজন ঘটে যায়। 10,000 বা 20,000 বা তারও বেশি কেলাসন অপেক্ষা এইভাবে দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতির প্রয়োগ অনেক সুবিধাজনক। এর প্রয়োগে কিলোগ্রাম পরিমাণ 95% শুদ্ধ গ্যাডোলিনিয়াম পাওয়া সম্ভব হয়েছে।

ইউরেনিয়ামের বিভাজনের ফলে পারমাণবিক চুল্লির মধ্যে প্রচুর ল্যান্থানন উৎপন্ন হয়। এগুলির পৃথকীকরণের প্রয়োজন হয়। পারমাণবিক শক্তির প্রয়োগের গ্রাম যুগে এদের সনাক্তকরণেরও প্রয়োজন ছিল। সে কাজে এই দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতির প্রয়োগ করা হয়।

5.5.3.6 যোজ্যতা পরিবর্তন (valency change)

আপনারা আগেই জেনেছেন যে কোন কোন ল্যান্থাননের ক্ষেত্রে (+IV) বা (+II) জারণ-সংখ্যা থাকে। অবশ্য Ln^{4+} এবং Ln^{2+} এর ধর্ম Ln^{3+} -এর ধর্ম থেকে অনেকই আলাদা। আর তাই পৃথকীকরণও সহজ। আসুন কয়েকটি উদাহরণ নেওয়া যাক ঃ

Ce-কে অপরাপর ল্যান্থননসমূহ থেকে পৃথক করা সহজ কেননা এই Ce-ই একমাত্র ল্যান্থানন যার ক্ষেত্রে Ln^{4+} জলীয় দ্রবণে যথেষ্ট সুস্থিত। তাই যদি Ln^{3+}-এর মিশ্রণের দ্রবণে ক্ষারীয় মাধ্যমে NaOCl যোগ করে জারণ প্রক্রিয়া ঘটানো যায় তবে Ce^{3+} জারিত হবে Ce^{4+}-এ। এখন যেহেতু Ce^{4+}-এর আয়ন ব্যাসার্ধ Ce^{3+} (বা অন্যান্য Ln^{3+}) Ce^{3+}-এর চেয়ে ছোট এটি অনেক কম ক্ষারকীয়। Ce^{4+}-কে পরিমিত (controlled) অধঃক্ষেপণের মাধ্যমে Ln^{3+} থেকে পৃথক করা সম্ভব।

আর আগে বর্ণিত পদ্ধতিতে $HNO_3|CeO_2|Ce(IO_3)_4$ রূপে ট্রাইবিউটাইল ফসফেট দ্রাবকে নিষ্কাশন করে Ce^{4+}-কে পৃথক করা সম্ভব। প্রথম পর্যায়েই 90% বিশুদ্ধতায় Ce-এর 40% পৃথকীকরণ ঘটানো যায়।

একইভাবে Eu^{2+}-কে Ln^{3+} মিশ্রণ থেকে পৃথক করা সম্ভব। আধারিত নীতি হচ্ছে $EuSO_4$-এর জলে অদ্রবণীয়তা (তুলনীয় $BaSO_4$, $SrSO_4$) Ln^{3+} অয়নের মিশ্রিত দ্রবণে মার্কারি বা আম্যাল-গেমেটেড জিঙ্ক ক্যাথোড ব্যবহার করে তড়িৎ বিশ্লেষণ ঘটানো যায়, তবে Eu^{2+} উৎপন্ন হবে। এখন যদি দ্রবণে H_2SO_4 থাকে তবে, $EuSO_4$ অধঃক্ষিপ্ত হবে। পরিস্রাবণ দ্বারা একে পৃথক করা সম্ভব। অবশ্য Yb^{2+} এবং Sm^{2+} ও তৈরি হতে পারে। তবে এরা তীব্র বিজারক ধর্মী হওয়ায় ধীরে ধীরে জল দ্বারা জারিত হয়ে যায়। আধুনিক কালেও এই পদ্ধতি যথেষ্ট গুরুত্বপূর্ণ বলে গণ্য হয়ে থাকে।

5.5.3.7 আয়ন বিনিময় (Ion-exchange)

পারমাণবিক সংখ্যাবৃদ্ধির সঙ্গে আয়নের আকার (ব্যাসার্ধ)-এর ক্রম হ্রাসমানতা ও তজ্জনিক ক্ষারকীয়তার ধারাবাহিক হ্রাসের দরুণ লাইগ্যান্ডের বন্ধীভবন ধর্মের ক্রমোর্ধগামিতাই এই পদ্ধতির মূলনীতি। সোদক Ln(III) আয়নের ব্যাসার্ধ পারমাণবিক সংখ্যাবৃদ্ধির জন্য, ক্রমাগত বাড়তে থাকে। এখন বিনিময় রেজিনসমূহের অ্যানায়নীয় বিন্দুতে ক্যাটায়নের আবন্ধীকরণের মূলে থাকে সোদক ক্যাটায়ন ও ঋণাত্মক আহিত বিন্দুর পারস্পরিক স্থিরতাড়িতিক আকর্ষণ; আর সেজন্যেই দেখা যায় সোদক আয়নের ব্যাসার্ধ যত বাড়ে, রেজিনের ঋণাত্মক বিন্দুতে তার আবন্ধীভবন তত দৃঢ়তর হয়। আর এখানেই আমরা পেয়ে যাই Ln(III) জারণস্তরে ল্যান্থাননগুলির পৃথকীকরণের একটি কার্যকরী পদ্ধতি। যদি (III) জারণ স্তরে কয়েকটি ল্যান্থাননের দ্রবণ একটি ক্যাটায়ন-বিনিময়-রেজিনের স্তম্ভের মধ্য দিয়ে সঞ্চালিত করা হয়, তবে ভারিতর ধাতুর আয়ন আগে বের হয়ে যাবে, আর লঘুতর আয়নগুলি পিছনে পড়ে থাকবে।

ব্যাপারটা আমরা নিচের রাসায়নিক সমীকরণ দিয়ে প্রকাশ করতে পারি;

$$M^{3+} (aq) + 3HR^{+} = MR^{3+} + 3H + (aq)$$

এখানে MR^{3+} হচ্ছে রেজিনবন্ধ ল্যান্থানস আয়ন এবং HR^{+} রেজিন বন্ধ হাইড্রোজেন আয়ন নির্দেশ করে।

ভরক্রিয়া-সূত্র প্রয়োগ করে পাই ঃ

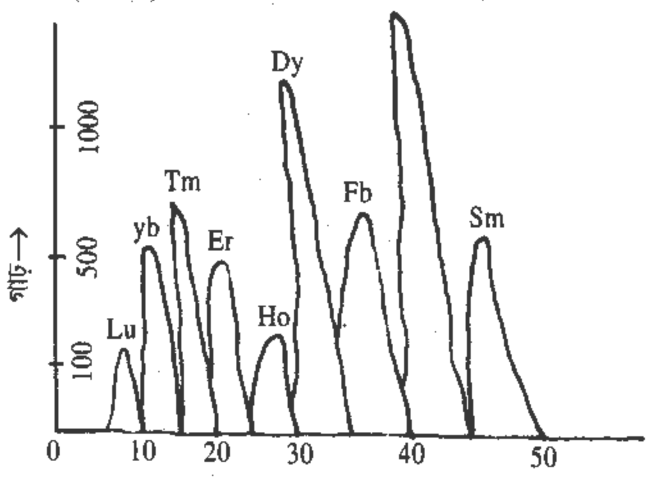
$$\text{সাম্যধ্রুবক, } k = \frac{[MR^{3+}][H^{+}(aq)]^{3}}{[M^{3+}(aq)][HR+]^{3}}$$

এখন, ল্যান্থাননের পারমাণবিক ওজন যত বাড়ে $[MR^{3+}]/[M^{3+}(aq)]$—অনুপাতটি কমবে এবং k-র মানও কমবে।

তাহলে দেখা যাচ্ছে সোদক বিনিময় রেজিন-বিশেষের প্রতি ক্যাটায়ন সমূহের আসক্তির হিসাবে পক্ষপাতের পার্থক্য নিয়ে একটি পৃথকীকরণ-পদ্ধতি গড়ে তোলা সম্ভব হচ্ছে। বাফারীকৃত (buffered) সাইট্রিক অ্যাসিড। সাইট্রেট, ল্যাকোট বা α-হাইড্রক্সি বিউটিরেট প্রভৃতির সঙ্গে জটিলীকরণের মাধ্যমে পদ্ধতির উপযোগিতা বাড়ানো হয়। এগুলিকে আমরা (eluting agent) প্রক্ষালক বলে অভিহিত করি।

তাহলে দাঁড়াল এই যে ঃ দুটি ল্যান্থনন-এর মধ্যে ভারিতর মৌলের আয়নের ব্যাসার্ধ কম হবে এবং তার সোদক আয়নের ব্যাসার্ধ হবে বেশি; এর আকার এই যে রেজিন দ্বারা আবন্ধ হবার প্রবণতা এর কম (কারণ কম ব্যাসার্ধের আয়ন সুস্থিততর জটিল যোগ উৎপন্ন করে) এবং স্পষ্টতঃই জলীয় দশার প্রতি এর পক্ষপাত থাকবে।

নিচের প্রক্ষালয় (elution) লেখ দিয়ে এটি বোঝানো হল।



চিত্র 1 ঃ প্রক্ষালক (eluate)-এর আয়তন (মিলি)

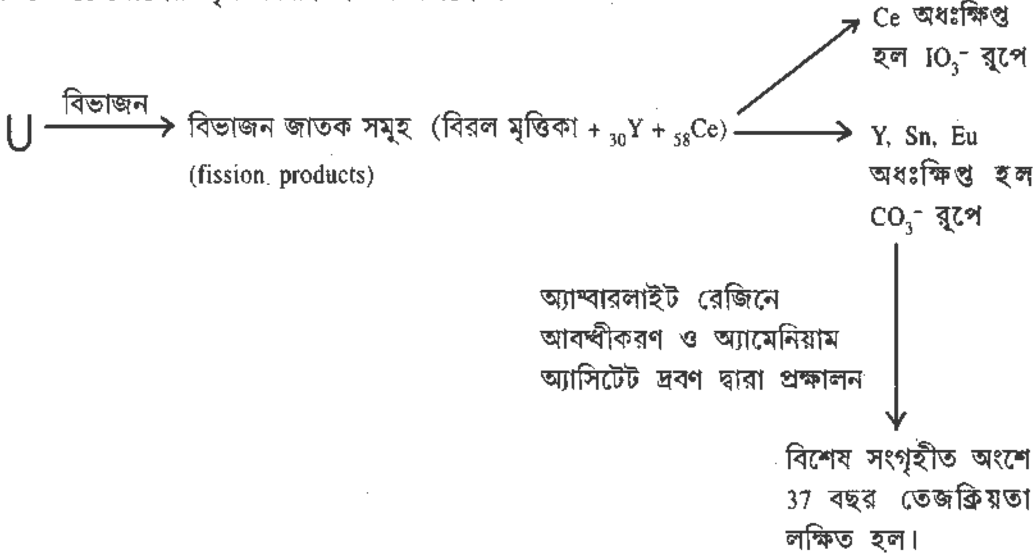
বাফারিত অ্যামোনিয়াম সাইট্রেট প্রক্ষালকরূপে ব্যবহৃত হয়েছে। বিশেষ আয়নের অগ্রসর মান পটির অবস্থান পারমাণবিক প্রতিপ্রভা (atomic fluoresunce) বর্ণালীবীক্ষণ দ্বারা জানতে পারি। পৃথক পৃথক পাত্রে

স্তম্ভ থেকে নির্গত দ্রবণাংশ স্বয়ংক্রিয় অংশ সংগ্রাহক (automatic fraction collection)-এ সংগৃহীত হতে পারে। এ থেকে আবার ধাতুর অক্সালেট অধঃক্ষিপ্ত করে সেই অধঃক্ষেত্রকে উত্তাপনের মাধ্যমে অক্সাইডে পরিণত করা সম্ভব। এই পদ্ধতিতে 99·9% বিশুদ্ধতা ঘটানো সম্ভব হয়। গাঢ়ত্ব পরিমাপনের জন্য (চিত্র দ্রষ্টব্য) তেজস্ক্রিয় গননা-পদ্ধতি প্রযুক্ত হয়েছিল। এই পদ্ধতি বর্তমানে শিল্পোৎপাদন ক্ষেত্রে প্রযুক্ত হয়। লুটেসিয়াম বের হয় সবচেয়ে আগে আর ল্যান্থেনাম সবার পরে।

5.6 প্রমিথিয়াম (Prometheum, Pm)

আপনারা দেখেছেন $_{61}Pm$ প্রকৃতিতে পাওয়া যায় না। নিউক্লীয় রসায়নের নিয়মানুযায়ী এর সম্ভাব্য দীর্ঘস্থায়ী তেজস্ক্রিয় সমঘর হবে $^{145}_{61}Pm_{84}$, 1938—42 সময়কালে মার্কিন বৈজ্ঞানিক পুল (Pool), কুর্বাটভ (Kurbatov), কুইল (Quill) এবং তাঁদের সহসবেকরা n, p, d এবং α-কণা দিয়ে Nd ও Pr-কে আঘাত করে এক ধরণের সক্রিয়তা লক্ষ্য করলেন আর একে 61-মৌলের বলে চিহ্নিত করলেন। কিন্তু তাঁদের এই সিদ্ধান্ত এবং পরবর্তীকালে অন্যদের আবিষ্কৃত তথ্যের অনেকগুলিই ধোপে টিকল না।

এই মৌলটির আবিষ্কার চিহ্নিত হয়ে আছে 1946-এ J.A. Marinsky ও L.E. Glendein-এর পরীক্ষায়। এরা আমেরিকার ওক্-রীজ্-এ যুদ্ধকালীন পারমাণবিক শক্তি প্রকল্পে কাজ করছিলেন। তাঁরা নিচের পদ্ধতিতে 61-মৌলের পৃথকীকরণ সম্ভব করলেন।



এই তেজস্ক্রিয় অংশ $_{61}Pm$-এর জন্য বলে চিহ্নিত হল।

নিচের বিক্রিয়ায়ও একই অর্ধায়ু সম্পন্ন (B-সক্রিয়) জাতক পাওয়া গেল।

$$^{147}_{60}Nd \xrightarrow{\frac{\pi}{2}=11} {}^{147}_{61}Pm + {}^{0}_{-1}e$$

ভর বর্ণালীবীক্ষণ যন্ত্রে (mass spectro graph) ভর-সংখ্যা পরীক্ষিত হয়েছে। এই ^{147}Pm-ই প্রমিথিয়ামের সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ সমঘর, কারণ এটি দীর্ঘতম আয়ুকালের। এর বিঘটন নিম্নরূপ ঃ

$$^{147}_{61}Pm \rightarrow ^{147}_{62}Sm + ^{0}_{-1}e$$

ইউরেনিয়াম বিভাজনের ফলে প্রাপ্ত জাতকসমূহের মিশ্রণ থেকে আয়ন-বিনিময় পদ্ধতিতে মিলিগ্রাম পরিমিত বিশুদ্ধ Pm পাওয়া গেছে। মৌলের X-রশ্মির K-লাইনের তরঙ্গদৈর্ঘ্য থেকে মৌলের স্বরূপ ও বিশুদ্ধতা পরীক্ষা করা হয়েছে।

Pm-এর 147, 148, 149—সমঘর জানা আছে। $^{145}_{61}Pm_{84}$ সমঘরটি সম্বন্ধে বিজ্ঞানীদের ঔৎসুক্যের মূলে আছে একে সুস্থিতি হেতু প্রকৃতিকে পাওয়ার সম্ভাব্যতা। কিন্তু এ ধারণার প্রমাণ পাওয়া যায়নি। 1·7 ঘণ্টা অর্ধায়ু সম্পন্ন Nd সমঘর $^{149}_{61}Pm$ উৎপন্ন করে ঃ

$$^{149}_{61}Nd \rightarrow ^{149}_{61}Pm + ^{0}_{-1}e$$

আবার ঃ $$^{148}_{61}Nd + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{148}_{61}Pm + ^{0}_{1}n$$

2·7 ঘণ্টা অর্ধায়ু বিশিষ্ট ^{145}Pm p/d/α-কণা দ্বারা Nd-এর বিঘটনে পাওয়া যায় বলে বিজ্ঞাপিত হয়েছে; তবে এর সত্যতা নিশ্চিত নয়।

61-মৌলটিকে এক সময় 'সাইক্লোনিয়াম' নাম দেওয়া হয়েছিল (Pool ও Quill) কারণ এটি পাওয়া গিয়েছিল 'সাইক্লোট্রোন' দ্বারা উদ্দীপিত কণা সহযোগে Nd-এর বিঘটনের ফলে। প্রমিথিয়াম নামটি দেন Mrs. Gryell—তিনি Marinsky ও Glendenin-এর সহযোগিতায় U-থেকে 61-মৌলটিকে পৃথক করতে সমর্থ হন। প্রমিথিউস্ (যার নামে 'প্রমিথিয়াম') পৌরাণিক বীর চরিত্র—তিনি মানুষের ব্যবহারের জন্য প্রথম আগুন আনেন, ঠিক যেমন নিউক্লীয় বিভাজনের মানুষের ব্যবহার্য প্রচণ্ড শক্তির উদ্ভব ঘটে। IUPAC (তদানীন্তন IUC) নামটি ও এর প্রতীক Pm অনুমোদন করে। $_{60}Nd$ ও $_{62}Sm$-এর মধ্যবর্তী হওয়ায় $_{61}Pm$ বিরল মৃত্তিকা মৌলসমূহের মতই আচরণ করে। এর ত্রিযোজ্যতাই মুখ্য। $Pm(NO_3)_3$-এর বর্ণ গোলাপী এবং $PmCl_3$ হলুদ। স্ফুলিঙ্গ বর্ণালী (spark sepulcher)-র 4086·0, 3980·6, 3910·4 ও 3717·7 লাইনগুলি থেকে Pm-কে সনাক্ত করা সম্ভব হয়েছে।

মিলিগ্রাম পরিমাণ মৌল নিয়ে আর্ক-বর্ণালী (Feldman, 1948) এবং রঞ্জন-রশ্মি বর্ণালী (Parker ও Lant, 1950) এবং Cl^- ও NO^-_3 শোষণ (absorption) বর্ণালী পরীক্ষা করা হয়েছে। বর্তমানে তাই Pm একটি পরিচিত মৌল।

5.7 ল্যান্থানাইড সংকোচন (Lanthanide Contraction)

ল্যান্থানাইড্ (ল্যান্থানন) সমূহের সাধারণ মিল বা আরও সঠিকভাবে বলতে গেলে ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মের নির্দিষ্ট পরিবর্তন পর্যায় সারণির একটি অপূর্ব বৈশিষ্ট্য। বলা হয়, যে এক্ষেত্রে পর্যায় সারণির উল্লম্ব পর্যায়বৃত্ততা অনুভূমিক পর্যায়বৃত্ততায় পর্যবসিত। অর্থাৎ বাঁ থেকে ডানদিকে গেলে বা

ক্রমবর্ধমান পারমাণবিক সংখ্যার সঙ্গে ধর্মের সুনির্দিষ্ট পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায়। যেমন ধরুন এই সারি বরাবর ক্ষারকীয় ধর্মের নির্দিষ্ট ক্রমপরিবর্তন লক্ষিত হয়—$_{57}$La সবচেয়ে কম এবং $_{71}$Lu সবচেয়ে বেশি ক্ষারকীয়। $_{39}$Y (ল্যান্থানান নয়, পূর্ববর্তী পর্যায়ের মৌল) La থেকে সুনিশ্চিতভাবে কম ক্ষারকীয় এবং La-সারির প্রায় মধ্যবর্তী স্থানাধিকারী $_{67}$Ho-এর কাছাকাছি। অর্থাৎ

ক্ষারকীয়তা বাড়ে ↓ Y

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb, Dy Ho Er Tl Yb Lu

→ কমে

এই যে 'ল্যান্থানাইড সংকোচন' দ্বারা ব্যাখ্যো ধর্ম, প্রথম এটি লক্ষ্য করেন গোল্ডস্মিড্। তিনিই Ln_2O_3 ও সমাকৃতি $Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$-এর আণবিক আয়তন ও কেলাস-গঠন থেকে Ln^{3+} ক্যাটায়নের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করেন। (সারণি 4) এর অনেককটি মান পরিবর্তীকালে পরিবর্তিত হয়েছে, সেই পরিবর্তিত মানগুলি দেওয়া হল)

সারণি (4)

মৌল	$r_M{}^{3+}$/pm	r_A/pm
$_{21}$Sc	74·5	144
$_{39}$Y	90·0	162
$_{57}$La	103·2	169
$_{58}$Ce	102·0	165
$_{59}$Pr	99·0	164
$_{60}$Nd	98·3	164
$_{61}$Pm	97·0	—
$_{62}$Sm	95·8	166
$_{63}$Eu	94·7	185
$_{64}$Gd	93·8	161
$_{65}$Tb	92·3	159
$_{66}$Dg	91·2	159
$_{67}$Ho	90·1	158
$_{68}$Er	89·0	157
$_{69}$Tm	88·0	156
$_{70}$Yb	86·8	170
$_{71}$Lu	86·1	156

সারণি থেকে এটা স্পষ্ট যে সারি বরাবর আয়নীয় ব্যাসার্ধ কমছে। Y ও La-এর মধ্যবর্তী পার্থক্য পরবর্তী মৌলগুলির ক্ষেত্রে পুষিয়ে যায়। এখন ব্যাসার্ধ (আয়নীয়/সমযোজী) পরিবর্তন সাধারণতঃ দুটি প্রতিদ্বন্দ্বী প্রভাব দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় এগুলি হল ঃ

(1) নিউক্লীয় আধান বৃদ্ধি—এর ফলে আকার হ্রাস পায়।

(2) আবরণ প্রভাব (Shielding effcel) বৃদ্ধি-এর ফলে আকার বৃদ্ধি পায়। প্রকৃত ফল এই দুয়ের সমন্বিত প্রভাব। পর্যায় বরাবর বাঁ থেকে ডান দিকে গেলে সমযোজী/আয়নীয় ব্যাসার্ধ কমে। এর মূলে আছে ঃ অসম্পূর্ণ আবরণ ক্ষমতা এবং প্রভাব (1)-এর প্রভাব (2)-কে অতিক্রম করে যাওয়া। বাইরের ইলেকট্রনসমূহ কেন্দ্রকের কাছে আকর্ষিত হয়। ইলেকট্রণের আবরণ ক্ষমতার ক্রম $s > p > d > f$. পরস্পর মৌলের ক্ষেত্রে আকারের হ্রাস বেশ কম। 14টি মৌলের পুরো সারিটির (Ce—Lu) এই হ্রাসের পরিমাণ ~ 20 pm. একেই বলা হয় ল্যান্থানাইড সংকোচন।

মৌলসমূহের কাঠিন্য (hardness), গলনাঙ্ক, স্ফুটনাঙ্ক Ce থেকে Lu-এর দিকে বাড়ে। এর মূল কারণ এই যে আকার কমার সঙ্গে আন্তর্পারমাণবিক আকর্ষণ বাড়ে।

আয়নের ধর্ম এর আকার ও আধানের উপর নির্ভরশীল। Ln^{3+}-এর আকার যেহেতু মৌল পড়ে সরায় সামান্য হ্রাস পায় এবং তাদের আধান অপরিবর্তিত থাকে, সে কারণে এদের ধর্মের পার্থক্য কম—প্রায় অভিন্ন। Lu^{3+} ক্ষুদ্রতম হওয়ার ফলে এটি সবচেয়ে বেশি উদাকায়িত (hydratid)। সাধারণত ল্যান্থামাইডরা জটিল যৌগ গঠন করে না, কিন্তু যারা করে বা যে পরিমাণে করে, তার মধ্যে Lu^{3+} দ্বারা গঠিত জটিল সুস্থিততম (CO, $C\overline{N}$-এর সঙ্গে গঠিত যৌগ এবং জৈবধাতব যৌগ সমূহ উদাহরণ)।

আবার La অপেক্ষা Lu-এ বাইরের ইলেকট্রনমসূহ তীব্রতর ধনাত্মক ক্ষেত্রে সঞ্চরণশীল, হাইড্রক্সাইডে OH^--অক্সিজেনের বেশি কাছে আয়নটি যাবে এবং বেশি পরিমাণে বিকৃত হবে—আর এই কারণেই বিয়োজন প্রবণতা ও ক্ষারকীয়তা কমে। La^{3+} ও Ce^{3+} বৃহত্তম আয়ন হওয়ায় $La(OH)_3$ ও $Ce(OH)_3$ ক্ষারকীয়তা তীব্রতম।

ল্যান্থানাইড্ সংকোচনের ফলে শেষ কয়েকটি মৌলের ব্যাসার্ধ পূর্বতন সন্ধিগত মৌল সারির Y--এর নিচে চলে যায়। (r_Y = 162pm) যেহেতু ভারিতর ল্যান্থাইড আয়ন (বিশেষ করে Dy^{3+} ও Ho^{3+})-এর ব্যাসার্ধ Y^{3+}-এর ব্যাসার্ধের অনুরূপ, এ থেকে স্পষ্টই ধারণা হয় যে এদের ধর্মাবলীও অনুরূপ হবে। কাজেই এদের পৃথকীকরণও অপেক্ষাকৃত কঠিন হয়ে দাঁড়াবে।

Sc→Y→La ক্রমে সাধারণ আকার বৃদ্ধি ল্যান্থানাইডগুলির পরে পরে বিলুপ্ত হয়। এই কারণেই Zr/Hf, Nb/Ta ও Mo/W মৌল জোড়গুলির আকার প্রায় সমান। এদের ধর্মের অতিমাত্রায় সাদৃশ্য এদের পৃথকীকরণকে সুকঠিন করে গেলে। এই ল্যান্থানাইডগুলির অবস্থিতি আরেকটা লক্ষণীয় সত্য প্রকট করে। তৃতীয় সারির সন্ধিগত মৌল সমূহের ব্যাসার্ধ দ্বিতীয় সারির সন্ধিগত মৌলসমূহের ব্যাসার্ধের খুবই কাছাকাছি।

প্রথম ও দ্বিতীয় সারির ক্ষেত্রে ব্যাসার্ধ কাছাকাছি হলেও অতটা নয় (সারণি 5)

সারণি 5

প্রথম সারির সন্ধিগত মৌল→	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ca	Ni
সমযোজী ব্যাসার্ধ/pm→	144	132	122	117	117	117	116	115
দ্বিতীয় সারির সন্ধিগত মৌল→	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
সমযোজী ব্যাসার্ধ/pm→	162	145	134	129	—	124	125	128
তৃতীয় সারির সন্ধিগত মৌল→	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Ph
সমযোজী ব্যাসার্ধ/pm →	169	144	134	130	128	126	126	129

ল্যান্থানন সমূহ

সন্ধিগত মৌলের সমযোজী ব্যাসার্ধ

অনুশীলনী—3

1. ল্যান্থানাইড সংকোচন কী?
2. ল্যান্থানাইড মৌলসমূহের কাঠিন্য, গলনাঙ্ক, স্ফুটনাঙ্ক কীভাবে পরিবর্তিত হয়।
3. ল্যান্থানাইডের হাইড্রক্সাইড সমূহের ক্ষারকীয়তা ল্যান্থানাইড সংকোচনের সাহায্যে কীভাবে ব্যাখ্যা করা যায়?

5.8 যৌগের রাসায়নিক ধর্ম

5.8.1 জারণ সংখ্যা ঃ +II

দ্রবণে রাসায়নিক ধর্ম বিশ্লেষণ করা যায় বা হয়েছে এমন জ্ঞাত +II জারণ-সংখ্যা হচ্ছে ঃ SM^{+II}, Eu^{+II}, Yb^{+II}। এদের মধ্যে আবার সুস্থিততম Eu^{+II}-এর জলীয় দ্রবণ বায়ুনিরুদ্ধ অবস্থায় এবং অন্ধকারে সুস্থিত হলেও প্রবল পরিমাণে বিজারক ধর্মবিশিষ্ট। নিচে এদের কয়েকটি ধর্ম দেখানো হল ঃ

Sm^{+II} → রক্ত লাল বর্ণের; Eu^{+II} → হালকা সবুজাভ / বর্ণহীন; Yb^{+II} → হলুদ।

$Eu_2(SO_4)_3$ দ্রবণের তড়িৎ বিশ্লেষণে $EuSO_4$ উৎপন্ন হয়ে ক্যাথোডে অধঃক্ষিপ্ত হয়। $EuCl_3$-কে আণব H_2 দিয়ে বিজারিত করে $EuCl_2$ পাওয়া যায়। বিকল্পে Mg, Zn বা জিঙ্ক অ্যামালগাম বিজারক হিসাবে ব্যবহৃত হতে পারে। EuH_2 (CaH_2-র সঙ্গে তুলনীয়) জানা আছে। E_u^{+II} অনেকক্ষেত্রেই Ca^{+II}-র সমধর্মী, (Eu সমধর্মী Ca-র); যেমন—

(1) উভয়ের কার্বোনেট জলে অদ্রবনীয়,

(2) গাঢ় HCl-এ ক্লোরাইড অদ্রবনীয়,

(3) তরল অ্যামোনিয়ায় উভয় ধাতুই দ্রবনীয়।

আবার Ca ও Eu-এর মধ্যে একটি বিরাট পার্থক্যও আছে। EuX_2-র চৌম্বক ভ্রামক 7·9 BM (বর ম্যাগনেট), কারণ Eu(+II)-তে 7টি অযুগ্ম ইলেকট্রন আছে। সেখানে CaX_2 অয়শ্চৌম্বক (diaenaguetic).

Eu(+II) বিজারকধর্মী হলেও জলকে বিজারিত করতে পারে না। যেমন পারে না Cr(+II), [প্রকৃত পক্ষে E_u^{3+} / E_u^{2+} ও C_r^{3+} / C_r^{2+} দ্বন্দ্ব সমধর্মী, কারণ উভয়ক্ষেত্রেই E^0_{Red} = – 0·41].

আলোচ্যমান Ln(+II) অবস্থাগুলি কঠিন ডাইহ্যালাইডেই দেখা যায়। তাও আবার মুখ্যতঃ ক্লোরাইড ও আয়োডাইড রূপেই। এর মধ্যে আবার LaI_3 ও NdI_2 নন্ স্টয়সিওমেট্রিক (রাসায়নিক সংযোগ সূত্রের বিরোধী) যৌগ। এদের বরং এভাবে দেখানো যেতে পারে ঃ (Ln^{3+} + $2I^-$ + e)। এদের মধ্যে ধাতব পরিবাহিতা দৃষ্ট হয়।

তৃতীয় আয়নন শক্তির আলোচনা প্রসঙ্গে এটা পরিষ্কার হয়েছে যে অর্ধপূর্ণ ও সম্পূর্ণ কক্ষকবিশিষ্ট হলে সুস্থিতি বাড়ে। দেখা যাচ্ছে যে $\frac{3}{4}$ অংশপূর্ণ কক্ষকের ক্ষেত্রেও সুস্থিতি বেশি।

5.8.2 জারণ সংখ্যা +III

ল্যান্থাননগুলি (রূপোলি সাদা, নরম, পরাতড়িৎধর্মী এবং খুবই সক্রিয়) বাতাসে উন্মোচিত থাকলে অক্সাইডের সাদা স্তরে ঢাকা পড়ে। অবশ্য ভারি ধাতুগুলির সক্রিয়তা অপেক্ষাকৃত কম। এই অক্সাইডের সংকেত Ln_2O_3। সত্যি বলতে কী মৌলসমূহের রাসায়নিক ধর্মের বিবরণ তাদের ত্রিযোজী যৌগসমূহের রসায়ন।

মৌলসমূহের তিনটি আয়নন শক্তির সমষ্টি (সারণি-2, দ্রষ্টব্য) La, Gd ও Lu-এর ক্ষেত্রে অবম স্থান অধিকার করে আছে। এর কারণ এই যে + 3 স্তরে এদের ইলেকট্রন বিন্যাসে f-স্তর ফাঁকা, অর্ধপূর্ণ ও সম্পূর্ণ। Eu এবং Yb-এর মান চরম স্থানাধিকারী কারণ যথাক্রমে অর্ধপূর্ণ ও সম্পূর্ণ ইলেকট্রন-সজ্জা ভাঙ্গা হচ্ছে।

প্রমাণ বিজারণ বিভব $\left(E^R_{Ln^{3+}/Ln}\right)$ যথেষ্ট বেশি (সারণি 5)। খুবই সামান্য মানের মধ্যে (– 2·48 থেকে – 2·26V) তারা পরিবর্তিত হয়।

সারণি (5)

ধাতু	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$E^R_{Ln^{3+}/Ln}$	– 2.52	– 2·48	– 2·45	– 2·43	– 2·42	– 2·40	– 2·41	– 2·40	– 2·38	– 2·35	– 2·32	– 2·30	– 2·28	– 2·27	– 2·26

এ থেকে সিদ্ধান্ত নেওয়া যায় যে রাসায়নিক সক্রিয়তার ক্রম হবে $Al\left(E^R_{Al^{3+}/Al} = -1·66V\right)$ << $Ln;\ Mg\left(E^R_{Mg^{2+}/Mg} = -2·37V\right)$

ধাতুগুলি অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়া করো অ-জারক অ্যাসিড থেকে H_2 বের করে, ঠাণ্ডা জলের সঙ্গে ল্যান্থাননের বিক্রিয়া ধীর; কিন্তু গরম জলে দ্রুত বিক্রিয়া ঘটে।

$$2Ln + 6H_2O = 2Ln(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

জলে দ্রবীভূত লবণে NH_4OH যোগ করলে আঠালো $Ln(OH)_3$ অধঃক্ষিপ্ত হয়—এই হাইড্রক্সাইডগুলি ক্ষারকীয় এবং আয়নীয়। ক্ষারকীয়তার ক্রম ঃ $Al(OH)_3 < Ln(OH)_3 < Ca(OH)_2$। আবার $Ce(OH)_3$ সবচেয়ে বেশি ক্ষারকীয়, $Lu(OH)_3$ সবচেয়ে কম।

এই ক্ষারকীয়তায় ক্রম প্রমাণিত হয় এইভাবে ঃ শেষের দিকের হাইড্রক্সাইডগুলি NaOH-র গাঢ় জলীয় দ্রবণে দ্রবীভূত হয়।

$$M^{3+} + 3NaOH \rightarrow M(OH)_3 + 3Na^+; \; M(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow [M(OH)_6]^{3-} + 3Na^+$$

$$[M \equiv Yb, Lu]$$

ঠিক Ca-এর মধ্য Ln-এর অক্সাইড ও হাইড্রক্সাইড বাতাস থেকে কঠিনডাই-অক্সাইড শোষণ করে ও কার্বনেট উৎপন্ন করে।

বাতাসে রেখে দিলে ধাতুগুলির উপর অক্সাইডের স্তর পড়ে ও ঔজ্জ্বল্য নষ্ট হয়। O_2 বা বায়ুর সঙ্গে উত্তপ্ত করলে Ln_2O_3 অক্সাইড উৎপন্ন হয়। Ce-এর ক্ষেত্রে Ce_2O_3 না হয়ে CeO_2 উৎপন্ন হয়।

Yb ও Lu-এর ক্ষেত্রে অক্সাইড হতে 1000°C তাপমাত্রা থেকে যায় (কারণ এদের অকসাইডের প্রলেপ সংরক্ষকের ভূমিকা নেয়। অকসাইডগুলি ক্ষারকীয়, ক্ষারকীয়তার ক্রম হাইড্রক্সাইডের অনুরূপ।

ধাতুগুলিকে H_2 গ্যাসে উত্তপ্ত করলে (300—400°C) LnH_2 হাইড্রাইড উৎপন্ন হয়। এর মধ্যে MH_2(M = Eu/Yb) আয়নীয় অক্সাইড ($M^{2+}\,2H^-$); অন্য হাইড্রাইডগুলি তড়িতের পরিবাহী, ধাতব এবং বর্ণে কালো। শেষাক্তগুলিকে ($Ln^{3+}\,|\,2H^-\,|\,e^-$) বলে নির্দেশিত করা যায় [Ln ≡ Eu | yb]। Yb আবার $YbH_{2\cdot5}$ সংকেতের নন্‌স্টয়সিওমেট্রিক (রাসায়নিক সংযোগ-সূত্র বিরোধী) হাইড্রাইড উৎপন্ন করে। হাইড্রাইডগুলি যথেষ্ট সুস্থিত (~ 1170 k তাপমাত্রা সহ্য করতে পারে)। জলের সঙ্গে বিক্রিয়া করে এরা হাইড্রোজেন উৎপন্ন করে ঃ

$$CeH_2 + 2H_2O = CeO_2 + 2H_2$$

তুলনীয় ঃ $$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

অতিরিক্ত চাপে উত্তপ্ত করলেও LnH_2 হাইড্রোজেন উৎপন্ন করে। Eu-ছাড়া অন্যরা LnH_3 উৎপন্ন করে। এদের ধাতব পরিবাহিতা থাকে না। এদের ($M^{3+}\,3H^-$) হিসাবে সংকেতায়িত করা যায়।

Pm ছাড়া অন্য সব ধাতুর ক্ষেত্রে LnX_3 জানা আছে। LnF_3, $0{\cdot}5H_2O$ তৈরি করা যায় এভাবে ঃ

$$Ln(NO_3)_3 + 3HF \rightarrow LnF_3.0{\cdot}5\downarrow H_2O + 3HNO_3$$

অন্য হ্যালাইড (LnX_3)-রা দ্রবণীয় এবং তৈরি করা যায় এভাবে ঃ

$$Ln_2O_3 \,|\, Ln_2(CO_3)_3 \xrightarrow{HX} LnX_3$$

কেলাসরূপে দ্রবণ থেকে $LnX_3.xH_2O(x = 6 - 8)$ রূপে পৃথক করা যায়। সোদক ফ্লুওরাইড ও ক্লোরাইডদের HX-এর প্রবাহে উত্তপ্ত করলে নিরুদিত লবণ পাওয়া যায় [তুলনীয় $AlCl_3$]। Bi^- ও I^--এর ক্ষেত্রে এটা সম্ভব নয়, এদের ক্ষেত্রে অক্সোহ্যালাইড উৎপন্ন হয়ে যায়। নিরুদিত ব্রোমাইড | আয়োডাইড পেতে গেলে সরাসরি $M + X_2 \rightarrow MX_3$ পদ্ধতি অনুসরণ করা হয়। এটি অবশ্য সাধারণ পদ্ধতি এবং সব হ্যালাইডের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।

নিরুদিত LnX_3 আয়নীয়, উচ্চ গলনাঙ্কবিশিষ্ট, কেলাসাকার এবং জলাকর্ষী (F^- ব্যতিক্রম)।

উচ্চতর তাপমাত্রায় ল্যান্থানন্‌রা N, P, As, Sb ও Bi সঙ্গে সরাসরি বিক্রিয়া ঘটায়। উৎপন্ন যৌগগুলি আবার সহজেই আর্দ্রবিশিষ্ট হয় ঃ

$$2Ln + N_2 \xrightarrow{\Delta} LnN;$$

$$LnN + 3H_2O \xrightarrow{\Delta} Ln(OH)_3 + NH_3$$

নাইট্রেট, কার্বোনেট, অক্সালেট, সালফেট, ফসফেট ইত্যাদির অক্সোলবণ জানা আছে।

5.8.3 জারণ সংখ্যা (± IV)

একমাত্র Ce^{4+} এর ক্ষেত্রেই জলীয় দ্রবণে ধর্ম পর্যালোচিত হয়েছে। সত্যি বলতে কী, জলীয় দ্রবণে Ln^{4+} পাওয়া দুর্লভ। উচ্চতর আধানের দরুন Cl^{4+} অনেক বেশি পরিমাণে উদকায়িত ও সহজেই আর্দ্রবিশিষ্ট হয় এবং আর্দ্রবিশ্লেষণের ফলে বহুসংযোজিত যৌগ ও H_3O^+ উৎপন্ন করে। আয়তনমাত্রিক বিশ্লেষণে $Ce(SO_4)_2$ (গাঢ় বাদামি লাল) জারক হিসাবে ব্যবহৃত হয়। Ce^{4+} জৈব রসায়নে কোহল, অ্যালডিহাইড ও কিটোনের জারণে ব্যবহৃত হয়।

CeO_2 (বাদামি, অনিয়তাকার) পাওয়া যায় Ce ধাতু $|Ce(OH)_3|Ce_2(C_2O_4)_3$-কে বায়ুতে উত্তপ্ত করে।

$$Ce + O_2 = CeO_2$$

$$2Ce(OH)_2 + 1/2\ O_2 = 2CeO_2 + 3H_2O$$

$$Ce_2(C_2O_4)_3 + 2O_2 = 2CeO_2 + 6CO_2$$

CeO_2-র গঠন ফ্লুওরাইট আকারের, অ্যাসিড ও অ্যালকালিতে অদ্রবণীয়, তবে Ce^{3+}-এ বিজারিত হলে দ্রবীভূত হয়।

CeF_3 ও F_2 উত্তপ্ত করলে CeF_4 (সাদা) পাওয়া যায়। সহজেই এর আর্দ্র-বিশ্লেষণ ঘটে। এর কেলাসের গঠন ত্রিমাত্রিক—বর্গাকার বিপরীত প্রিজমের (square antiproton) কেন্দ্রস্থলে একটি ধাতুর পরমাণু থাকে।

অন্যান্য ল্যান্থানন-এর কেউ কেউ (যেমন—Pr, Nd, Tb ও Dy) (+IV) জারণ স্তরে অবস্থান করতে পারে, তবে এরা সাধারণতঃ অল্পস্থিত, কেবলমাত্র কঠিন অবস্থায় জানা আছে। প্রধানতঃ এরা F^- বা $O^{=}$—একাধিক ক্ষেত্রে যৌগ আবার নন্‌স্টয়সিওমেট্রিক।

5.9 বর্ণ ও বর্ণালী (Colour and Spectra)

ল্যান্থাননের অনেক যৌগই গাঢ় বর্ণে (কঠিন ও দ্রবণ উভয়াবস্থায় সারণি 6 ও 7)

সারণি (6)

আয়ন	বর্ণ (4f ইলেকট্রন সংখ্যা)		
La^{3+}	বর্ণহীন (0)	Pm^{3+}	গোলাপি (4)
Ce^{3+}	বর্ণহীন (1)	Sm^{3+}	হলুদ (5)
		Eu^{3+}	ফিকে গোলাপি (6)

Pr^{3+} সবুজ (2)

Nd^{3+} ফিকে বেগুনি (lilac) (3)

Tb^{3+} ফিকে গোলাপি (8)

Dy^{3+} হলুদ (9)

HO^{3+} ফিকে হলুদ (10)

Er^{3+} গোলাপি (11)

Gd^{3+} বর্ণহীন (7)

Tm^{3+} ফিকে সবুজ (12)

Yb^{3+} বর্ণহীন (13)

Lu^{3+} বর্ণহীন (14)

সারণি (6)

আয়ন	Ce^{4+}	La^{3+}	Sm^{2+}	Eu^{3+}	Eu^{2+}	Gd^{3+}	Yb^{2+}	Lu^{3+}
f ইলেকট্রনের সংখ্যা	0		6		7		8	
বর্ণ	কমলা-লাল	বর্ণহীন	গাঢ়লাল	ফিকে গোলাপী	ফিকে সবুজাভ পীত	বর্ণহীন	হলুদ	বর্ণহীন

এই সারণি থেকে নিচের জিনিসগুলো পরিষ্কার হয় ঃ

(i) বর্ণ অযুগ্ম f-ইলেকট্রণের সংখ্যার উপর নির্ভরশীল।

(ii) *n*-এর (14 – *n*) সংখ্যক *f*-ইলেকট্রণ বিশিষ্ট আয়নের ক্ষেত্রে বর্ণ প্রায় সদৃশ।

(iii) 3+ স্তরের আয়নের সঙ্গে সমইলেকট্রন অন্য জারণস্তরের আয়নের বর্ণ স্বাচ্ছন্দ নাও হতে পারে।

এখন প্রশ্ন হল বর্ণের উদ্ভব হয় কীভাবে? দৃশ্যমান অঞ্চলের কোনও বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘের আলোক শোষিত হয়। এই তরঙ্গদৈর্ঘ্য উচ্চতর শক্তিস্তরে ইলেকট্রনকে উন্নীত করতে প্রয়োজনীয় শক্তির পরিমাণের সঙ্গে সম্পর্কিত। ল্যান্থাননগুলির ক্ষেত্রে ঘূর্ণন-কক্ষ যুগ্মভবন (spin-orbit couplings), কেলাস-ক্ষেত্র বিভাজন (Crystal field spliting) অপেক্ষা বেশি গুরুত্বপূর্ণ। $L_4^{3+}(f^{14})$ ছাড়া আর সব ল্যান্থানাইড আয়নই অতি-বেগুনি (*UV*) বর্ণালী-অঞ্চলে শোষণ দেখায়। এর মূলে রয়েছে *f* - *f* পরিবৃত্তি (transition), সাবসিডিয়ারি (subsidiary) কেয়ান্টাম সংখ্যা 'শূন্য হওয়ায় এই পরিবৃত্তিগুলি 'লাপোর্টে নিষিধ' (Laporte forbidden)। এদের বর্ণ খুবই ফিকে কারণ এরা শ্লথন (relaxation) নিয়ম দ্বারা নিয়ন্ত্রিত। f-কক্ষক পরমাণুর গভীরে নিহিত। ফলে এরা বাইরের পরিবেশের থেকে এমনভাবে আবরিত যে লাইগ্যাণ্ড (ligand)-এর প্রকৃতি, সংখ্যা ও স্পন্দন দ্বারা কম প্রভাবিত হয়, অর্থাৎ লাইগ্যাণ্ডের বদল হলে বর্ণ ও শোষণ-পটির পরিবর্তন হয় না। বাইরের ক্ষেত্রের পরিবর্তনের সঙ্গে লাইগ্যাণ্ডের স্পন্দন পরিবর্তিত হয়। অবশ্য এই পরিবর্তন বিভিন্ন বর্ণালীবীক্ষানিক (Spectroscope) 100cm^{-1} অবস্থায় এর মত পরিবর্তন ঘটায়। কাজেই শোষণপটি অস্বাভাবিক তীক্ষ্ণ হয়ে থাকে। এ জন্যই যন্ত্রাদির তরঙ্গদৈর্ঘ্য অংশাঙ্কনে ল্যান্থাননের ব্যবহার দেখা যায়। এখন f-ইলেকট্রনের সাপেক্ষে সাবসিডিয়ারি কোয়ান্টাম সংখ্যা $l = 3$, আর m_l-এর মান হবে 3, 2, 1, 0, –1, –2, –3 কাজেই অনেক সংখ্যক পরিবৃত্তি সম্ভব। *d* – *d* পরিবৃত্তির সঙ্গে এদের পার্থক্য এই যে প্রথমোক্ত ক্ষেত্রে লাইগ্যাণ্ড পরিবর্তিত হলে শোষণ গষ্টির অবস্থান ও শীর্ষের বিস্তৃতির পরিবর্তন ঘটে।

$4f \rightarrow 5d$ পরিবৃত্তিও ঘটে; এক্ষেত্রে বিস্তৃততর শীর্ষ (park) সৃষ্টি হয়, অবস্থানেরও পরিবর্তন ঘটে।

এইরূপ শোষণ-বর্ণালী ল্যান্থাননের আদিক ও মাত্রিক বিশ্লেষণ প্রযুক্ত হয়। মাদক-আক্রান্ত মানুষ ও পশুর ক্ষেত্রে জৈব চিহ্নিতকারক (biological tracer) রূপে ল্যান্থানাইডের ব্যবহার আছে। এর কারণ হচ্ছে এই যে জীবদেহে ল্যান্থালাইডের গতিপথ বর্ণালীবীক্ষণ দ্বারা আস্থারণ করা যায়।

Ce^{3+} ও Tb^{3+} বর্ণহীন (সারণি (6) দ্রষ্টব্য), অর্থাৎ এরা দৃশ্যমান অঞ্চলে শোষণ ঘটায় না। অবশ্য $4f \rightarrow 5d$ পরিবৃত্তের দরুন অতি-বেগুনী অঞ্চলে এরা অস্বাভাবিক তীব্র শোষণ দেখায়। শোষণের তীব্রতার দুটি কারণ : (i) $\Delta l = 1$ (এই পরিবৃত্তি অনুমোদিত, কিন্তু $f-f$ পরিবৃত্তি নিষিদ্ধ)। (ii) এই আয়নগুলিতে ইলেকট্রনের উন্নীতকরণ সহজতর।

Ce^{+3} ও Tb^{+8}-এর ক্ষেত্রে পরিবৃত্তি হবে $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$; এটি কক্ষণীয় পদ্ধতিতে (orbitally) নিষিদ্ধ নয়। তাছাড়া একটি ইলেকট্রন স্থানান্তরিত হলে যথাক্রমে পূর্ণ ও অর্ধপূর্ণ 4f কক্ষক সৃষ্ট হবে, ফলে স্থানান্তরন সহজতর।

আধান-স্থানান্তর বর্ণালী ল্যান্থানাইড আয়নের ক্ষেত্রে সম্ভব। এক্ষেত্রে লাইগ্যাণ্ড → ধাতু ইলেকট্রন-স্থানান্তর ঘটে। ধাতুর জারণ স্তর বেশি হলে বা লাইগ্যাণ্ডের বিজারণ ক্ষমতা বেশি হলে এই প্রবণতা বাড়ে। আধান-স্থানান্তর গাঢ় বর্ণের সৃষ্টি করে। Ce^{4+} (গাঢ় কমলা-লাল বর্ণ) এবং Sm^{2+} (রঙ-লাল)-এর বর্ণ এভাবেই ব্যাখ্যা করা যায়।

● পরিবৃত্তি = transition, যুগ্মভবন = coupling, ঘূর্ণন-কক্ষ যুগ্মভবন = spin-orbit compiling, শীর্ষ = peak, আদিক = quotation, চিহ্নিতকারক = tracer, আধান-স্থানান্তর = change-transfer।

অনুশীলনী—4

1. যোগের বর্ণের উদ্ভব কীভাবে ঘটে?
2. Ce^{3+} ও Tb^{8+} বর্ণহীন—ব্যাখ্যা করুন।
3. Ce^{4+} ও Sm^{2+} -এর গাঢ় বর্ণ কীভাবে ব্যাখ্যা করবেন?
4. $f \rightarrow f$, $d \rightarrow d$ পরিবৃত্তির পার্থক্য কী?

5.10 চৌম্বক ধর্ম (Magnetic Properties)

সারণি (6) থেকে পরিষ্কার যে La^{3+} ও Ce^{4+} এর 4f কক্ষক ইলেকট্রন শূন্য, আর Lu^{3+} এর 4f কক্ষক পূর্ণ (f^{14})—অর্থাৎ এদের অযুগ্ম f ইলেকট্রন নেই। কাজেই এরা তিরচৌম্বক অন্য সবগুলিতে অযুগ্ম f ইলেকট্রন থাকায়, তারা পরাচৌম্বক।

[তিরচৌম্বক = diamagnetic
পরাচৌম্বক = paramagnetic   কক্ষকীয় ভরবেগ অনুদান = orbital mortuum contribution]

আপনারা জানেন সন্ধিগত মৌলের ক্ষেত্রে চৌম্বক-ভ্রামক নির্ণয়ের সূত্র ঃ

$$\mu_{(S+L)} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$$

μ_{S+L} = ঘূর্ণন (Spin) এবং কক্ষকীয় ভরবেগ অনুদান (orbital momentum contribution)

S = লব্ধি ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যা (resultant spin quantum number)

L = লব্ধি কক্ষনীয় ভরবেগ কোয়ান্টাম সংখ্যা (resultant orbital momentum number)

প্রথম সারির সন্ধিগত মৌলের ক্ষেত্রে কক্ষকীয় অনুদান পরিবেশের সঙ্গে লাইগ্যাণ্ডের তড়িৎক্ষেত্রের মির্থাস্ক্রিয়ায় প্রশমিত (quenched) হয়ে যায়। কাজেই আসন্ন মানে ধরতে গেলে ঘূর্ণন-মাত্র (spin-only) সূত্র দিয়েই চৌম্বক ভ্রামক পাওয়া যায়।

বোর ম্যাগনেট এককে ঘূর্ণন-মাত্র ভ্রামক = $\mu_S = \sqrt{4S(S+1)}$

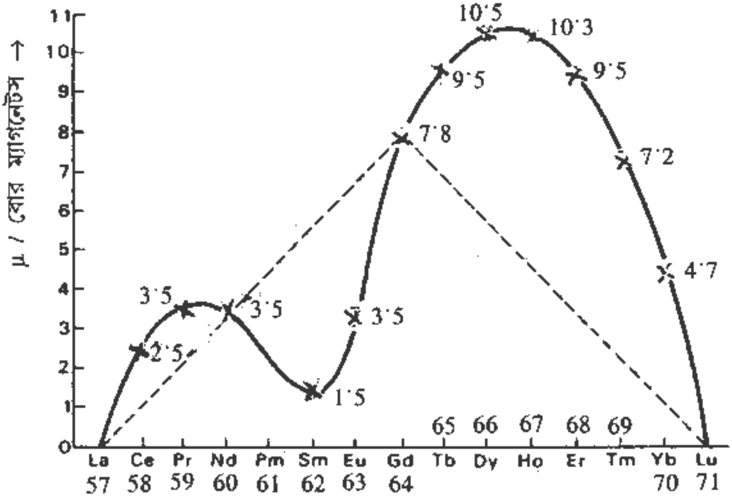
$$= \sqrt{n(n+2)}$$

n = অযুগ্ম ইলেকট্রনের সংখ্যা।

কাজেই $\mu_S^{La^{3+}(f^0)} = \mu_S^{Lu^{3+}(f^{14})} = 0\left[\because \sqrt{0(0+2)} = 0\right]$

$$\mu_S^{Gd^{3+}(f^7)} = \sqrt{7(7+2)} = \sqrt{63} = 7{\cdot}9\ BM$$

উপযুক্ত আয়ন তিনটি (La^{3+}, Lu^{3+}, Gd^{3+}) ছাড়া অন্য ল্যান্থানাইড আয়নের ক্ষেত্রে কিন্তু এই সরল সূত্র মানা হয় না। কারণ বাইরে থেকে বিস্তৃত 5S ও 5p ইলেকট্রনের প্রভাবে 4f ইলেকট্রন বেশ ভালভাবেই আবরিত থাকে। ফলে কক্ষকে পরিভ্রমণরত ইলেকট্রণের গতি-জনিত চৌম্বক প্রভাব প্রশমিত হয়না। সেক্ষেত্রে দুরকম অবদান থেকেই মোট চৌম্বক ভ্রামক নির্ণয় করতে হবে। দ্বিতীয় ও তৃতীয় সারির সন্ধিগত মৌলের ক্ষেত্রেও একই কথা প্রযোজ্য।



কিন্তু ল্যান্থাননগুলির চৌম্বক ধর্ম সন্ধিগত মৌলের চৌম্বক ধর্মের চেয়ে আলাদা। ল্যান্থাননের ক্ষেত্রে ঘূর্ণন অবদান S এবং কক্ষকীয় অবদান L যুগ্মভাবে নতুন একটি কোয়ান্টাম সংখ্যা J উৎপন্ন করে।

$J = L - S$, যখন কক্ষ অর্ধ অপেক্ষা কম ভর্তি

এবং $J = L + S$, যখন কক্ষ অর্ধ অপেক্ষা বেশি ভর্তি

সেক্ষেত্রে $\mu_{BM} = g\sqrt{J(J+1)}$

$$g = 1\frac{1}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

চিত্রে (5.2) ল্যান্থানন আয়ন (Ln^{3+}) সমূহের চৌম্বক ভ্রামক দেখানো হল (300K-তে)। (ঘূর্ণন + কক্ষকীয় গতি) ধরে নির্ধারিত ভ্রামক অবিচ্ছিন্ন রেখা দ্বারা এবং ঘূর্ণন-মাত্র ভ্রামক বিচ্ছিন্ন রেখা দ্বারা সূচিত হয়েছে। স্পষ্টতঃই দেখা যাচ্ছে যে Eu^{3+} ও Sm^{3+}-এর ক্ষেত্রে দুটি মানের মধ্যে পার্থক্য রয়ে গেছে। এর কারণ হিসাবে বলা যায় যে Eu^{3+}-এর ক্ষেত্রে ঘূর্ণন-কক্ষ যুগ্মভবন ধ্রুবক মাত্র ~ 300Cm^{-1}, অর্থাৎ ভূমিস্তর ও পরবর্তী স্তরের মধ্যে পার্থক্য কম। তাপীয় গতির শক্তি কিন্তু সংখ্যক ইলেকট্রনকে উপরের স্তরে উন্নীত করে দেয় এবং উপরের স্তরে ভিড় বাড়িয়ে দেয়। আর এ কারণেই চৌম্বিক ধর্ম শুধু মাত্র ভূমিস্তরের বিন্যাস দ্বারা নির্মীত হয় না। কম তাপমাত্রায় চৌম্বক ভ্রামক নির্ণয় করতে গেলে উচ্চতর স্তরে ভিড় কম হয়। তাই কম তাপমাত্রায় Eu^{3+}-এর চৌম্বক ভ্রামক শূন্যের কাছাকাছি।

ঘূর্ণন ও কক্ষীয় গতির সমন্বিত ফলের চৌম্বক ভ্রামক লেখচিত্রটি একটু অস্বাভাবিক। এর কারণ এই যে ঃ f-কক্ষক অর্ধেকের কম পূর্ণ থাকলে ঘূর্ণন ভ্রামক ও কক্ষকীয় ভ্রামক বিপরীতে কাজ করে [J = L − S); আর অর্ধেকের বেশি পূর্ণ থাকলে একই দিকে কাজ করে [J = L + S]।

অনুশীলনী—5

1. (a) Ln^{3+}-এর কোন কোনটির ক্ষেত্রে চৌম্বক ভ্রামক ঘূর্ণন-মাত্র সূত্র থেকে পাওয়া যায়? এদের মান কত কত?

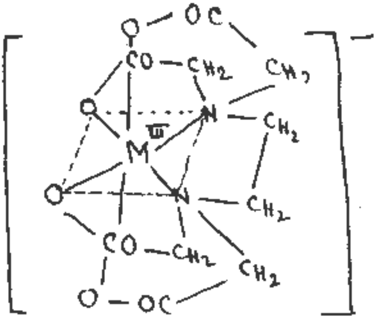
(b) অন্যদের ক্ষেত্রে এই সহজ নিয়ম প্রযুক্ত হয় না কেন?

2. Eu^{3+}-এর চৌম্বক ভ্রামকের মানের বৈশিষ্ট্য উল্লেখ করুন।

5.11 জটিল যৌগসমূহ (Complexes)

বৃহদাকার Ln^{3+}-এর কো-অর্ডিনেশন (coordination) অর্থাৎ জটিলায়ন রসায়ন একটু জটিল, কারণ এদের আধান বেশ বেশি এবং এর ফলেই জটিল যৌগ গঠিত হবার প্রবণতা বেশি হওয়া উচিত। যাহোক সন্ধিগত মৌলসমূহের তুলনায় এদের আকারও বড় (103—86pm)—আর এজন্য জটিল যৌগ তৈরি হবার প্রবণতা কমে। এ দুয়ের সমন্বয়ে ল্যান্থাননেরা সহজে জটিল যৌগ তৈরি করে না। জলীয় দ্রবণে জৈব অ্যামিন জটিল যৌগ তৈরি করে না, কারণ অ্যামিনের তুলনায় জল লাইগ্যান্ড হিসাবে বেশি ক্ষমতা সম্পন্ন।

সবচেয়ে সুপরিচিত ও সুস্থিত জটিল যৌগ গঠিত হয় চিলেটিং (chelating) অক্সিজেন বিকারকসমূহের (যেমন—অক্সালিক অ্যাসিড, $EDTA^{4-}$, অ্যাসিটাইল অ্যাসিটোন ইত্যাদি) সঙ্গে।



এসব জটিল যৌগের ক্ষেত্রে প্রায়শঃই সমবর্গীয় সংখ্যা (coordination number) উঁচু ও একাধিক হয়ে থাকে আর বেশিরভাগ ক্ষেত্রেই কেন্দ্রীয় ধাতুর সঙ্গে জলে বা দ্রাবক অণু সংযুক্ত থাকে। B-ডাইকিটোন জটিল যৌগ (Eu^{3+} / Pn^{3+})-কে জৈব দ্রাবকে দ্রবীভূত করে দ্রবণ নিয়ে nmr বর্ণালীবীক্ষণে ল্যান্থানন্‌-সরণ (shift) মাপা যায়।

6-এর নিচের সমবর্গীয় সংখ্যা সাধারণতঃ বিরল। অবশ্য (2, 6-ডাইমিথাইল ডাইফিনাইল) ও $[N(SiMe_3)_2]^-$ -এর মতো বৃহদাকার লাইল্যাণ্ড-এর সঙ্গের যৌগে সেরকম থাকে। সবচেয়ে স্বাভাবিক সমবর্গীয় সংখ্যা 7, 8 ও 9. ফলে এই যৌগগুলির ত্রিমাত্রিক রসায়ন (Stereo chemistry) খুবই চিত্তাকর্ষক। লঘুতর মৌলগুলির ক্ষেত্রে 10 ও 12 সমবর্গীয় সংখ্যাও দেখা যায়। অ্যামোনিয়াম হেক্‌সানাইট্রেটো সেরেট (IV) যথেষ্ট সুস্থিত। এর সমবর্গীয় সংখ্যা 12[NO_3^- গ্রুপ এখানে দ্বি-দন্তক (bidentate)] এবং আকৃতি ইকোসাহেড্রন (icosahedron) দ্রবণ অবস্থায়ও এই গঠন সুস্থিত। দুটো গ্রুপ ফস্‌ফিন লাইগ্যাণ্ড Ph_3PO দিয়ে প্রতিস্থাপিত হয়ে $[C_e^{IV}(NO_3)_4(Ph_3PO)_2]$ যৌগ উৎপন্ন হয়, সমবর্গীয় সংখ্যা এখানে 10।

প্রত্যাশা মত এক-দন্তক (monodentale) O-লাইগ্যাণ্ড চিলেট (chelate) যৌগ থেকে অনেক কম সুস্থিত; তারা জলীয় দ্রবণে বিয়োজিত হয়। ইথিলিন ডাই অ্যামিন, NCS^- ছাড়া N-লাইগ্যাণ্ডের বিশেষ কোন যৌগ জানা নেই; এরা জলের দ্বারা বিয়োজিত হয়। $[LnF_2]^{2+}$ জলীয় দ্রবণে লঘুতর ল্যান্থানন দ্বারা গঠিত হয়; কিন্তু জলীয় মাধ্যমে বা গাঢ় HCl দ্রবণে ক্লোরো জটিল গঠিত হয় না। ল্যান্থানন ও অ্যাক্‌টিননদের মধ্যে এটি একটি বিরাট পার্থক্য।

Ce^{4+} আকারে ক্ষুদ্রতর, আধানও এর বেশি। অ-জলীয় (nonaqueous) মাধ্যমে (যেমন—N_2O_4) $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ (সমবর্গীয় সংখ্যা-12) উৎপন্ন হয়।

অনুশীলনী—6

1. 'NO_3^- দ্বি-দন্তক লাইগ্যাণ্ড'—উদাহরণ দিন।
2. সমবর্গীয় সংখ্যা 12—এরকম জটিল যৌগের উদাহরণ দিন।
3. EDTA—Ln(III) জটিলের গঠন দেখান।

5.12 জৈব-ধাতব (Organometallic) যৌগসমূহ (Compounds)

ল্যান্থানন্ মৌলগুলি π-পশ্চাদ্‌বন্ধীকরণে (back bonding) অংশ নেয় না, (সন্ধিগত মৌলগুলি কিন্তু নিতে পারে)—এই জন্যই জৈব-ধাতব যৌগ সে অর্থে গুরুত্বপূর্ণ ছিল না। কিন্তু গত শতাব্দীর শেষ পাদে এ-ধরণের যৌগের গুরুত্ব ক্রমে বাড়ছে। এ ধরণের যৌগসমূহকে দুভাগে ভাগ করা যায়—(1) আয়নীয় সাইক্লোপেন্টাডাইনাইড এবং (2) σ-বন্ধযুক্ত অ্যালকিল ও অ্যারিল যৌগসমূহ।

(1) $[Ln(C_5H_5)_3]$, $[Ln(C_5H_5)_2Cl]$, অপেক্ষাকৃত কম পরিচিত $[Ln(C_5H_5)Cl_2]$ যৌগগুলি $C_5H^-_5$ অ্যানায়নের লবণ। টেট্রাহাইড্রোফিউরান মাধ্যমে উপযুক্ত অনুপাতে $LnCl_3$ ও NaC_5H_5 যোগ করলেই ঈপ্সিত যৌগ পাওয়া যায়। যৌগগুলি দ্রাবক ও সংগৃহীতব্য অন্যান্য অণু সঙ্গে নিয়ে সমবর্গীয় সংখ্যা বাড়াতে চায়। ধ্রুবীয় দ্রাবকে দ্রাবক-সংযুক্ত (Solvated) যৌগগুলি বিচ্ছিন্ন একক (Monomeric) হিসাবে থাকে, বিস্ (bis)(C_5H_5) দ্বিগুণিত (dimerized) হয়, ট্রিস্ (tris)(C_5H_5) অদ্রবণীয় হয়ে থাকে। এদের গঠন বেশ জটিল ধরণের। অনুরূপ দুটি লাইগ্যান্ড $C_9H^-_7$ (indenide) এবং $C_8H_8^{2-}$ (eyclooctatetraenide)-এর যৌগ একই পদ্ধতিতে তৈরি করা যায়।

(2) অ্যালকিল ও অ্যারিল যৌগসমূহ :

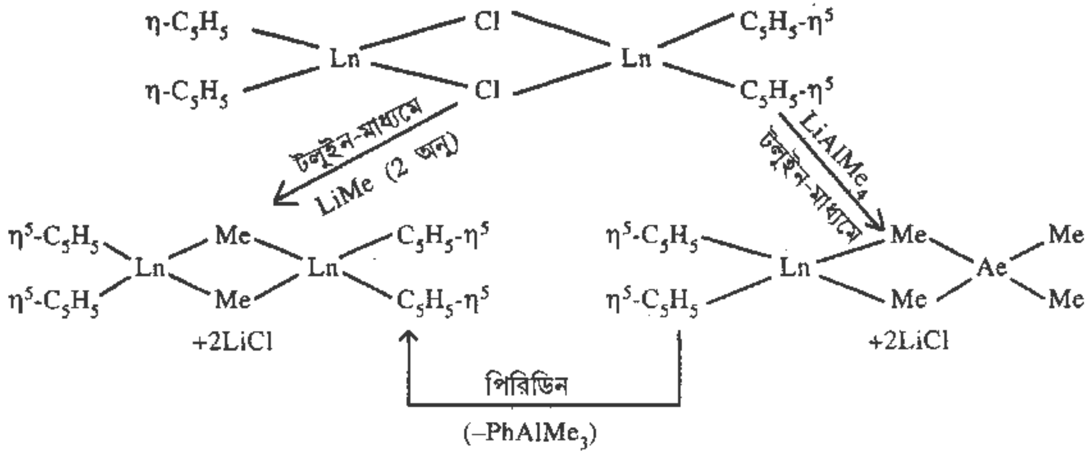
টেট্রাহাইড্রোফিউরান ইথার মাধ্যমে বিপরিবর্ত (metalhisis) বিক্রিয়ায় এদের তৈরি করা যায়।

$$LnCl_3 + 3LiR = LnR_3 + 3LiCl$$

$$LnCl_3 + 4LiR = Li[LnR_4] + 4LiCl$$

ট্রাইফিনাইলগুলি সম্ভবত বহুগুণিত (polymerized)। এ জাতীয় যৌগের মধ্যে সবচেয়ে প্রথম পূর্ণ-পরিচায়িত যৌগ হল $[Li(thf)]_4$ $[Lu(C_6H_3Me_2)_4]$ (thf ≡ টেট্রা হাইড্রো ফিউরান)।

Lu এখানে চারটি σ-অ্যারিল গ্রুপের সঙ্গে চতুস্থলীয় ভাবে যুক্ত। $[LnR_3(thf)_2]$ ($R = -CH_2CMe_3$, $-CH_2SiMe_3$)। অধিকাংশ ল্যান্থানন্ অষ্টতলকীয় $[LnMe_6]^{3-}$ যৌগ উৎপন্ন করে। অভিনব মিশ্র অ্যালকিল সাইক্লোপেন্টাডাইইনাইড যৌগও তৈরি হয়েছে (বিশেষ করে ভারিতর ল্যান্থাননের ক্ষেত্রে)।



অনুশীলনী—7

1. ল্যাস্থাননের প্রধান দুই ধরণের জৈব-ধাতব যৌগের নাম করুন।
2. মিশ্র অ্যানকিল সাইক্লো পেস্টাডাইইনাইড যৌগগুলির অভিনবত্ব কোথায়?
3. 'অ্যালকিল ল্যান্থানাইড্' সমূহের তৈরির সহজতম উপায় বলুন।
4. $LnCl_3 + NaC_5H_5 \xrightarrow{\text{? মাধ্যমে}} ?$

5.13 সারাংশ

$_{58}Ce$—$_{71}Lu$-কে 1920 সাল পর্যন্ত বিরল মৃত্তিকা মৌল (rare earth elements, Th এবং Zr সহ) বলা হত। তাদের পৃথকীকরণের সুবিধার উপর নির্ভর করে তাদের আবার কয়টি ভাগে ভাগ করা হত; যেমন—'সিরিয়াম গ্রুপ' বা 'লঘু মৃত্তিকা' ($_{58}La$—$_{63}Eu$) এবং 'ইট্রিয়াম গ্রুপ' বা 'ভারি মৃত্তিকা' ($_{64}Gd$—$_{71}Lu$ + Y)। বর্তমানে বিরল মৃত্তিকা ধাতু বলতে $_{58}Ce$—$_{71}Lu$ ছাড়া $_{57}La$, Sc এবং Y-ও বোঝায়। বিভ্রান্তি দূর করতে এখন 'ল্যান্থানাইড্', 'ল্যান্থানয়েড' বা 'ল্যান্থানন' নামকরণ হয়েছে। তাছাড়া প্রকৃত অর্থে এদের আর বিরল বলাও চলেনা।

এদের পৃথকীকরণ এতই কঠিন যে একসময় এদের পরস্পরের সমঘর মনে করা হত। তারপর একমাত্র পৃথকীকরণের পদ্ধতি ছিল আংশিক কেলাসন। তারপর ক্রমে দ্রাবক নিষ্কাশন, যোজ্যতা পরিবর্তন, জটিলায়ন, আয়ন বিনিময় পদ্ধতি আবিষ্কৃত ও কৃতকার্যতার সঙ্গে প্রযুক্ত হয়েছে।

চৌদ্দটি ল্যান্থাননের মধ্যে $_{61}Pm$ প্রকৃতিতে পাওয়া যায় না। একে কৃত্রিম পদ্ধতিতে তৈরি করতে হয়।

ল্যান্থাননের বিশেষ ভৌত ধর্মের মধ্যে উল্লেখযোগ্য ল্যান্থানাইড সংকোচন। এর জন্য এদের বিশেষ ধর্ম দেখা যায়। এদের ধর্ম ও যৌগসমূহের ধর্মগুলির বৈশিষ্ট্য যথেষ্ট কৌতুহলোদ্দীপক।

5.14 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

1. ল্যান্থানাইড্ মৌল কাদের বলা হয়? মৌলগুলির নাম, পরমাণু সংখ্যা ও ইলেকট্রন বিন্যাস লিখুন।
2. Ln^{3+} আয়নগুলির ইলেক্ট্রন-বিন্যাস লিখুন, তাদের প্রত্যেকটিতে কটি করে অযুগ্ম ইলেক্ট্রন থাকে?
3. ল্যান্থানন্ সমূহের জারণস্তর সম্বন্ধে আলোচনা করুন।

4. ল্যান্থানন্ মৌলসমূহকে পৃথক করা এত কঠিন কেন? কীভাবেই যা এদের পৃথক করা সম্ভব হয়েছে? আধুনিকতম পদ্ধতি কী? এর সম্বন্ধে একটি নাতিদীর্ঘ আলোচনা লিখুন।
5. 'ল্যান্থানাইড সঙ্কোচন' কী? এর ফলশ্রুতিই বা কী কী?
6. ল্যান্থানন্ মৌলসমূহ দ্বারা গঠিত জৈব-ধাতব যৌগের উপর একটি আলোচনা লিখুন।
7. ল্যান্থান্ন যৌগসমূহের চৌম্বক ধর্মের বৈশিষ্ট্যগুলি আলোচনা করুন।
8. ল্যান্থানাইড্ ও সন্ধিগত মৌলসমূহের আগের বৈদ্যুতিক (electronic) বর্ণালীর মধ্যে পার্থক্য কোথায়?

5.15 উত্তরমালা

অনুশীলনী—1

1. 5.2 অংশ দেখুন।
2. 5.3 অংশ দেখুন।

অনুশীলনী—2

1,2,3,4. 5.4 অংশ দেখুন।

অনুশীলনী—3

1,2,3. 5.7 অংশ থেকে উত্তর খুঁজে নিন।

অনুশীলনী—4

1-4. 5.9 অংশ দেখুন।

অনুশীলনী—5

1,2. 5.10 অংশ দেখুন।

অনুশীলনী—6

1-3. 5.11 অংশ দেখুন।

অনুশীলনী—7

1-4. 5.12 অংশ দেখুন।

প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

1. 5.1 ও 5.2 অংশ দেখুন।
2. 5.2 অংশ দেখুন।
3. 5.3 অংশ দেখুন।

4. 5.5 অংশ দেখুন।
5. 5.7 অংশ থেকে উত্তর সাজিয়ে নিন।
6. 5.12 অংশ দেখুন।
7. 5.10 অংশ দেখুন।
8. 5.9 অংশ দেখুন।

5.16 অতিরিক্ত সহায়ক গ্রন্থসমূহ

1. J. D. Lee, ELBS with Chapman & Hale, Concise Inorganic Chemistry
2. Emelelis, H. J. and Sharpe. A. G., Modern Aspects of Inorganic Chemistry
3. Green wood, N. N. and Earn shaw, Chemistry of the Elements.
4. Cotton F. A. and Wilkinson J., Advanced Inorganic Chemistry.

একক 6 ❑ সবর্গীয় বা জটিল যৌগ (Coordination Compounds)

গঠন

6.1 প্রস্তাবনা এবং উদ্দেশ্য

6.2 কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

6.3 সংলগ্নকের শ্রেণিবিভাগ

6.4 জটিল যৌগের নামকরণ

6.5 দ্রবণে জটিল যৌগের উৎপত্তি নিরূপণ

6.6 জটিল যৌগের সমাবয়বতা

6.7 দ্রবণে জটিল আয়নের স্থায়িত্ব

6.8 সবর্গীয় যৌগে বন্ধনের প্রকৃতি

6.9 জটিল যৌগের উপযোগিতা

6.10 সারসংক্ষেপ

6.11 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

6.12 উত্তরমালা

6.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা ঃ চতুর্থ এককে আপনারা সন্ধিগত মৌল এবং তাদের সবর্গীয় বা জটিল যৌগ গঠনের প্রবণতা সম্পর্কে কিছু ধারণা অর্জন করেছেন। প্রাচীন কাল থেকেই জটিল যৌগের ব্যবহার চলে আসছে। ধাতুনিষ্কাশনে, রঞ্জনশিল্পে, খরজল মৃদুকরণে, বিশ্লেষণী রসায়নে জটিল যৌগের ব্যবহার ব্যাপক। জীবন রসায়নেও জটিল যৌগের ভূমিকা গুরুত্বপূর্ণ। এই এককে প্রথমেই আপনারা পরিচিত হবেন জটিল যৌগ সম্পর্কিত কিছু প্রয়োজনীয় সংজ্ঞার সঙ্গে। তারপর IUPAC পদ্ধতি অনুসারে কিভাবে জটিল যৌগের নামকরণ করা হয় তা আপনারা জানবেন। জটিল যৌগগুলির বিভিন্ন রকমের সমাবয়বতা এবং বিভিন্ন তত্ত্ব অনুযায়ী জটিল যৌগ গঠনের ব্যাখ্যার সঙ্গেও আপনারা পরিচিত হবেন। পরিবেশে জটিল যৌগের বিভিন্ন উপযোগিতা সম্পর্কে আমরা আলোচনা করব।

উদ্দেশ্য ঃ এই এককে আপনাদের কাছে নিম্নলিখিত বিষয়গুলি তুলে ধরা হয়েছে ঃ

(ক) সবর্গীয় যৌগ, সবগনিক বা কো-অর্ডিশেন সংখ্যা, সংলগ্নক বা লিগ্যান্ড এর সংজ্ঞা।

(খ) সংলগ্নক বা লিগ্যান্ড এর শ্রেণিবিভাগ।

(গ) জটিল যৌগের নামকরণ পদ্ধতি।

(ঘ) দ্রবণে জটিল আয়ন উৎপত্তির পরীক্ষা এবং দ্রবণে জটিল আয়নের স্থায়িত্ব।

(ঙ) জটিল যৌগের সমাবয়বতা।

(চ) বিভিন্ন তত্ত্ব অনুসারে জটিল যৌগ গঠনের ব্যাখ্যা।

(ছ) বিভিন্ন তত্ত্ব অনুসারে জটিল যৌগের গঠনাকৃতি, চৌম্বকীয় ধর্ম ও ইলেকট্রনীয় বর্ণালীর ব্যাখ্যা।

(জ) বিভিন্ন ক্ষেত্রে জটিল যৌগের উপযোগিতা।

6.2 কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

দ্বৈত লবণ ও সবর্গীয় (জটিল) যৌগ

বিভিন্ন ধরনের রাসায়নিক যৌগসমূহকে মোটামুটি আমরা দুভাগে ভাগ করে থাকি। যেমন—

(ক) সরল যৌগ ঃ এই যৌগগুলি সাধারণ তড়িৎযোজ্যতা বা সমযোজ্যতার নীতি অনুযায়ী সংঘটিত হয় এবং এই যৌগগুলিতে বিভিন্ন মৌলের পরমাণুসমূহ তড়িৎযোজ্যতা বা সমযোজ্যতার মাধ্যমে যুক্ত থাকে। যেমন সোডিয়াম ক্লোরাইডে সোডিয়াম ও ক্লোরিন তড়িৎযোজ্যতার দ্বারা আবদ্ধ থাকে। অনুরূপভাবে অ্যামোনিয়া (NH_3)-র নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন সমযোজ্যতার মাধ্যমে আবদ্ধ থাকে।

(খ) আণবিক যৌগ ঃ এই জাতীয় যৌগগুলি কয়েকটি সরল যৌগের সম্মিলনে উৎপন্ন হয়। বহু সোদক লবণ যেমন—$FeSO_4.7H_2O$, অ্যামোনিয়া-যুক্ত লবণ যেমন—$CuSO_4.4NH_3$, ফেরোসায়ানাইড জাতীয় লবণ যেমন—$K_4Fe(CN)_6$, অ্যালাম জাতীয় লবণ যেমন—$K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ আণবিক যৌগের উদাহরণ। দুই বা ততোধিক সরল যৌগ কিভাবে আণবিক যৌগ গঠন করে তা তড়িৎযোজী বা সমযোজী বন্ধনের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায় না। আণবিক যৌগসমূহকে আবার দুই শ্রেণীতে ভাগ করা যায়—দ্বৈত লবণ ও সবর্গীয় বা জটিল লবণ।

দ্বৈত লবণ ঃ দুই বা ততোধিক সরল যৌগের সম্মিলনের ফলে এই জাতীয় লবণ উৎপন্ন হয় এবং এই লবণগুলি কঠিন অবস্থায় স্বকীয় সংযুতি বজায় রাখে। কিন্তু জলীয় দ্রবণে এই লবণগুলির স্বকীয়তা বিনষ্ট হয় এবং প্রায় সম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয়ে যে সমস্ত আয়ন থেকে লবণটি গঠিত হয়েছিল সেই সমস্ত আয়নই উৎপন্ন করে। উদাহরণ স্বরূপ, ফটকিরি বা পটাশ অ্যালাম-এর $K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$ নাম করতে পারি। K_2SO_4 এবং $Al_2(SO_4)_3$ জলীয় মিশ্রণকে কেলাসিত করলে পটাশ অ্যালামের বর্ণহীন কঠিন কেলাস পাওয়া যায়। এই কেলাস জালকের গঠনাকৃতি পটাশিয়াম সালফেট এবং অ্যালুমিনিয়াম

সালফেট লবণের কেলাস-জালকের গঠনাকৃতি থেকে সম্পূর্ণ ভিন্ন। কঠিন অবস্থাতে পটাশ অ্যালাম নির্দিষ্ট আণবিক সংযুতি অনুযায়ী গঠিত হয়। কিন্তু পটাশ অ্যালামকে জলে দ্রবীভূত করলে এর স্বকীয়তা সম্পূর্ণভাবে বিনষ্ট হয় এবং জলীয় দ্রবণে এই লবণটি K^+, Al^{+3} এবং SO_4^{-2} আয়নে বিশ্লিষ্ট হয়। অর্থাৎ এই লবণটির জলীয় দ্রবণের ধর্ম K_2SO_4 ও $Al_2(SO_4)_3$ এই দুটি সরল যৌগের মিশ্রণের ধর্মের সঙ্গে সমান। মোরের লবণ $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ এই ধরনের লবণের উদাহরণ।

সবর্গীয় বা জটিল যৌগ ঃ এই যৌগের ধর্ম দ্বৈত লবণের ধর্মের থেকে সম্পূর্ণ ভিন্ন। সবর্গীয় যৌগও দুই বা ততোধিক সরল যৌগের সম্মিলনে উৎপন্ন হয়। কিন্তু এই যৌগগুলি কঠিন অবস্থায় ও জলীয় দ্রবণেও তাদের স্বকীয়তা বজায় রাখে। উদাহরণ স্বরূপ ঃ ! মোল ফেরাস সায়ানাইড $Fe(CN)_2$ এবং 4 মোল পটাশিয়াম সায়ানাইড KCN জলে দ্রবীভূত করলে এবং এই দ্রবণকে কেলাসিত করলে হালকা হলুদ রঙের পটাশিয়াম ফেরোসায়ানাইড-এর $[K_4Fe(CN)_6]$ কেলাস পাই। এই কেলাস-জালকের গঠনাকৃতি $Fe(CN)_2$ বা KCN-এর কেলাস জালকের গঠনাকৃতি থেকে সম্পূর্ণ ভিন্ন। জলীয় দ্রবণে এই লবণটি সম্পূর্ণরূপে বিশ্লিষ্ট হয় না অর্থাৎ জলীয় দ্রবণে Fe^{+2} বা CN আয়নের কোন অস্তিত্ব থাকে না। এই লবণের জলীয় দ্রবণে আমরা পাই K^+ এবং আর একটি সম্পূর্ণ নতুন আয়ন $[Fe(CN)_6]^{-4}$। Fe^{+2} আয়ন এবং CN^- আয়নের সমন্বয়ে গঠিত হয়ে এক সুসংবদ্ধ নতুন আয়ন $Fe(CN)_6^{-4}$ উৎপন্ন হয়েছে এবং জলীয় দ্রবণেও এর স্বকীয়তা বর্তমান। দুই বা ততোধিক সরল অণু বা আয়নের সমন্বয়ে গঠিত সুসংবদ্ধ ও দ্রবণে অবিয়োজিত পুঞ্জীভূত অণু বা আয়নকে যথাক্রমে সবর্গীয় বা জটিল যৌগ এবং সবর্গীয় বা জটিল আয়ন বলে। আপনারা লক্ষ্য করবেন যে একটি কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন নির্দিষ্ট সংখ্যক প্রশম অণু (যেমন—NH_3, H_2O ইত্যাদি) বা অ্যানায়নের (যেমন—Cl^-, Br^-, CN^- ইত্যাদি) বা উভয়ের সঙ্গে যুক্ত হয়ে জটিল বা সবর্গীয় যৌগ গঠন করে। জটিল আয়ন বা প্রশম জটিল যৌগটিকে তৃতীয় বন্ধনীর মধ্যে লেখা হয়। জটিল যৌগ তিন রকমের হতে পারে—ধনাত্মক আধানযুক্ত জটিল আয়ন, ঋণাত্মক আধানযুক্ত জটিল আয়ন এবং তড়িৎপ্রশম জটিল যৌগ। নিচে বিভিন্ন প্রকার জটিল যৌগের উদাহরণ দেওয়া হল ঃ—

(ক) ধনাত্মক আধানযুক্ত জটিল আয়ন — $[CO(NH_3)_6]^{+3}$, $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$, $[CO(NH_3)_4Cl_2]^+$ ইত্যাদি।

(খ) ঋণাত্মক আধানযুক্ত জটিল আয়ন — $[CO(CN)_6]^{-3}$, $[NiCl_4]^{-2}$, $[PtCl^6]^{-2}$ ইত্যাদি।

(গ) তড়িৎপ্রশম জটিল যৌগ $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ ইত্যাদি।

আপনারা লক্ষ্য করবেন যে, যে সমস্ত আয়ন বা অণুর সমন্বয়ে সবর্গীয় যৌগটি গঠিত হয়েছে তাদের সম্মিলিত আধানের সঙ্গে সমান হবে জটিল বা সবর্গীয় যোগটির আধান।

সংলগ্নক বা লিগ্যান্ড ঃ জটিল যৌগে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটির সঙ্গে যে সকল প্রশম অণু বা আয়নসমূহ যুক্ত থাকে, তাদের সংলগ্নক বা লিগ্যান্ড বলা হয়। সংলগ্নকগুলি অ্যানায়ন (যথা–Cl^-, CN^-,

NO_2^-, Br^- ইত্যাদি), ক্যাটায়ন (যেমন—NO^+, $N_2H_5^+$ ইত্যাদি) বা প্রশম অণু (যেমন—H_2O, NH_3 ইত্যাদি) হতে পারে। কিন্তু সমস্ত সংলগ্নকগুলির মধ্যে কমপক্ষে একটি দাতা পরমাণু থাকতে হবে অর্থাৎ সেই দাতা পরমাণুটি কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটিকে একজোড়া ইলেকট্রন দান করবে। আপনারা আগেই জেনেছেন যে, সবর্গীয় যৌগে ধাতব আয়ন ও সমস্ত সংলগ্নকগুলিকে তৃতীয় বন্ধনীর মধ্যে রাখা হয়। বন্ধনীর মধ্যস্থ ঐ পরমাণুপুঞ্জকে প্রথম সবর্গীয় স্তর বলা হয়। প্রথম সবর্গীয় স্তরের অণু বা আয়নসমূহ জলীয় দ্রবণে অতি সামান্যই বিয়োজিত হয়। কিন্তু এই স্তরের বাইরে অবস্থিত আয়নসমূহ জলীয় দ্রবণে সহজেই বিয়োজিত হয়। উদাহরণ স্বরূপ ঃ $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ এই সবর্গীয় যৌগটি জলীয় দ্রবণে $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ এবং SO_4^{-2} আয়নে বিয়োজিত হয়। $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ আয়নটি হল জটিল আয়ন যা Cu^{+2} (কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন) এবং NH_3 (সংলগ্নক)-এর সমন্বয়ে গঠিত। এই জটিল আয়নটি জলীয় দ্রবণে Cu^{+2} এবং NH_3 উৎপন্ন করে না। প্রথম সবর্গীয় স্তরে অবস্থিত সংলগ্নকগুলি একটি নির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকারে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের চারপাশে সুসজ্জিত থাকে।

সবর্গাঙ্ক বা কো-অর্ডিনেশন সংখ্যা ঃ সবর্গীয় যৌগের প্রথম সবর্গীয় স্তরে যে কয়টি সংলগ্নক দৃঢ়ভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটির সঙ্গে যুক্ত থাকে সেই সংখ্যাকে ঐ জটিল যৌগে বা আয়নে অবস্থিত কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটির সর্বগাঙ্ক বলে। 6.1 সারণীতে বিভিন্ন সবর্গীয় যৌগে, কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্ক দেওয়া হয়েছে। একটি সবর্গীয় বা জটিল যৌগের জ্যামিতিক আকার সবর্গাঙ্ক বা কো-অর্ডিনেশন সংখ্যার ওপর নির্ভর করে। এ সম্পর্কে আপনারা পরবর্তী পর্যায়ে কিছু ধারণা অর্জন করবেন।

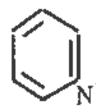
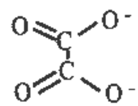
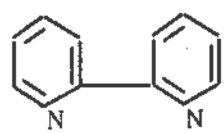
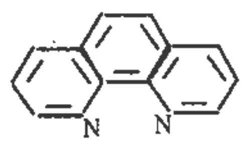
সারণী 6.1 ঃ বিভিন্ন জটিল যৌগে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্ক

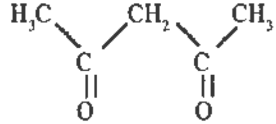
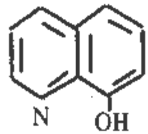
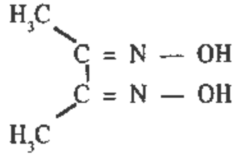
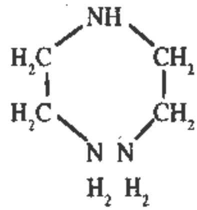
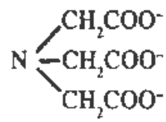
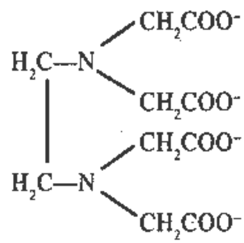
জটিল যৌগ	কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন	সংলগ্নক	সবর্গাঙ্ক
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Co^{+3}	NH_3	6
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	Co^{+3}	NH_3, Cl^-	6
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Co^{+3}	NH_3, Cl^-	6
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	Co^{+3}	NH_3, Cl^-	6
$K_2[Ni(CN)_4]$	Ni^{+2}	CN^-	4
$K_2[CoCl_4]$	Co^{+2}	Cl^-	4
$[Ag(NH_3)_2]$	Ag^+	NH_3	2

6.3 সংলগ্নকের শ্রেণিবিভাগ

দাতা পরমাণুর সংখ্যা অনুসারে লিগ্যান্ড বা সংলগ্নকগুলিকে বিভিন্ন শ্রেণীতে বিভক্ত করা হয়। যে সকল লিগ্যান্ড একটি যোজকের সাহায্যে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সঙ্গে যুক্ত হয় অর্থাৎ যে সকল লিগ্যান্ড কেবলমাত্র একটি দাতা পরমাণু ব্যবহার করে, তাদের একযোজী লিগ্যান্ড (monodentate ligand) বলা হয়। উদাহরণস্বরূপ একযোজী লিগ্যান্ড হিসাবে NH_3, H_2O, F^-, Cl^--এর নাম উল্লেখ করা যায়। অনুরূপভাবে, দুই, তিন, চারটি যোজকের সাহায্যে যে সকল লিগ্যান্ড ধাতব আয়নের সঙ্গে সংযুক্ত থাকে তাদের যথাক্রমে দ্বিযোজী বা দ্বিদন্তী (যেমন—ইথিলীন ডাইঅ্যামিন), ত্রিযোজী বা ত্রিদন্তী (যেমন—ডাই-ইথিলীনট্রাই অ্যামিন) এবং চর্তুযোজী বা চর্তুদন্তী (নাইট্রিলো অ্যাসিটেট অ্যানায়ন) সংলগ্নক বলে। ইথিলিন ডাই অ্যামিন ট্রেটাঅ্যাসিটেট একটি বহুল পরিচিত ষড়যোজী বা ষড়দন্তী সংলগ্নক (hexadentate ligand) অর্থাৎ এই লিগ্যান্ডের ছয়টি দাতা পরমাণু আছে এবং এর সবকটিই কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণুকে ইলেকট্রনযুগল দান করতে পারে। নীচের সারণীতে (6.2) বিভিন্ন শ্রেণির সংলগ্নকদের উদাহরণ দেওয়া হল।

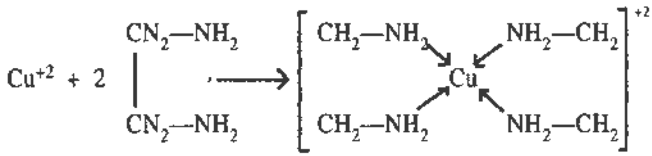
সারণী 6.2 ঃ লিগ্যান্ড হিসাবে ব্যবহৃত বিভিন্ন ঋণাত্মক আয়ন বা অণু

	নাম	শ্রেণি	সংক্ষিপ্ত নাম	গঠন
(ক)	থায়োসায়ানেট অ্যানায়ন	একযোজী	—	SCN^-
(খ)	সায়ানেট অ্যানায়ন	একযোজী	—	OCN^-
(গ)	পিরিডিন	একযোজী	py	
(ঘ)	অক্সালেট অ্যানায়ন	দ্বিযোজী	Ox	
(ঙ)	ইথিলিন ডাইঅ্যামিন	দ্বিযোজী	en	$H_2C—NH_2$ / $H_2C—NH_2$
(চ)	2, 2'-বাইপিরিডিন	দ্বিযোজী	bipy	
(ছ)	1, 10-ফেনানথ্রোলিন	দ্বিযোজী	phen	

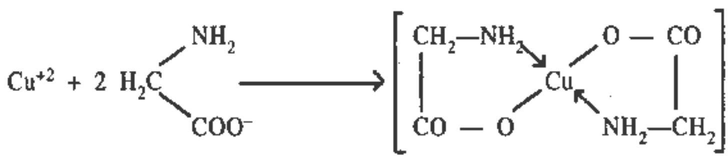
(জ)	অ্যাসিটাইল অ্যাসিটোন	দ্বিযোজী	acacH	
(ঝ)	8-হাইড্রক্সিকুইনোলিন	দ্বিযোজী	oxineH	
(ঞ)	ডাইমিথাইলগ্লাইঅক্সিম	দ্বিযোজী	dmgH	
(ট)	গ্লাইসিনেট অ্যানায়ন	দ্বিযোজী	gly	$H_2NCH_2COO^-$
(ঠ)	ডাইইথিলিন ট্রাইঅ্যামিন	ত্রিযোজী	dien	
(ড)	নাইট্রিলোট্রাইঅ্যাসিটেট অ্যানায়ন	চর্তুযোজী	nta	
(ঢ)	ইথিলিনডাই অ্যামিন-ট্রেটাঅ্যাসিটেট অ্যানায়ন	ষড়যোজী	edta	

উপরের তালিকা লক্ষ্য করলে দেখবেন যে, ইথিলিন ডাইঅ্যামিন ও গ্লাইসিনেট অ্যানায়ন উভয়েই দ্বিযোজী সংলগ্নক। কিন্তু ইথিলীন ডাইঅ্যামিন একটি প্রশম সংলগ্নক এবং এর দুটি দাতা পরমাণুই হল নাইট্রোজেন। আবার গ্লাইসিনেট অ্যানায়ন একটি ঋণাত্মক আধানযুক্ত সংলগ্নক, যার একটি দাতা পরমাণু নাইট্রোজেন ও অপরটি অক্সিজেন। আমাদের মনে রাখতে হবে যে, একটি দ্বিযোজী সংলগ্নক কেন্দ্রীয় ধাতুর দুটি সবর্গাঙ্ক পরিতৃপ্ত করতে পারে, তাই সবর্গাঙ্ক 6 হলে Co^{+3} আয়নটি ইথিলিন ডাইঅ্যামিন অণু বা গ্লাইসিনেট আয়নের সঙ্গে যুক্ত হয়ে জটিল যৌগ গঠন করে। দ্বিযোজী বা বহুযোজী (bidentate or polydentate) সংলগ্নকগুলি জটিল যৌগ গঠনের সময় সংবৃত্তাকার পরমাণু শৃঙ্খল (ring) সৃষ্টি করে। এই সংবৃত্তাকার পরমাণু শৃঙ্খলে ধাতব পরমাণুটি সহ সাধারণত 5 বা 6টি পরমাণু থাকে। কিছু ক্ষেত্রে

5 বা 6-এর বেশি বা কম পরমাণুযুক্ত বৃত্তাকার শৃঙ্খলও গঠিত হয়। আপনারা নিচের বিক্রিয়াটি লক্ষ্য করুন—



উৎপন্ন জটিল যৌগটিতে প্রত্যেকটি লিগ্যান্ড একটি 5টি পরমাণুযুক্ত সংবৃত্তাকার পরমাণুশৃঙ্খল তৈরি করে। এইরকম সংবৃত্তাকার পরমাণু শৃঙ্খল সৃষ্টিকারী লিগ্যান্ড বা সংলগ্নককে চিলেট প্রস্তুতকারী লিগ্যান্ড বা সংলগ্নক (Chelating ligand) বলা হয় এবং উৎপন্ন সবর্গীয় যৌগকে চিলেট যৌগ বলে। আবার একই বিক্রিয়ায় ইথিলিন ডাইঅ্যামিনের পরিবর্তে গ্লাইসিনেট দ্বিযোজী সংলগ্নক ব্যবহার করলে দেখা যাবে সবর্গীয় যৌগের কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের আধান ও সবর্গাঙ্ক একই সঙ্গে পরিতৃপ্ত হয়, ফলে একটি প্রশম জটিল যৌগের সৃষ্টি হয়। এই জাতীয় জটিল যৌগকে অন্তর্ধাতব জটিল যৌগ (Innermetallic complex) বলে।



ধাতু ও লিগ্যান্ডের মধ্যে বন্ধনের প্রকারভেদে লিগ্যান্ড বা সংলগ্নকগুলিকে নিম্নলিখিতভাবেও ভাগ করা হয়ে থাকে ঃ

(ক) **σ-দাতা লিগ্যান্ড ঃ** এই সমস্ত লিগ্যান্ডের অণুতে কেবলমাত্র একটি দাতা পরমাণু আছে এবং ওই দাতা পরমাণুটির একটিমাত্র নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় থাকে। সেই নিঃসঙ্গ জোড়টি ধাতব আয়নের সঙ্গে একটি σ বন্ধন সৃষ্টি করে। যেমন—H^-, NH_3, RNH_2 ইত্যাদি।

(খ) **π-দাতা লিগ্যান্ড ঃ** এই সমস্ত লিগ্যান্ডের অণুতে দাতা পরমাণুটির একাধিক নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় থাকে। একটি নিঃসঙ্গ জোড় ধাতব আয়নের সঙ্গে σ-বন্ধন সৃষ্টি করে, অপর নিঃসঙ্গ জোড়গুলি ধাতব আয়নের সঙ্গে π-বন্ধন সৃষ্টি করে। যেমন—O^{-2}, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NH_2^-, H_2O, R_2S ইত্যাদি।

(গ) **π-গ্রহীতা লিগ্যান্ড ঃ** এই সমস্ত লিগ্যান্ডের দাতা পরমাণুটির নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় থাকে এবং এই জোড়টি ব্যবহার করে ধাতুর সঙ্গে σ-বন্ধন সৃষ্টি করে। একই সঙ্গে লিগ্যান্ড অণুটির π-কক্ষক ফাঁকা থাকে এবং এই π-কক্ষক ধাতব আয়নটি থেকে π-ইলেকট্রন গ্রহণ করতে পারে। যেমন—CO, R_3P, R_3As, CN^- ইত্যাদি।

(ঘ) **উভ-বন্ধন ক্ষমতাসম্পন্ন লিগ্যান্ড** (Ambidentate ligand) ঃ এই সকল লিগ্যান্ডের অণুতে দুটি দাতা পরমাণু থাকে। কিন্তু জটিল বা সবর্গীয় যৌগ সৃষ্টি করার সময় লিগ্যান্ডগুলি একই সঙ্গে দুটি দাতা পরমাণু ব্যবহার করে না অর্থাৎ একই সময়ে কেবলমাত্র একটি দাতা পরমাণু ব্যবহার করে থাকে। এই

লিগ্যান্ডের কয়েকটি উদাহরণ ও তাদের দাতা পরমাণুগুলি নিচে নেওয়া হল।

উভ-বন্ধন ক্ষমতাসম্পন্ন লিগ্যান্ড	**দাতা পরমাণু**
SCN^-	S, N
$SeCN^-$	Se, N
NO_2^-	N, C
থায়োসালফেট ($S_2O_3^{-2}$)	S, O
ইউরিয়া	N, O
থায়োইউরিয়া	N, S
ডাইমিথাইল সালফোক্সাইড	S, O

(ঙ) **সেতু বন্ধনকারী লিগ্যান্ড** (Bridging ligand) **:** এই সকল লিগ্যাণ্ডের অণুর দাতা পরমাণুটির একাধিক নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় থাকে। কিন্তু এই নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়গুলি ব্যবহার করে লিগ্যান্ডটি দুটি ধাতব আয়নের সঙ্গে দুটি σ-বন্ধনের সৃষ্টি করে এবং দ্বিনিউক্লীয় জটিল যৌগ উৎপন্ন করে। যেমন— OH^-, Cl^-, F^-, NH_2^-, O^{-2}, O_2^{-2} ইত্যাদি।

(চ) **π-লিগ্যান্ড :** এই সকল লিগ্যান্ডের কোন একটি দাতা পরমাণু নেই। অসম্পৃক্ত মুক্তশৃংখল বা বদ্ধশৃংখল হাইড্রোকার্বন বা হাইড্রোকার্বনের অ্যানায়ন π ইলেকট্রন জোড় ধাতব আয়নের শূন্য কক্ষকে দান করে এবং জটিল যৌগ গঠন করে। যেমন—C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6, $C_5H_5^-$ (সাইক্লোপেন্টা ডাইইনাইল অ্যানায়ন) ইত্যাদি।

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা :

(i) নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলিতে ধাতুটির জারণ স্তর ও ধাতুটির সবর্গাঙ্ক নির্ণয় করুন।

(ii) নিচের আয়নগুলির সাহায্যে যতগুলি সম্ভব জটিল যৌগ তৈরি করুন।

K^+, Co^{+3}, NH_3, NO^-_2 [Co^{+3} আয়নের সবগাঙ্ক 6 এবং NH_3 ও NO^-_2 এই দুইটি সংলগ্নকের যে কোন একটি বা উভয়ই জটিল যৌগে অবস্থান করতে পারে।]

(iii) নিচের সংলগ্নকগুলির মধ্যে কোন্‌গুলি চিলেট যৌগ গঠন করে?

(i) ইথিলীন ডাইঅ্যামিন, (ii) অক্সালেট অ্যানায়ন, (iii) গ্লাইসিনেট অ্যানায়ন, (iv) ফ্লোরাইড অ্যানায়ন, (v) অ্যাসিটাইল অ্যাসিটোন।

(iv) 'F^- অ্যানায়ন π-দাতা এবং সেতুবন্ধন সৃষ্টিকারী লিগ্যান্ড হিসাবে কাজ করতে পারে'— ব্যাখ্যা করুন।

6.4 জটিল যৌগের নামকরণ

IUPAC পদ্ধতিতে জটিল যৌগের নামকরণ নিম্নলিখিত সূত্রগুলির মাধ্যমে করা হয় ঃ—

(ক) সবর্গীয় বা জটিল যৌগটি যদি একটি লবণ হয়, তবে ধনাত্মক আয়ন বা ক্যাটায়নটি আগে নামকরণ করা হয়, পরে নামকরণ করা হয় ঋণাত্মক আয়ন বা অ্যানায়নটির। উদাহরণ স্বরূপ, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2^-$ এই জটিল লবণটির ক্যাটায়ন অর্থাৎ $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$-এর নামকরণ করতে হবে আগে, পরে লিখতে হবে অ্যানায়নের নাম অর্থাৎ ক্লোরাইড।

(খ) সবর্গীয় যৌগের নামকরণের সময় সংলগ্নকগুলির নাম কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের আগে দিতে হবে।

(গ) সবর্গীয় যৌগস্থ লিগ্যান্ডগুলির নামকরণ—

(i) সবর্গীয় যৌগের সবর্গীয় এলাকার মধ্যে অবস্থিত ঋণাত্মক সংলগ্নকগুলির নামের শেষের 'e' বাদ দিয়ে 'o' অক্ষরটি যোগ করা হয়। কিছু ক্ষেত্রে সংলগ্নকের নামের শেষটিও পরিবর্তন করা হয়। কিছু ঋণাত্মক সংলগ্নকের নাম দেওয়া হল।

CN^- (সায়ানাইড)—সায়ানো, F^- (ফ্লোরাইড)—ফ্লোরো, ONO^- (নাইট্রাইট)—নাইট্রাইটো, Cl^- (ক্লোরাইড)—ক্লোরো, OH^- (হাইড্রক্সিল)—হাইড্রক্সো, Br^- (ব্রোমাইড)—ব্রোমো, SCN^- (থায়োসায়ানেট)—থায়োসায়ানেটো, I^- (আয়োডাইড)-আয়োডো O^{-2} (অক্সাইড)—অক্সো, OCN^- (সায়ানেট)—সায়ানেটো।

(ii) প্রশম সংলগ্নকগুলির ক্ষেত্রে তাদের প্রচলিত নামই ব্যবহার করা হয়। যেমন——CH_3NH_2 মিথাইল অ্যামিন, C_2H_4 ইথিলিন ইত্যাদি। কিছু ক্ষেত্রে ব্যতিক্রম আছে। এই ব্যতিক্রমগুলি নিচে দেওয়া হল ঃ

প্রশম সংলগ্নক	জটিল যৌগে আবদ্ধ অবস্থায় নাম
NH_3	অ্যামিন
H_2O	অ্যাকোয়া
CO	কার্বনিল
NO	নাইট্রোসিল
N_2	ডাইনাইট্রোজেন
O_2	ডাইঅক্সিজেন

(iii) ধনাত্মক সংলগ্নকের নামের শেষে ইয়াম যোগ করা হয়। যেমন—$H_2N—\overset{\oplus}{N}H_3$—হাইড্রাজিনিয়াম।

(ঘ) সবর্গীয় যৌগের মধ্যস্থ সংলগ্নকগুলির নাম উল্লেখের ক্রমঃ জটিল যৌগের নামকরণের সময় সংলগ্নকগুলিকে বর্ণমালায় তাদের প্রথম অক্ষরের ক্রম অনুযায়ী পরপর লেখা হয়। এক্ষেত্রে সংলগ্নকটি

ঋণাত্মক, ধনাত্মক বা প্রশম যাই হোক্ না কেন উপরিলিখিত নিয়মটির ব্যতিক্রম হয় না।

(ঙ) সংলগ্নকের সংখ্যা নির্দেশক সূত্র ঃ কোন সবর্গীয় যৌগের সবর্গীয় অঞ্চলে অবস্থিত সংলগ্নকগুলির সংখ্যা নির্দেশ করার জন্য সংলগ্নকগুলির নামের আগে ডাই, ট্রাই, টেট্রা, পেন্টা, হেক্সা, হেপ্টা) ইত্যাদি লেখা হয় যথাক্রমে দুটি, তিনটি, চারটি, পাঁচটি, ছয়টি, সাতটি একই ধরনের সংলগ্নকের জন্য।

কিন্তু সংলগ্নকের নামের মধ্যে যদি ডাই, ট্রাই, টেট্রা ইত্যাদি পদাংশ থেকে থাকে, তবে বিস্, ট্রিস্, টেট্রাকিস্, পেন্টাকিস্ ইত্যাদি পদাংশ ব্যবহার করা হয় যথাক্রমে দুটি, তিনটি, চারটি বা পাঁচটি সংলগ্নক থাকলে।

(চ) যেসব ক্ষেত্রে সংলগ্নকের একাধিক দাতা পরমাণু থাকে, তবে সংলগ্নকটি সবর্গীয় যৌগ সৃষ্টি করার জন্য যে দাতা পরমাণুটি ব্যবহার করেছে, সংলগ্নকটির নামের পরে সেই পরমাণুটির চিহ্ন দিতে হবে। উদাহরণস্বরূপ, SCN^- এর দুটি পাতা পরমাণু আছে S এবং N, যদি সংলগ্নকটি S পরমাণুটির দ্বারা কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নে আবদ্ধ থাকে, তবে সংলগ্নকটির নাম হবে 'থায়োসায়ানেটো S'। অপরক্ষেত্রে নাম করা হবে 'থায়োসায়ানেটো-N' হিসাবে।

(ছ) কোনো সবর্গীয় যৌগে একাধিক কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন থাকলে জটিল যৌগটিকে বহুনিউক্লীয় জটিল যৌগ বলা হয়। এই সমস্ত জটিল যৌগে সাধারণত একটি বা দুটি সংলগ্নক দুটি কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণুর মধ্যে সেতুরূপে অবস্থান করে। এই সংলগ্নকের নামের আগে μ-অক্ষর দিয়ে চিহ্নিত করা হয়।

(জ) সবর্গীয় যৌগের কেন্দ্রীয় ধাতুটির জারণ স্তর ধাতুটির নামের ঠিক পরেই রোমান হরফ (I), (II), (III) ইত্যাদি দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

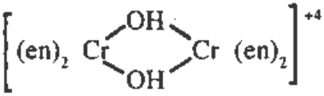
(ঝ) সবর্গীয় যৌগটি যদি প্রশম বা ধনাত্মক আধানযুক্ত হয়, তবে ধাতুটির ইংরাজী নাম অপরিবর্তিত অবস্থায় লিখতে হবে। কিন্তু সবর্গীয় যৌগটিতে যদি ঋণাত্মক আধানযুক্ত জটিল আয়ন থাকে, তবে ধাতুর ল্যাটিন নাম ব্যবহার করা হয় এবং নামটির শেষে এট (ate) পদাংশটি যোগ করা হয়।

(ঞ) সবর্গীয় লবণে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়ন দুটির মাঝে একটু ফাঁক রাখতে হবে। কিন্তু জটিল আয়নের ক্ষেত্রে সংলগ্নকগুলির এবং কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের নামের মধ্যে কোনো ফাঁকা জায়গা থাকবে না।

এই সূত্রগুলি আপাত জটিল মনে হলেও নীচে উদাহরণগুলি দেখলেই আপনারা বুঝতে পারবেন যে, জটিল লবণের নামকরণ করা কঠিন নয়।

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	হেক্সাঅ্যামিনকোবাল্ট(III) ক্লোরাইড
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	হেক্সাঅ্যাকুয়াক্রোমিয়াম(III) ক্লোরাইড
$[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$	পেন্টাঅ্যামিন নাইট্রাইটো-0-কোবাল্ট(III) ক্লোরাইড
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	ডাইঅ্যামিনডাইক্লোরোপ্ল্যাটিনাম(II)
$[Co(en)_2F_2]F$	বিস্ (ইথিলিন ডাইঅ্যামিন) ডাইফ্লোরোকোবাল্ট(III) ফ্লোরাইড

$[Co(en)_3]Cl_2$	ট্রিস্ (ইথিলিনডাইঅ্যামিন) কোবাল্ট(II) ক্লোরাইড
$K_4[Fe(CN)_6]$	পটাশিয়াম হেক্সাসায়ানোফেরেট(II)
$K[Ag(CN)_2]$	পটাশিয়াম ডাইসায়ানোআরজেনটেট(I)
$[Cr(C_6H_6)_2]$	ডাইবেনজিনক্রোমিয়াম (0)

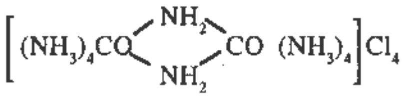


μ-ডাইহাইড্রক্সোবিস্ [বিস্ (ইথিলিনডাইঅ্যামিনক্রোমিয়াম(III)] আয়ন

(v) **স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ**

IUPAC পদ্ধতির সাহায্যে নীচের জটিল যৌগগুলির বা আয়নগুলির নামকরণ করুন।

$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $K_2[PtCl_4]$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Cr(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Pt(Py)_4]$ $[PtCl_4]$, $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$,



, $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Br_2$.

(vi) নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলির রাসায়নিক সংকেত লিখুন।

পটাশিয়াম পেন্টাসায়ানো নাইট্রোসিলকোবাল্টেট (III),

অ্যামোনিয়াম ডাইঅ্যামিনট্রেটাথায়োসায়ানেটো-S ক্রোমেট (III),

টেট্রাঅ্যাকুয়াডাইহাইড্রক্সোঅ্যালুমিনিয়াম (III) আয়ন

ডাইক্লোরোবিস্ (ইথিলিনডাইঅ্যামিন) ক্রোমিয়াম (III) ব্রোমাইড

μ-ডাইহাইড্রক্সোবিস্ [টেট্রাঅ্যাকুয়াআয়রন (III)] সালফেট।

6.5 দ্রবণে সবর্গীয় যৌগের উৎপত্তি নিরূপণ

সবর্গীয় যৌগ সৃষ্টি হলে দ্রবণের কিছু রাসায়নিক ও ভৌত ধর্মের পরিবর্তন ঘটতে পারে। যে সকল ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মের পরিবর্তন সাধারণত দেখা যায় তা নীচে বর্ণনা করা হল।

(ক) দ্রাব্যতার অস্বাভাবিক পরিবর্তন ঃ একটি স্বল্প দ্রাব্য লবণ কোনো সংলগ্নকের উপস্থিতিতে সহজেই দ্রবীভূত হয়ে গেলে আমিরা অনুমান করতে পারি যে দ্রবণে জটিল যৌগ উৎপন্ন হয়েছে। উদাহরণস্বরূপ, স্বল্প দ্রাব্য সিলভার ক্লোরাইড অ্যামোনিয়ার উপস্থিতিতে জলে দ্রবীভূত হয়ে যায় $[Ag(NH_3)_2]Cl_2$—এই জটিল যৌগটি সৃষ্টি হওয়ার জন্য।

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl_2$$

একইভাবে I^- আয়নের উপস্থিতিতে HgI_2 জলে দ্রবীভূত হয় HgI_4^{-2} এই জটিল আয়নটি সৃষ্টি হওয়ার জন্য। আবার Cu^{+2}, CO^{+2}, Zn^{+2} ইত্যাদি ধাতব আয়নের প্রশম চিলেট যৌগগুলি জৈব দ্রাবকে দ্রাব্য।

(খ) রাসায়নিক ধর্মের পরিবর্তন ঃ জলীয় দ্রবণে কোন আয়নের রাসায়নিক ধর্মের পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায় জটিল যৌগের সৃষ্টির ফলে। যেমন Cu^{+2} আয়নের জলীয় দ্রবণে CN^- আয়নের উপস্থিতিতে H_2S প্রবাহিত করলে CuS-এর কালো অধঃক্ষেপ পড়ে না। বাস্তবিকই Cu^{+2} এবং CN^- আয়নের মধ্যে জটিল যৌগ তৈরি হওয়ার ফলে এই রাসায়নিক পরিবর্তন দেখা দেয়। আপনারা জানেন যে, edta, Fe^{+3}, Mg^{+2}, Al^{+3} ইত্যাদি ধাতব আয়নের সঙ্গে স্থায়ী জটিল যৌগ গঠন করে, তাই edta-এর উপস্থিতিতে কোনো ধাতব আয়নের জলীয় দ্রবণে NaOH যুক্ত করলে ধাতব আয়নের হাইড্রক্সাইড অধঃক্ষিপ্ত হয় না।

(গ) বর্ণ পরিবর্তন ঃ দ্রবণে জটিল আয়ন সৃষ্টি হলেই অধিকাংশ ক্ষেত্রেই বর্ণের প্রভূত পরিবর্তন ঘটে। জটিল আয়ন সৃষ্টি হওয়ার আগে ও পরে দ্রবণের বর্ণালী (absorption spectra)-র পরিবর্তন বা কেবলমাত্র রঙের পরিবর্তন লক্ষ্য করলেই দ্রবণে জটিল আয়ন সৃষ্টির নির্দেশ পাওয়া যায়। নীচের বিক্রিয়াগুলি ও রঙের পরিবর্তনগুলি লক্ষ্য করুন।

$$[Co(H_2O)_6]^{+2} + 4Cl^- \rightarrow [CoCl_4]^{-2} + 6H_2O$$

গোলাপী → নীল

$$[Cu(H_2O)_6]^{+2} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{+2} + 6H_2O$$

হালকা → গাঢ় নীল

Bi^{+3} + 3 থায়োইউরিয়া → [Bi (থায়োইউরিয়া)3]$^{+3}$

(বর্ণহীন) → গাঢ় হলুদ

$$[Fe(H_2O)_6]^{+3} + SCN^- \rightarrow [Fe(H_2O)_5(SCN)]^{+2} + H_2O$$

বর্ণহীন → গাঢ় লাল

(ঘ) pH-এর পরিবর্তন ঃ অনেকক্ষেত্রে জলীয় দ্রবণে জটিল আয়ন সৃষ্টি হলে pH-এর পরিবর্তন হয়। উদাহরণস্বরূপ Cu^{+2} আয়নের জলীয় দ্রবণে NH_4^+ আয়ন যুক্ত করলে দ্রবণের কমে যায়। নীচের বিক্রিয়াটি লক্ষ্য করুন।

$$Cu^{+2} + 4NH_4^+ \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{+2} + 4H^+$$

আবার KI-এর জলীয় দ্রবণে HgO যোগ করলে দ্রবণের pH বেড়ে যায়।

$$HgO + 4KI + H_2O \rightarrow K_2[HgI_4] + 2KOH$$

(ঙ) দ্রবণের তড়িৎ পরিবাহিতার পরিবর্তন ঃ দ্রবণের তড়িৎ পরিবাহিতা নির্ভর করে দ্রবণের মধ্যে তড়িৎ-এর আধান ও সংখ্যার ওপর। জটিল যৌগ গঠনের সময় যদি আয়নের সংখ্যার পরিবর্তন ঘটে অথবা জটিল যৌগ গঠনের সময়ে যদি H^+ বা OH^- আয়নের উৎপত্তি হয়, তবে দ্রবণের তড়িৎ-পরিবাহিতার লক্ষ্যণীয় পরিবর্তন ঘটে। লক্ষ্য করুন একটি Cu^{+2} আয়ন চারটি Cl^- আয়নের সঙ্গে যুক্ত হয়ে একটি $[CuCl_4]^{-2}$ আয়ন তৈরি করেছে। সুতরাং এক্ষেত্রে দ্রবণের তড়িৎ পরিবাহিতা যথেষ্ট পরিমাণে হ্রাস পাবে।

6.6. জটিল যৌগের সমাবয়বতা

সবর্গীয় যৌগে দুধরনের সমাবয়বতা লক্ষ্য করা যায়। গঠন বা অবস্থানঘটিত সমাবয়বতা (Structural or constitutional isomerism) এবং ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতা (stereoisomerism).

6.6.1 গঠন বা অবস্থানঘটিত সমাবয়বতা

দুই বা ততোধিক সবর্গীয় যৌগের অণুর মধ্যস্থ পরমাণুসমূহের আপেক্ষিক বিন্যাসের বিভিন্নতার জন্য অর্থাৎ আণবিক কাঠামোর বিভিন্নতার জন্য যে ধরনের সমাবয়বতার উৎপত্তি হয়, তাকে গঠন বা অবস্থানঘটিত সমাবয়বতা বলে। এই ধরনের সমাবয়বতা আবার বিভিন্ন প্রকারের হতে পারে।

(ক) **আয়নায়ন সমাবয়বতা :** যেসব সবর্গীয় যৌগের আণবিক সংকেত এক, কিন্তু দ্রবণে ভিন্ন ভিন্ন আয়ন সৃষ্টি করে, তাদের আয়নায়ন সমাবয়ব বলে। উদাহরণস্বরূপ, $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ এই সবর্গীয় যৌগটির রঙ বেগুনি এবং দ্রবণে $[Co(NH_3)_5Br]^{+2}$ এবং SO_4^{-2} এই দুইটি আয়ন সৃষ্টি করে। কিন্তু একই আণবিক সংকেত বিশিষ্ট $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$—এই সবর্গীয় যৌগটির রঙ লাল ও দ্রবণে $[Co(NH_3)_5SO_4]^+$ ও Br^- আয়ন দুটি সৃষ্টি করে। সুতরাং $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ ও $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ এই দুটি সবর্গীয় যৌগ আয়নায়ন সমাবয়ব। এইরকম সমাবয়বের আরও উদাহরণ দেওয়া হল।

$[Co(en)_2(NO_2)Cl]NO_2$ এবং $[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ এবং $[Pt(NH_3)4Br_2]Cl_2$

(খ) **জলীয় সমাবয়বতা :** একটি সবর্গীয় যৌগে জলের অণুগুলি সবর্গীয় স্তরে (Coordination sphere) থাকতে পারে অথবা সবর্গীয় স্তরের বাইরে কেলাস জল হিসাবেও থাকতে পারে। একই আণবিক সংকেত সম্পন্ন সবর্গীয় যৌগগুলিতে সবর্গীয় স্তরে জলের অণুর সংখ্যার পরিবর্তনের ফলে সৃষ্ট সমাবয়বগুলিকে জলীয় সমাবয়ব বলে। উদাহরণস্বরূপ $CrCl_3.6H_2O$ সংকেতবিশিষ্ট সবর্গীয় যৌগটির তিনটি জলীয় সমাবয়ব আছে। এগুলি হল :

(i) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$—এটি বেগুনি রঙের যৌগ এবং এতে ছয়টি জলের অণুই সবর্গীয় স্তরে আছে।

(ii) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$—এটি নীলাভ সবুজ রঙের জটিল যৌগ। এই যৌগে 5টি জলের অণু সংলগ্নক হিসাবে অর্থাৎ সবর্গীয় স্তরে এবং 1টি জলের অণু কেলাস জল হিসাবে আছে।

(iii) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$—এটি গাঢ় সবুজ রঙের সবর্গীয় যৌগ। এই যৌগে 4টি জলের অণু সংলগ্নক হিসাবে Cr(III)-এর সঙ্গে বন্ধনযুক্ত আছে এবং অপর দুটি অণু কেলাস জল হিসাবে উপস্থিত।

(গ) **বন্ধন সমাবয়বতা :** কিছু কিছু সংলগ্নকের দুটি ভিন্ন দাতা পরমাণু থাকে। এইরকম সংলগ্নক কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের সঙ্গে ভিন্ন ভিন্ন দাতা পরমাণু দ্বারা আবদ্ধ হয়ে বন্ধন সমাবয়ব গঠন করে। এই ধরনের সংলগ্নককে উভবন্ধন ক্ষমতাসম্পন্ন সংলগ্নক (ambidentate ligand) বলে। NO^-_2—

এই সংলগ্নকটির দুটি দাতা পরমাণু N এবং O আছে। এই সংলগ্নকটি দুভাবে ধাতব আয়নের সঙ্গে যুক্ত হতে পারে। উদাহরণস্বরূপ, এই লিগ্যান্ডটি N দ্বারা আবদ্ধ হয়ে বাদামী হলুদ বর্ণের নাইট্রো (বা নাইট্রাইটো—N) সমাবয়ব $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^+$ এবং O দ্বারা আবদ্ধ হয়ে লাল রঙের নাইট্রাইটো (বা নাইট্রাইটো-O) সমাবয়ব $[Co(NH_3)_5(OHO)]^{+2}$ তৈরী করে।

একইভাবে থায়োসায়ানেট অ্যানায়ন SCN^-, (দাতা পরমাণু S ও N) ডাইমিথাইল সালফক্সাইড $(CH_3)_2SO$ (দাতা পরমাণু S ও O) থায়োসালফেট $S_2O_3^{-2}$ (দাতা পরমাণু S এবং O) ইত্যাদি সংলগ্নকগুলি বন্ধন সমাবয়ব সৃষ্টি করে।

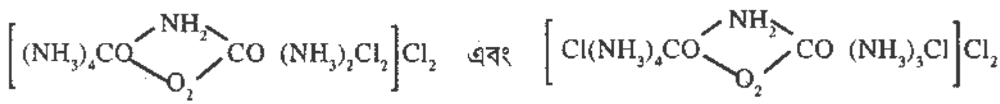
(ঘ) **সবর্গীয় সমাবয়বতা ঃ** সবর্গীয় লবণটির ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়ন দুটিই যদি সবর্গীয় আয়ন হয় তবে ধনাত্মক থেকে ঋণাত্মক আয়নে সংলগ্নক অথবা কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন অথবা উভয়ের বিনিময়ে সৃষ্ট সমাবয়বগুলিকে সবর্গীয় সমাবয়ব বলে। সবর্গীয় সমাবয়বের কিছু উদাহরণ দেওয়া হল।

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ এবং $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

$[Co(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$ এবং $[Co(en)_2(C_2O_4)][Cr(en)(C_2O_4)_2]$

$[Cr(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$ এবং $[Cr(en)_2(C_2O_4)][Cr(en)(C_2O_4)_2]$

(ঙ) **সবর্গীয় স্থান সমাবয়বতা ঃ** বহু নিউক্লীয় সবর্গীয় যৌগে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নগুলির সাথে আবদ্ধ সংলগ্নকগুলির স্থান পরিবর্তন করলে সমাবয়বগুলিকে সবর্গীয় স্থান সমাবয়ব বলে। এই প্রকার সমাবয়বের উদাহরণ হল—



(চ) **পরিমারাইজেশন সমাবয়বতা ঃ** এইসকল সমাবয়ব সঠিক অর্থে সমাবয়ব নয়, কারণ এদের আণবিক সংকেত ভিন্ন। এই সবর্গীয় যৌগগুলির স্থূল সংকেত (empirical fermula) এক এবং আণবিক গুরুত্ব মূল সবর্গীয় যৌগের আণবিক গুরুত্বের গুণিতক। উদাহরণস্বরূপ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$—এই সবর্গীয় যৌগটির পলিমারাইজেশন সমাবয়বগুলি হল ঃ

সবর্গীয় যৌগের সংকেত	**আণবিক গুরুত্ব**
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$	দ্বিগুণ
$[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$	দ্বিগুণ
$[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$	দ্বিগুণ

6.6.2 ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতা

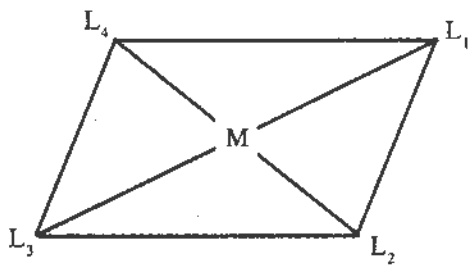
একই আণবিক সংকেত ও অভিন্ন গঠন কাঠামোর সবর্গীয় যৌগের অণুর মধ্যস্থ পরমাণুসমুহের ত্রিমাত্রিক বিন্যাসের বিভিন্নতার জন্য ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতার উদ্ভব হয়। ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতা দু'ধরনের হয়—জ্যামিতিক (Geometrical) ও আলোক সম্বন্ধীয় (Optical) সমাবয়বতা। ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতা

সবর্গীয় যৌগের জ্যামিতিক আকারের ওপর নির্ভরশীল। সুতরাং আমরা প্রত্যেক জ্যামিতিক আকারের সবর্গীয় যৌগের ক্ষেত্রে আলাদাভাবে ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতার আলোচনা করব। যেহেতু সবর্গীয় যৌগে চতুর্বর্গীয় ও ষড়বর্গীয় যৌগেরই প্রাধান্য, সুতরাং আমাদের আলোচনা এই দুই প্রকারের সবর্গীয় যৌগের মধ্যেই সীমাবদ্ধ থাকবে।

জ্যামিতিক সমাবয়বতা ঃ চতুর্বর্গীয় যৌগের দু-প্রকার আকৃতি হতে পারে, যথা—চতুস্তলক ও সামতলিক বর্গাকার।

(ক) **চতুস্তলকীয় আকৃতির যৌগ ঃ** এই আকৃতির সবর্গীয় যৌগে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটি চতুস্তলকের কেন্দ্রে ও সংলগ্নকগুলি চতুস্তলকের চারটি কৌণিক বিন্দুতে অবস্থিত থাকে। প্রত্যেকটি বন্ধন-কোণের মান 109°28'। সুতরাং চতুস্তলকীয় আকৃতির যৌগে কোনরকম জ্যামিতিক সমাবয়বতার সৃষ্টি হয় না।

(খ) **সামতলিক বর্গাকার যৌগ ঃ** এই জাতীয় যৌগের ক্ষেত্রে বন্ধন কোণের মান দুই প্রকার। নিম্নের চিত্রটি (6.1) লক্ষ্য করুন।



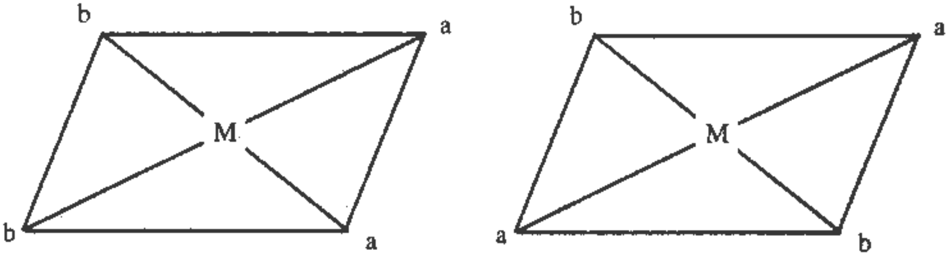
চিত্র 6.1 ঃ সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ (L_1, L_2, L_3, L_4—4টি সংলগ্নক)

L_1 সংলগ্নক, কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন (M) ও L_2 সংলগ্নকের মধ্যবর্তী বন্ধন-কোণের মান 90°, কিন্তু L_1 সংলগ্নক, ধাতব আয়ন ও L_3 সংলগ্নকের মধ্যবর্তী বন্ধন কোণের মান 180°. বন্ধন-কোণের বিভিন্নতার জন্যই সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগের ক্ষেত্রে জ্যামিতিক সমাবয়বতা দেখা যায়।

সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগসমূহে জ্যামিতিক সমাবয়বতা আলোচনা করা হয়েছে নিম্নলিখিতভাবে।

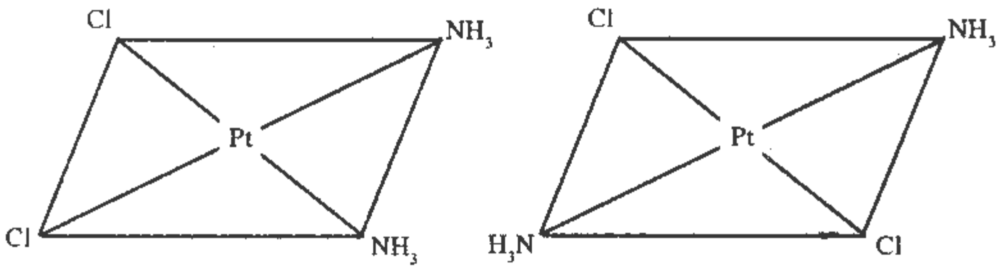
(i) Ma_4 বা Ma_3b সংযুতির যৌগে (a ও b উভয়েই একযোজী লিগ্যান্ড) কোনরূপ জ্যামিতিক সমাবয়বতা দেখা যায় না কারণ 'a' লিগ্যান্ডের সাপেক্ষে 'b' লিগ্যান্ডের অবস্থান যে কোন জ্যামিতিক আকারেই সমার্থ।

(ii) Ma_2b_2 সংযুতির যৌগে দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব পাওয়া যাবে। একটি সমাবয়বে দুটি 'a' অথবা দুটি 'b' এবং কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের মধ্যে বন্ধন কোণের মান 90°। এই সমাবয়বকে Cis-সমাবয়ব বলে। অপর সমাবয়বটিতে দুটি 'a' অথবা দুটি 'b' এবং কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের মধ্যে বন্ধন কোণের মান 180°। এই সমাবয়বকে Trans-সমাবয়ব বলে (চিত্র 6.2)।



চিত্র 6.2 ঃ Ma_2b_2 সংযুতির সামতলিক বর্গাকার যৌগের জ্যামিতিক সমাবয়বতা

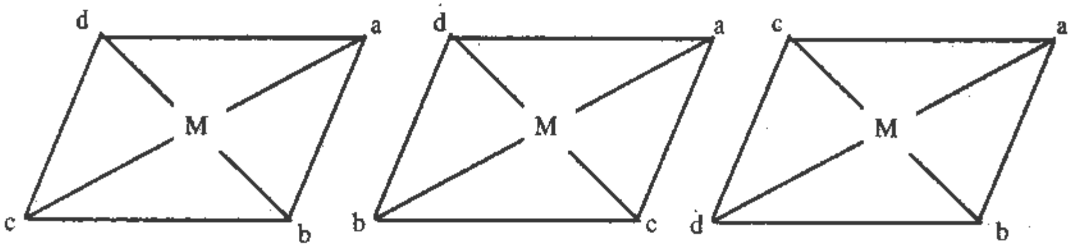
এইরকম সমাবয়বের একটি উদাহরণ হল ডাইঅ্যামিন ডাইক্লোরোপ্ল্যাটিনাম (II) যৌগ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. এই যৌগটির দুটি সমাবয়ব চিত্র 6.3-এ দেখান হয়েছে।



চিত্র 6.3 ঃ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ যৌগের জ্যামিতিক সমাবয়ব

(iii) Ma_2bc সংযুতির যৌগেও দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব পাওয়া যাবে। Cis-সমাবয়বে দুটি 'a' Cis-অবস্থানেও Trans-সমাবয়বে দুটি 'a' trans অবস্থানে থাকে।

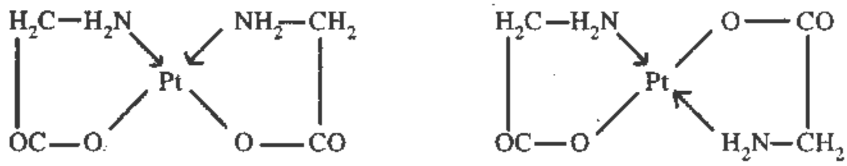
(iv) Mabcd সংযুতির যৌগে তিনটি জ্যামিতিক সমাবয়ব পাওয়া যাবে (চিত্র 6.4)।



চিত্র 6.4 ঃ Mabcd সংযুতির সামতলিক বর্গাকার যৌগে জ্যামিতিক সমাবয়বতা

(v) আবার, দ্বিযোজী বা চিলেট প্রস্তুতকারী লিগ্যান্ড যদি সমাতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ গঠন করে, তবে সেখানেও জ্যামিতিক সমাবয়বতার সম্ভাবনা থাকে। চিলেট প্রস্তুতকারী লিগ্যান্ডটি যদি প্রতিসম (symmetrical) হয়, (যেমন ইথিলিন-ডাইঅ্যামিন) তবে যৌগটি জ্যামিতিক সমাবয়বতা দেখায় না। কিন্তু

অপ্রতিসম চিলেট প্রস্তুতকারী লিগ্যান্ডের জটিল যৌগ CiS-trans সমাবয়বতা দেখায়। উদাহরণস্বরূপ বিস্(গ্লাইসিনেটো) প্ল্যাটিনাম (II) যৌগটির দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব চিত্র 6.5-এ দেখানো হয়েছে।

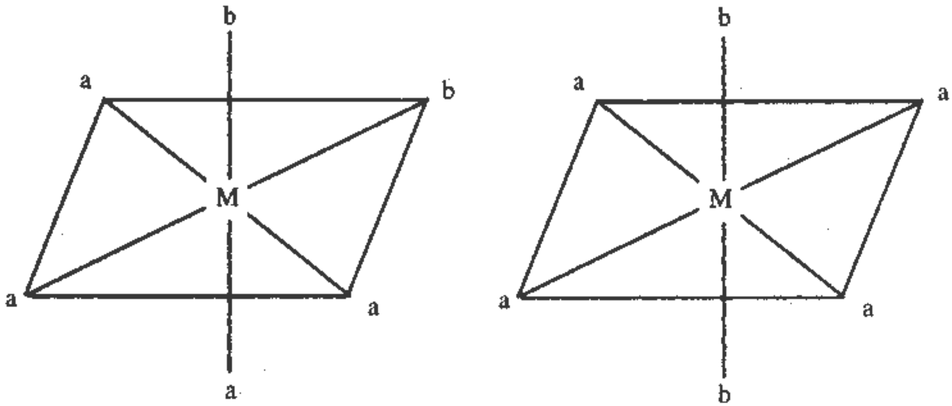


চিত্র 6.5 ঃ বিস গ্লাইসিনেটোপ্ল্যাটিনাম (II) জটিল যৌগটির জ্যামিতিক সমাবয়বতা

(গ) **অষ্টতলকীয় আকৃতির যৌগ ঃ** অষ্টতলকীয় যৌগেও দুটি লিগ্যান্ড এবং কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটির মধ্যে দুই প্রকার বন্ধন-কোণ আছে। সুতরাং এইক্ষেত্রেও জ্যামিতিক সমাবয়বতা দেখা যায়। নিচের আলোচনা থেকে এ ব্যাপারে আপনারা স্বচ্ছ ধারণা অর্জন করতে পারবেন—

(i) Ma_6, Ma_5b সংযুতির যৌগে কোন জ্যামিতিক সমাবয়বতা দেখা যায় না।

(ii) Ma_4b_2 সংযুতির যৌগে দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব পাওয়া যাবে (চিত্র 6.6)।



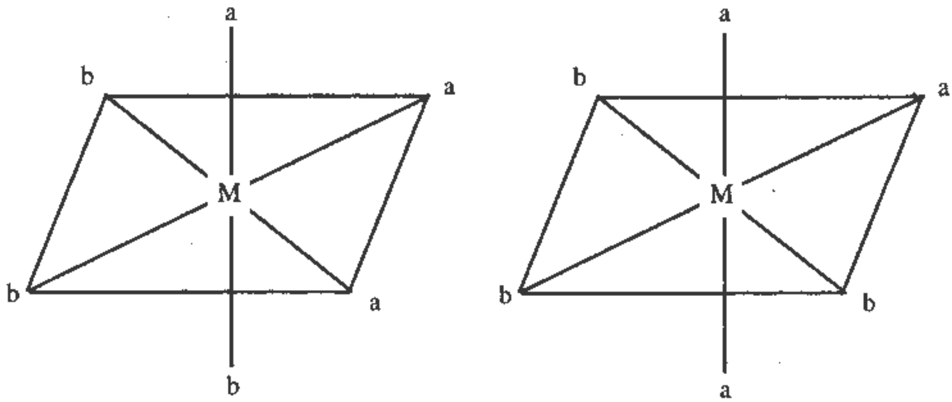
CiS-সমাবয়ব trans-সমাবয়ব

চিত্র 6.6 ঃ Ma_4b_2 সংযুতির অষ্টতলকীয় জটিল যৌগে জ্যামিতিক সমাবয়বতা

উদাহরণস্বরূপ $[CO(NH_3)_4Cl_2]^+$ এই জটিল আয়নটির CiS-সমাবয়বটি বেগুনি বর্ণের এবং trans-সমাবয়বটি সবুজ বর্ণের।

(iii) Ma_4bc সংযুতির যৌগেও দুটি সমাবয়ব CiS ও trans পাওয়া যাবে।

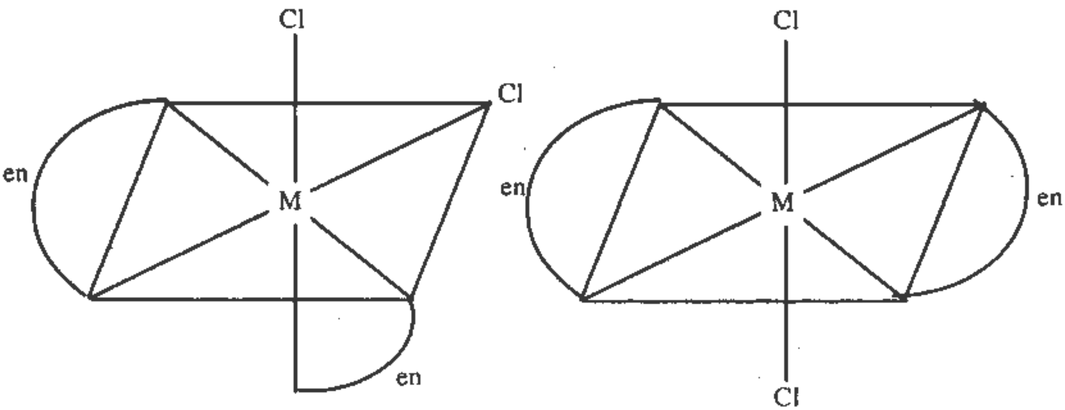
(iv) Ma_3b_3 সংযুতির যৌগের দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব আছে। একটিকে ফেসিয়াল বা fac-সমাবয়ব ও অপরটিকে মেরিডিওনাল বা mer-সমাবয়ব বলে। fac-সমাবয়বে 3টি অভিন্ন অর্থাৎ একপ্রকারের লিগ্যান্ড অষ্টতলকের একটি তলে অবস্থান করে। mer-সমাবয়বে তিনটি অভিন্ন লিগ্যান্ড অষ্টতলকের একটি তলে অবস্থান করে না (চিত্র 6.7)।



fac-সমাবয়ব mer-সমাবয়ব

চিত্র 6.7 ঃ Ma_3b_3 সংযুতির অষ্টতলকীয় যৌগের জ্যামিতিক সমাবয়বতা

(v) দ্বিযোজী লিগ্যান্ড ঘটিত অষ্টতলকীয় জটিল যৌগে জ্যামিতিক সমাবয়বতা দেখা যায়। উদাহরণস্বরূপ, $[CO(en)_2Cl_2]Cl$—এই জটিল লবণে উপস্থিত জটিল আয়নটির দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব পাওয়া যায় (চিত্র 6.8) (en = ইথিলিন ডাইঅ্যামিন)।



CiS-সমাবয়ব trans-সমাবয়ব

চিত্র 6.8 ঃ $[CO(en)_2Cl_2]^+$ জটিল আয়নটির জ্যামিতিক সমাবয়ব

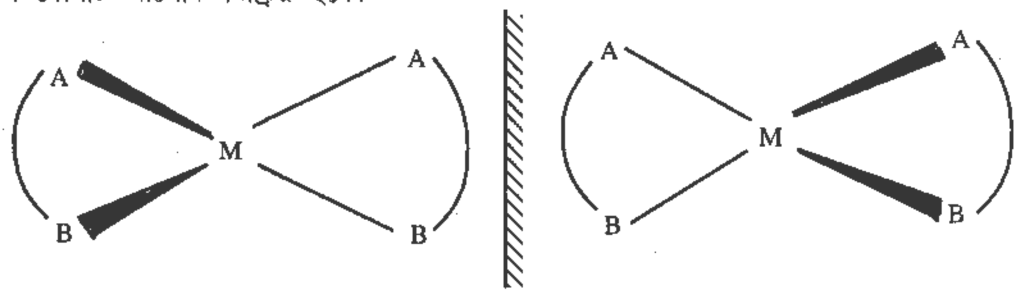
আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়বতা ঃ কোন অণুকে দর্পণের সামনে রাখলে একটি প্রতিবিম্বের সৃষ্টি হয়। সেই প্রতিবিম্বটিকে অণুটির ওপর স্থাপন করলে যদি একটির সকল অংশ অপরটির অনুরূপ অংশের সহিত সম্পূর্ণভাবে মিলে না যায় (non superimposable) তবে অণুটিকে অপ্রতিসম অণু বলে। এই অপ্রতিসম অণুটি আলোক সক্রিয় হবে (optically active)। এই অণুটি এবং এর দর্পণ প্রতিবিম্বটিকে আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব বলা হয়। বাস্তবিকই একটি অপ্রতিসম অণুতে কোন প্রকার মৌলিক প্রতিসাম্য উপাদান (elements of symmetry) থাকবে না।

সামতলিক বর্গাকার যৌগের তলটি হল প্রতিসাম্য তল (Plane of symmetry), সুতরাং সামতলিক বর্গাগার জটিল যৌগগুলি সাধারণতঃ আলোক নিষ্ক্রিয় হয়।

চতুস্তলকীয় এবং অষ্টতলকীয় জটিল যৌগে আলোক সক্রিয়তার সম্ভাবনা আছে।

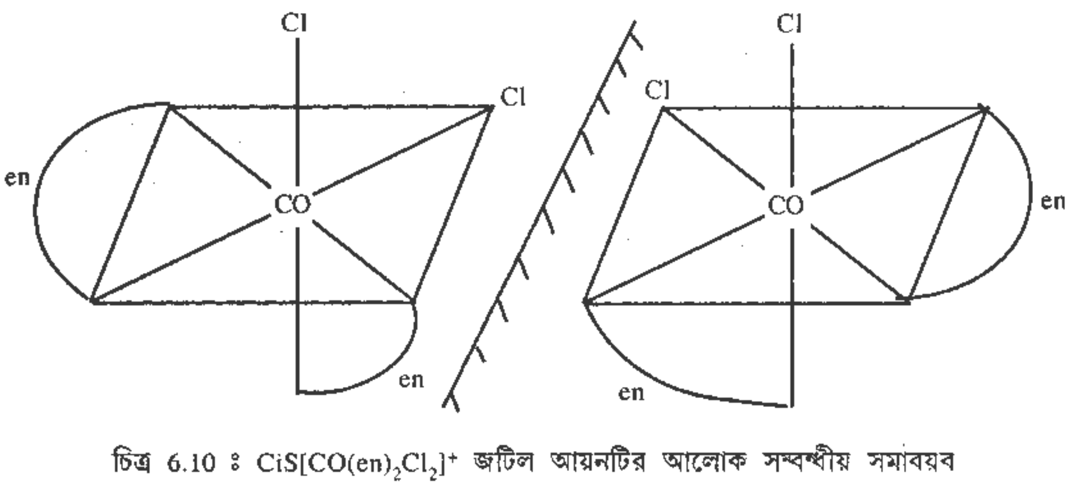
চতুস্তলকীয় জটিল যৌগ ঃ

Mabcd সংযুতির চতুস্তলকীয় যৌগের কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নটি অপ্রতিসম বা কাইরাল (chiral) এবং এই জাতীয় যৌগ আলোক সক্রিয় হবে। কিন্তু বাস্তবে এই ধরনের জটিল যৌগ প্রস্তুত করা সম্ভব হয়নি। কিন্তু অপ্রতিসম (unsymmetrical) দ্বিযোজী লিগ্যান্ড ঘটিত কোন চতুস্তলকীয় যৌগ আলোক সক্রিয় হয়। কারণ এই যৌগটির অণু এর দর্পণ-প্রতিবিম্বের সঙ্গে সর্বতোভাবে মিলে যায় না অর্থাৎ উপপতিত হয় না (চিত্র 6.9)। উদাহরণ স্বরূপ, বিস্ (স্যালিসিলঅ্যালডিহাইডেটো) বোরন (III)—এই জটিল আয়নটি আলোক-সক্রিয়। মনে রাখতে হবে। যদি দ্বিযোজী লিগ্যান্ডটি প্রতিসম (symmetrical) হয়, তবে চতুস্তলকীয় জটিল যৌগটি আলোক নিষ্ক্রিয় হবে।



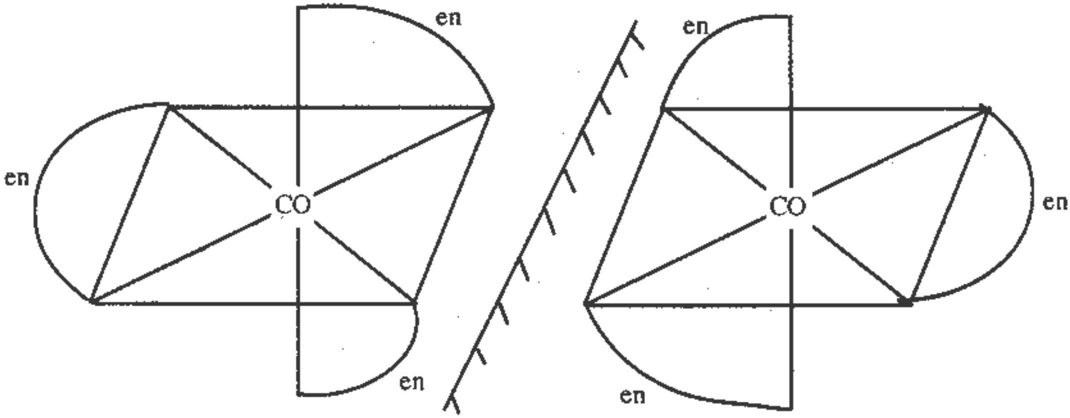
চিত্র 6.9 ঃ $M(A - B)_2$ জাতীয় চতুস্তলকীয় যৌগের আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব [A – B = অপ্রতিসম দ্বিদন্তী লিগ্যান্ড]

অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ ঃ বহু অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ আলোক সক্রিয়। কিন্তু আলোক সক্রিয়তা বিশেষভাবে দেখা যায় চিলেট প্রস্তুতকারী লিগ্যান্ড ঘটিত জটিল যৌগগুলিতে।



চিত্র 6.10 ঃ $CiS[CO(en)_2Cl_2]^+$ জটিল আয়নটির আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব

$[CO(en)_2Cl_2]^+$ —এই জটিল আয়নটির দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব পাওয়া যায় (চিত্র 6.8)। প্রতিসাম্য তল থাকার ফলে trans-সমাবয়বটি আলোক নিষ্ক্রিয়। কিন্তু CiS-সমাবয়বটি আলোক সক্রিয় এবং এই জটিল আয়নটির দুটি আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব আছে (চিত্র 6.10)। প্রতিসম বা অপ্রতিসম দ্বিযোজী লিগ্যান্ড ঘটিত জটিল যৌগ অর্থাৎ $[M(A-A)_3]$ বা $[M(A-B)_3]$ জাতীয় জটিল যৌগ আলোক সক্রিয়। যথা $[CO(en)_3]^{+3}$ জটিল আয়নটির দুটি আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব আছে (চিত্র 6.11)।



চিত্র 6.11 ঃ $[CO(en)_3]^{+3}$ জটিল আয়নটির আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(vii) নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলির কতগুলি সবর্গীয় সমাবয়ব সম্ভব?

(ক) $[CO(en)_3][Cr(CrO_4]$ (খ) $[CO(NH_3)_6][CO(NO_2)_6$

(viii) $[CO(NH_3)_5Br]SO_4$ এবং $[CO(NH_3)_5SO_4]Br$ এই জটিল যৌগ দুটির পার্থক্য কিভাবে নিরূপণ করা যাবে?

(ix) নিম্নলিখিত জটিল আয়নগুলির কতগুলি সমাবয়ব সম্ভব?

(ক) $[CO(en)_2(NH_3)Cl]^{+2}$ (খ) $[Pt(NH_3)(NO_2)BrCl]^-$

(x) Pt(II) গ্লাইসিনেট আয়নের সঙ্গে যুক্ত হয়ে একটি সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ প্রস্তুত করে। এই যৌগটির কয়টি সমাবয়ব সম্ভব? এই সমাবয়বগুলির পার্থক্য কিভাবে নিরূপণ করা যাবে?

6.6 দ্রবণে জটিল আয়নের স্থায়িত্ব

জটিল আয়নগুলির প্রস্তুতির জন্য সাধারণত ধাতব আয়নের জলীয় দ্রবণে সংলগ্নকটি যুক্ত করা হয়। জলীয় দ্রবণে জল সংলগ্নক-এর কাজ করে এবং ধাতব আয়নটির সঙ্গে জটিল আয়ন (aqua complex)

গঠন করে। দ্রবণে ধীরে ধীরে সংলগ্নকটি (L) জলকে সরিয়ে ধাতব আয়নের (M) সবর্গীয় স্তরে প্রবেশ করে এবং জটিল আয়নটির উৎপত্তি হয়। জটিল আয়নটির উৎপত্তি-সংক্রান্ত বিক্রিয়া-সাম্যটিকে এইভাবে লেখা যায়—

$$[M(H_2O)_n]^{x+} + nL = [ML_n]^{+x} + nH_2O$$

যেখানে n এবং x যথাক্রমে ধাতব আয়নটির সর্বগাঙ্ক এবং আধান চিহ্নিত করে; L একটি প্রশম লিগ্যান্ড।

জটিল আয়নটির স্থায়িত্ব নির্দেশ করে এই বিক্রিয়া সাম্যটির সাম্যধ্রুবক অর্থাৎ, সাম্য ধ্রুবকটির মান যত বেশি হবে, তত স্থায়ী হবে জটিল আয়নটি।

জটিল আয়নটির স্থায়িত্ব বা সঠিকভাবে বলতে গেলে তাপগতিবিদ্যাসম্মত (Thermodynamic) স্থায়িত্ব দুভাবে প্রকাশ করা হয়—

(ক) সংলগ্নকটি ক্রমান্বয়ে ধাতব আয়নটির সবর্গীয় স্তর থেকে একটি একটি করে জলের অণু অপসারণ করে নিজে ধাতব আয়নটির সবর্গীয় স্তরে প্রবেশ করবে। ধাতব আয়নটির সর্বগাঙ্ক 'n' হলে জটিল আয়নটির উৎপত্তি-কালে 'n' সংখ্যক বিক্রিয়া-সাম্য লেখা যাবে। এই বিক্রিয়া-সাম্যগুলির সাম্য ধ্রুবকগুলিকে জটিল আয়নটির ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবক (stepwise stability constant) বলা হয়। সুতরাং, $[ML_n]^{+x}$ জটিল আয়নটির 'n' সংখ্যক ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবক থাকবে।

লেখার সুবিধার জন্য জলের অণু এবং জটিল আয়নগুলির আধান বাদ দিলে বিক্রিয়া-সাম্যগুলি এবং ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবকগুলি হবে এইরকমের—

(i) $M + L = ML \;\ldots\ldots\; k_1 = \dfrac{[ML]}{[M][L]}$

(ii) $ML + L = ML_2 \;\ldots\ldots\; k_2 = \dfrac{[ML_2]}{[ML][L]}$

(iii) $ML_2 + L = ML_3 \;\ldots\ldots\; k_3 = \dfrac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$

এইভাবে n-তম বিক্রিয়া সাম্যটি হবে—

(iv) $ML_{n-1} + L = ML_n \;\ldots\ldots\; k_n = \dfrac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

k_1, k_2, k_3 ইত্যাদি যথাক্রমে প্রথম, দ্বিতীয়, তৃতীয় ইত্যাদি ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবক নির্দেশ করে।

জটিল আয়নগুলির ক্ষেত্রে সাধারণতঃ ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবকগুলির মান ক্রমশঃ কমে, অর্থাৎ $k_1 > k_2 > k_3 \ldots\ldots k_{n-1} > k_n$.

(খ) সংলগ্নক একটি বিক্রিয়া-পদক্ষেপেই ধাতব আয়নের সবর্গীয় স্তর থেকে সবকটি জলের অণু অপসারিত করে এবং জটিল আয়নটি দ্রবণে সৃষ্টি হয়। অর্থাৎ, এই পদ্ধতিতে একটি বিক্রিয়া-সাম্যই সম্ভব এবং ওই বিক্রিয়া-সাম্যটির সাম্য-ধ্রুবকটিকে জটিল আয়নটির সার্বিক সুস্থিতি বা সংগঠন ধ্রুবক বলে (overall stability or, formation constant)।

জটিল আয়নটির উৎপত্তির বিক্রিয়া সাম্য এবং সার্বিক সুস্থিতি ধ্রুবকটিকে (βn) এইভাবে লেখা হয়—

$$M + nL = ML_n$$

$$\beta n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

খুব সহজেই দেখানো সম্ভব যে, জটিল আয়নের সার্বিক সুস্থিতি ধ্রুবকের মান ওই আয়নটির সবকটি ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবকের মানগুলির গুণফলের সঙ্গে সমান হবে। অর্থাৎ ML_n-জটিল আয়নটির ক্ষেত্রে সার্বিক সুস্থিতি ধ্রুবক ও ক্রমিক সুস্থিতি ধ্রুবকগুলির মধ্যে সম্পর্ক হবে এইরকমের দ্রবণে জটিল আয়নের স্থায়িত্ব সুস্থিতি ধ্রুবকের মানের ওপরেই নির্ভর করে। সুস্থিতি ধ্রুবকের মান বেশি না হলে জটিল আয়নটি জলীয় দ্রবণে যথেষ্ট পরিমাণে বিয়োজিত হয়।

$$\beta n = k_1.k_2.k_3 \;........\; k_n$$

স্ব-মূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা

(XI) 'টেট্রাসায়ানো কিউপারেট (I)—এই জটিল আয়নটির জলীয় দ্রবণে H_2S গ্যাস প্রবাহিত করলে Cu_2S অধঃক্ষিপ্ত হয় না। কিন্তু টেট্রাসায়ানোক্যাডমেট (II)—এই জটিল আয়নটির ক্ষেত্রে অনুরূপ পরীক্ষা করলে হলুদ বর্ণের অধঃক্ষিপ্ত হয়।'—ব্যাখ্যা করুন।

6.7 সবর্গীয় যৌগে বন্ধনের প্রকৃতি

অষ্টাদশ শতকের শেষভাগ থেকেই তৎকালীন রসায়নবিদরা জটিল যৌগের বন্ধন প্রকৃতি নির্ণয়ে আগ্রহী হন। দুই বা ততোধিক সরল যৌগের সমন্বয়ে কিভাবে জটিল যৌগ সৃষ্টি হয় তা ব্যাখ্যা করতে ট্যাসার্ট (Tassert), ক্লস (Claus), ব্লমস্ট্রান্ড (Blomstrand), জর্গেনসন (Jorgenson) প্রমুখ বিজ্ঞানীরা বিভিন্ন সরল মতবাদ প্রকাশ করেন, কিন্তু ওই মতবাদগুলির কোনোটাই যুক্তিগ্রাহ্য বলে স্বীকৃতি পায়নি। কিন্তু তাঁদের নিরন্তন প্রচেষ্টা বহু বিজ্ঞানীকে জটিল যৌগ গঠনের কারণ অনুসন্ধানে বহু পরীক্ষা-নিরীক্ষা করতে উৎসাহিত করে। বিভিন্ন পরীক্ষালব্ধ জ্ঞান ধীরে ধীরে জটিল যৌগের বন্ধন প্রকৃতি উন্মোচনে প্রভূত সাহায্য করে। 1893 খ্রীষ্টাব্দে বিজ্ঞানী অ্যালফ্রেড ভার্নার (Alfred Werner) তাঁর বিখ্যাত মতবাদ প্রকাশ করেন। এই মতবাদ জটিল যৌগের সৃষ্টি ধাতু ও লিগ্যান্ডগুলির মধ্যে বন্ধন প্রকৃতি এবং জটিল যৌগের গঠনবিন্যাস ব্যাখ্যা করতে সক্ষম হয়। ভার্ণারের মতবাদের ভিত্তিতে জটিল যৌগ সম্পর্কিত নানান পরীক্ষালব্ধ ফলের ও ব্যাখ্যা সঠিকভাবে করা হয়েছিল। পরবর্তীকালে, জটিল যৌগের বন্ধন প্রকৃতি ব্যাখ্যা করতে আরও অনেক মতবাদ প্রকাশ করা হয়। এই মতব্াদগুলি জটিল যৌগের গঠন-বিন্যাস, বর্ণ এবং চৌম্বকীয় ধর্ম ব্যাখ্যা করতে বহুলাংশে সফল হয়। আমরা এই বিভাগে জটিল যৌগের বন্ধন প্রকৃতি ব্যাখ্যা করতে ভার্ণারের মতবাদ সহ আধুনিক মতবাদগুলি সম্পর্কে আলোচনা করব।

6.7.1 ভার্ণারের তত্ত্ব (Werner's theory) ঃ

ভার্ণারের তত্ত্বের মুখ্য বক্তব্যগুলি নিম্নরূপ ঃ

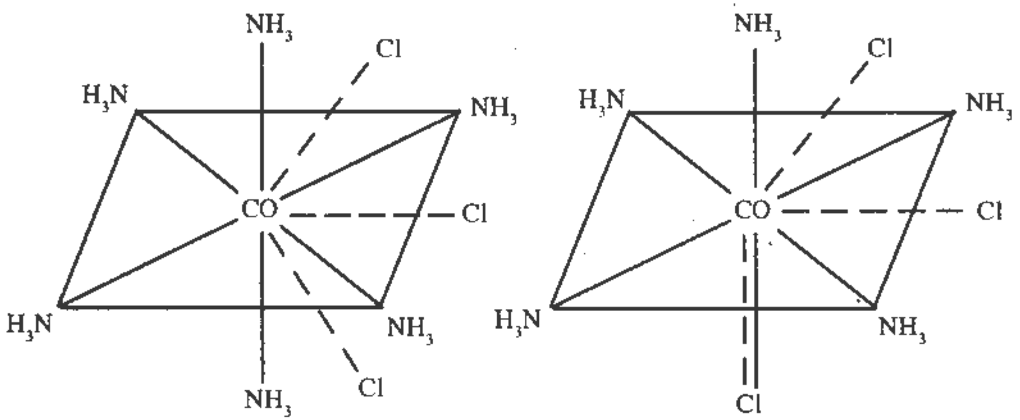
(ক) প্রত্যেক ধাতব আয়নের দুই প্রকারের যোজ্যতা থাকে—মুখ্য বা আয়নীয় যোজ্যতা (primary or ionisable valency) এবং গৌণ বা অনায়নীয় (secondary or non-ionisable) যোজ্যতা।

(খ) প্রত্যেক ধাতব আয়নের নির্দিষ্ট সংখ্যক গৌণ যোজ্যতা থাকে। ভার্ণারের মত অনুযায়ী Cr(III), Fe(II), Fe(III), CO(III), Pt(IV) ইত্যাদি ধাতব আয়নের ছয়টি, Ni(II), Zn(II), Pt(II), Pd(II) ইত্যাদি ধাতব আয়নের চারটি, এবং Cu(I), Ag(I), Au(I) ইত্যাদি ধাতব আয়নের দুইটি গৌণ যোজ্যতা আছে। (বাস্তবিক ধাতব আয়নের গৌণ যোজ্যতার মান তার সবর্গাঙ্কের সঙ্গে সমান এবং মুখ্য যোজ্যতার মান তার জারণ স্তরের সঙ্গে সমান)।

(গ) জটিল যৌগে গৌণ যোজ্যতাগুলি লিগ্যান্ড বা সংলগ্নক দ্বারা পরিপৃক্ত হয় আর মুখ্য যোজ্যতাগুলি ঋণাত্মক আয়ন বা অ্যানায়ন দ্বারা পরিপৃক্ত হয়। অনেক সময়ে জটিল যৌগে অ্যানায়ন ধাতব আয়নের মুখ্য যোজ্যতা ও গৌণ যোজ্যতা উভয়কেই পরিপৃক্ত করতে পারে।

(ঘ) একটি জটিল যৌগে গৌণ যোজ্যতা সর্বাগ্রে সম্পূর্ণভাবে পরিপৃক্ত করতে হবে। গৌণ যোজ্যতা সম্পূর্ণরূপে পরিপৃক্ত হওয়ার পর যদি ধাতব আয়ন এবং সংলগ্নকগুলির সম্মিলিত আধান ধনাত্মক হয়, তবে সেই ধনাত্মক আধান উপযুক্ত সংখ্যক অ্যানায়ন দ্বারা প্রশমিত করতে হবে, আর ধাতব আয়ন ও সংলগ্নকগুলির সম্মিলিত আধান ঋণাত্মক হলে তা উপযুক্ত সংখ্যক ক্যাটায়ন দ্বারা প্রশমিত করতে হবে।

(ঙ) ধাতব আয়নের গৌণ যোজ্যতাগুলি ত্রিদিকে একটি নির্দিষ্ট জ্যামিতিক গঠন-বিন্যাসে সুসজ্জিত থাকে। ফলে গৌণ যোজ্যতার সংখ্যাই একটি জটিল যৌগের জ্যামিতিক গঠন-বিন্যাস নিরূপণ করে।



চিত্র 6.12 ঃ ভার্ণারের মতবাদ অনুযায়ী $CO(NH_3)_6Cl_3$ (ক) এবং $CO(NH_3)_5Cl_3$ (খ) জটিল যৌগদুটির গঠন

['—' রেখাটি গৌণ যোজ্যতা এবং '.....' রেখাটি মুখ্য যোজ্যতা নির্দেশ করে]

ভার্ণারের মতে, যে ধাতব আয়নের গৌণ যোজ্যতা 6, তার ছয়টি গৌণ যোজ্যতা একটি অষ্টতলকের

ছয়টি কৌণিক বিন্দুর দিকে প্রসারিত হয়। অর্থাৎ গৌণ যোজ্যতা 6 হলে জটিল যৌগটির জ্যামিতিক আকার হবে অষ্টতলকীয়। অনুরূপভাবে 4 গৌণযোজ্যতা বিশিষ্ট জটিল যৌগটির জ্যামিতিক আকার হবে চতুস্তলকীয় (Tetrahedral) অথবা সামতলিক বর্গাকার (square planar)। আবার গৌণ যোজ্যতা সংখ্যা 2 হলে জটিল যৌগটি হবে সরলরৈখিক (linear)।

ভার্ণারের তত্ত্ব অনুযায়ী $CO(NH_3)_6Cl_3$ এবং $CO(NH_3)_5Cl_3$ এই দুটি জটিল যৌগের জ্যামিতিক গঠন (চিত্র 6.12) লক্ষ্য করলে দেখতে পাবেন যে প্রথম যৌগটিতে 3-টি Cl^- আয়ন CO(III)-এর মুখ্য যোজ্যতা পরিপৃক্ত করেছে এবং দ্বিতীয় যৌগটিতে মুখ্য যোজ্যতা পরিপৃক্ত করার সঙ্গে একটি Cl^- আয়ন গৌণ যোজ্যতাও পরিপৃক্ত করেছে।

বিভিন্ন পরীক্ষার মাধ্যমে জানা জটিল যৌগ সংক্রান্ত অনেক তথ্য ভার্ণারের তত্ত্বের অনেক বক্তব্যকেই সমর্থন করে। আমরা এমন কিছু তথ্য এখানে আলোচনা করব।

(ক) ভার্ণারের তত্ত্ব অনুসারে ধাতব আয়নের মুখ্য যোজ্যতা হল আয়নীয় যোজ্যতা। সুতরাং $[Co(NH_3)_6]Cl_3$—এই জটিল যৌগটির জলীয় দ্রবণে $AgNO_3$ দ্রবণ যোগ করলে এক মোল জটিল যৌগ পিছু তিন মোল AgCl অধঃক্ষিপ্ত হয়। আবার $[CO(NH_3)_5Cl]Cl_2$ এবং $[CO(NH_3)_4Cl_2]Cl$ যৌগ দুটির জলীয় দ্রবণে অনুরূপ পরীক্ষায় এক মোল যৌগ পিছু যথাক্রমে দুই ও এক মোল AgCl অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলি প্রমাণ করে, যে Cl^- আয়নগুলি মুখ্য যোজ্যতার সঙ্গে গৌণ যোজ্যতা পরিপৃক্ত করে সেই Cl^- আয়নগুলি জলীয় দ্রবণে বিশ্লিষ্ট হয় না। সুতরাং ভার্ণারের তত্ত্ব অনুসারে ধাতব আয়নের গৌণ যোজ্যতা যে আয়নীয় যোজ্যতা নয় তা আমরা সহজেই প্রমাণ করতে পারি।

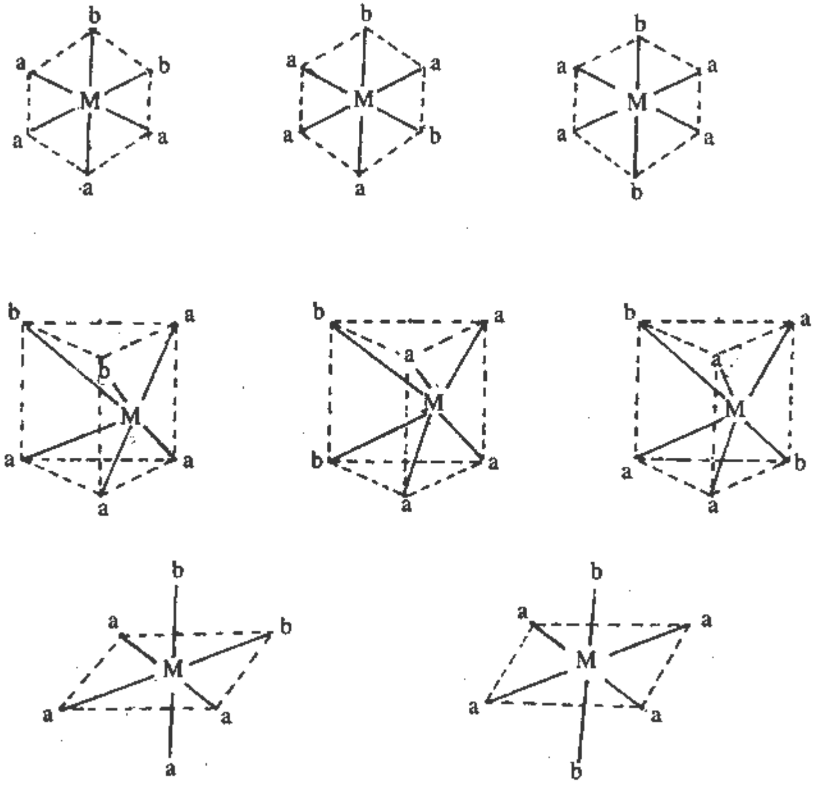
(খ) কোনো যৌগের আণব তড়িৎ-পরিবাহিতা (molar conductance) যৌগটির জলীয় দ্রবণে উপস্থিত আয়নের সংখ্যার ওপর নির্ভরশীল অর্থাৎ আয়নের সংখ্যা বৃদ্ধি পেলে আণব তড়িৎ পরিবাহিতার মান বৃদ্ধি পায়। ভার্ণার কয়েকটি Pt(IV)-এর জটিল যৌগের জলীয় দ্রবণে আণব তড়িৎ পরিবাহিতা পরিমাপ করেন এবং এই তথ্যের ভিত্তিতে জটিল যৌগগুলির সঠিক সংকেত নির্ণয় করেন। সারণী 6.3-এ Pt(IV)-এর বিভিন্ন জটিল যৌগগুলির আণব তড়িৎ পরিবাহিতার মান দেওয়া হয়েছে।

সারণী 6.3 : Pt(IV)-এর জটিল যৌগের আণব তড়িৎ পরিবাহিতার মান

বিশ্লেষণের ভিত্তিতে যৌগের সংকেত	আণব তড়িৎ পরিবাহিতা ($ohm^{-1}\ mol^{-1}\ cm^2$)	জলীয় দ্রবণে আয়নের সংখ্যা	ভার্ণারের তত্ত্ব অনুসারে যৌগের সংকেত
$PtCl_4.6NH_3$	523	5	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
$PtCl_4.4NH_3$	229	3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
$PtCl_4.3NH_3$	97	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3Cl$
$PtCl_4.2NH_3$	0	0	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
$PtCl_4.NH_3.KCl$	109	2	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
$PtCl_4.2KCl$	257	3	$K_2[PtCl_6]$

$PtCl_4.6NH_3$—এই জটিল যৌগটির আণব তড়িৎ পরিবাহিতার মান সবচেয়ে বেশি। এর জলীয় দ্রবণে এই যৌগটি 5টি আয়ন সৃষ্টি করে। সুতরাং ভার্ণারের তত্ত্ব অনুসারে ওই যৌগটির ক্ষেত্রে 4টি Cl^- আয়নই মুখ্য যোজ্যতা পরিপৃক্ত করে। সুতরাং এই তত্ত্ব অনুযায়ী যৌগটির সঠিক সংকেত হল $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$। অনুরূপভাবে আণব তড়িৎ পরিবাহিতা মানের সাহায্যে ভার্ণারের তত্ত্ব অনুযায়ী Pt(IV)-এর অন্যান্য জটিল যৌগগুলির সঠিক সংকেত নির্ণয় করা সম্ভব।

(গ) ভার্ণারের তত্ত্ব অনুযায়ী গৌণ যোজ্যতাগুলি ত্রিদিকে সুনির্দিষ্টভাবে পরিব্যাপ্ত থাকে। সুতরাং ভার্ণারের মতে জটিল যৌগগুলির ত্রিমাত্রিক সমাবয়বতা (Stereoisomerism) দেখানো উচিত। এই ধারণার বশবর্তী হয়ে ভার্ণার $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$—এই জটিল যৌগটির সমাবয়বগুলি প্রস্তুত করার চেষ্টা করেন। এই যৌগটির ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্ক যেহেতু 6, অতএব তিন প্রকারের জ্যামিতিক আকার যথা—ষড়ভুজী সামতলিক (planar hexagonal), ত্রিকৌণিক প্রিজমাকার (triagonal prismatic) এবং অষ্টতলকীয় (Octahedral) হতে পারে। এই তিন ধরনের জ্যামিতিক গঠনে $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ অর্থাৎ $[Ma_4b_2]$ শ্রেণীর জটিল যৌগের যথাক্রমে 3, 3 এবং 2টি জ্যামিতিক সমাবয়ব হওয়া সম্ভব (চিত্র 6.13)।



চিত্র 6.13 ঃ ছয় সবর্গাঙ্ক বিশিষ্ট Ma_4b_2 জটিল যৌগের তিনটি সম্ভাব্য জ্যামিতিক গঠন

ভার্ণার বাস্তবে ওই জটিল যৌগটির দুটি সমাবয়ব প্রস্তুত করতে সমর্থ হয়েছিলেন। পরবর্তীকালে অনেক জটিল যৌগের আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব প্রস্তুত করা সম্ভবপর হওয়ার ফলে ভার্ণারের তত্ত্বের মূল বক্তব্যটির (অর্থাৎ যৌগ যোজ্যতাগুলি ত্রিদিকে সুনির্দিষ্ট ভাবে সজ্জিত থাকে) যথার্থতা প্রমাণ করা সম্ভব হচ্ছে।

কিন্তু ভার্ণারের তত্ত্বের অনেক সীমাবদ্ধতা আছে এবং ঐ তত্ত্বের সাহায্যে জটিল যৌগ সংক্রান্ত অনেক তথ্য আমরা ব্যাখ্যা করতে পারি না। যেমন—,

(ক) বিভিন্ন ধাতব আয়নের জটিল যৌগ সৃষ্টি করার প্রবণতার তারতম্য আছে।

(খ) একটি ধাতব আয়নের বিভিন্ন সবর্গাঙ্ক হওয়া সম্ভব।

(গ) কিছু জটিল যৌগ খুবই সক্রিয় এবং দ্রুত লিগ্যান্ড বিনিময় বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। আবার কিছু যৌগ একেবারেই নিষ্ক্রিয়।

(ঘ) কিছু ধাতব আয়নের একটি নির্দিষ্ট জ্যামিতিক গঠনবিশিষ্ট জটিল যৌগ সৃষ্টি করার প্রবণতা আছে।

(ঙ) জটিল যৌগগুলি সাধারণত রঙিন হয়।

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(XII) $COCl_3.2en$ সংকেতবিশিষ্ট জটিল যৌগটির জলীয় দ্রবণে $AgNO_3$ দ্রবণ যুক্ত করলে এক মোল যৌগ পিছু 1 মোল AgCl অধঃক্ষিপ্ত হয়। ভার্ণার তত্ত্ব অনুসারে যৌগটির জ্যামিতিক গঠন আলোচনা করুন।

(XIII) গাঢ় সবুজ বর্ণের $CO(NH_3)_3(H_2O)Br_3$ সংকেতবিশিষ্ট জটিল যৌগটির জলীয় দ্রবণ ধীরে ধীরে লাল বর্ণ ধারণ করে। আণব তড়িৎ পরিবাহিতা 151 $ohm^{-1}\ mol^{-1}\ cm^2$ থেকে বেড়ে 363 $ohm^{-1}\ mol^{-1}\ cm^2$ হয়। জলীয় দ্রবণে $AgNO_3$ যোগ করলে সবুজ বর্ণ বিশিষ্ট যৌগটির এক মোল পিছু 1 মোল AgBr অধঃক্ষিপ্ত হয়। জটিল যৌগটির গঠন আলোচনা করুন।

6.7.2 পাউলিং-এর যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব (Valence Bond Theory) ঃ

সবর্গীয় যৌগের বন্ধন প্রকৃতি এবং বিশিষ্ট ধর্মগুলির ব্যাখ্যা করার প্রয়াসে বিজ্ঞানী লাইনাস পাউলিং তাঁর বিখ্যাত যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব প্রকাশ করেন। এই তত্ত্ব অনুসারে ধাতব আয়ন এবং সংলগ্নকের মধ্যে বন্ধন সম্পূর্ণভাবে সমযোজী এবং একটি সবর্গীয় যৌগ লুইস অম্ল (Lewis acid) ও লুইস ক্ষারকের (Lewis base) সমন্বয়ে গঠিত যৌগ। সবর্গীয় যৌগে যে কোন জারণ স্তরের ধাতব আয়ন লুইস অ্যাসিড হিসাবে ক্রিয়া করে এবং সংলগ্নকগুলি হল লুইস ক্ষারক। প্রত্যেক সংলগ্নক ধাতব আয়নের শূন্য কক্ষকে ইলেকট্রন জোড় দান করে ধাতব আয়ন ও সংলগ্নকের মধ্যে সমযোজী বন্ধনের সৃষ্টি করে। এই তত্ত্বের মুল বক্তব্যগুলি হল এইরকম—

(ক) ধাতব আয়নটি সংলগ্নকগুলির দান করা ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করার জন্য প্রয়োজনমত একটি নির্দিষ্ট সংখ্যক কক্ষক শূন্য করে। এই সংখ্যাটি ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্কের সঙ্গে সমান। শূন্য

কক্ষকগুলি হবে ns, np, nd অথবা (n – 1)d কক্ষক, যেখানে n হল ধাতুর পরমাণুটির বহিঃস্থ কক্ষের মুখ্য কোয়ান্টাম সংখ্যা।

(খ) শূন্য কক্ষকগুলি সংকরায়ন প্রক্রিয়ার (Hybridisation) মাধ্যমে সমশক্তিবিশিষ্ট ও সমসংখ্যক শূন্য সংকরায়িত (Hybrid) কক্ষক সৃষ্টি করে। এই সংকরায়ন প্রক্রিয়া তাপগ্রাহী (endothermic) এবং এই প্রক্রিয়ার জন্য সংকরায়ন শক্তির প্রয়োজন। এই সংকরায়িত শূন্য কক্ষকগুলি লিগ্যান্ডগুলির পূর্ণ কক্ষকের সঙ্গে অভিলিপ্ত হয়ে বন্ধন সৃষ্টি করে। বিভিন্ন কক্ষকের সংকরায়নের ফলে সৃষ্ট সংকরায়িত কক্ষকগুলির নির্দিষ্ট দিগদর্শিতা ধর্ম (directional character) থাকে, ফলে সবর্গীয় যৌগটি একটি নির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকার ধারণ করে। ধাতব আয়ন এবং সংলগ্নকগুলির মধ্যে একাধিক σ-বন্ধন সৃষ্টি হওয়ার জন্য প্রচুর পরিমাণে বন্ধন শক্তি নির্গত হয়। এই নির্গত শক্তির পরিমাণ সংকরায়ন শক্তিকে অতিক্রম করতে পারলেই জটিল যৌগের উৎপত্তি হওয়া সম্ভব।

(গ) জটিল যৌগটির জ্যামিতিক আকার ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্ক এবং সংকরায়ন প্রক্রিয়ার ওপর নির্ভর করবে। বিভিন্ন সবর্গাঙ্কের ক্ষেত্রে ধাতব আয়নটির কি কি কক্ষক সংকরায়ন প্রক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করবে এবং সৃষ্ট জটিল যৌগটির কি জ্যামিতিক আকার হবে তা সারণী 6.4-তে দেখানো হয়েছে।

সারণী 6.4 ঃ জটিল যৌগ গঠনের কালে বিভিন্ন সংকরায়ন প্রক্রিয়া এবং জটিল যৌগের জ্যামিতিক আকৃতি

ধাতব আয়নের সবর্গাঙ্ক	ধাতব আয়নের সংকরায়ন প্রক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী শূন্য কক্ষক	সংকরায়ন প্রক্রিয়া	জটিল যৌগের আকৃতি
2	ns, np_x	sp	সরলরৈখিক
3	ns, np_x, np_y	sp^2	সামতলিক ত্রিভুজাকার
4	(i) ns, npx, npy, npz	sp^3	চতুস্তলকীয়
	অথবা		
	$(n-1)d_{xy}$, $(n-1)d_{xz}$, $(n-1)d_{yz}$, nsd^3s		চতুস্তলকীয়
	(ii) $(n-1)d_{x^2-y^2}$, ns, np_x, np_y	dsp^2	সামতলিক বর্গাকার
5	(i) $(n-1)d_{x^2-y^2}$, ns, np_x, np_y, np_z	dsp^3	বর্গাকার পিরামিড
	(ii) $(n-1)d_{z^2}$, ns, np_x, np_y, np_z	dsp^3	ত্রিকোণাকৃতি দ্বিপিরামিড

6	(i) $(n-1)d_{x^2-y^2}$, $(n-1)d_{z^2}$, ns, np_x, np_y, np_z	d^2sp^3	অষ্টতলকীয় (অন্তঃকক্ষক) (inner orbital)
	(ii) ns, np_x, np_y, np_z, $nd_{x^2-y^2}$, nd_{z^2}	sp^3d^2	অষ্টতলকীয় (বহিঃকক্ষক) (outer orbital)

['n' ধাতুর পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষকের মুখ্য কোয়ান্টাম সংখ্যা নির্দেশ করে।]

(ঘ) ধাতব আয়নটির নিজস্ব ইলেকট্রনগুলি ধাতব আয়নটির যে কক্ষকগুলি সংকরায়ন প্রক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করেনি, সেই কক্ষকগুলিতে স্থান পাবে। এই কক্ষকগুলিতে ইলেকট্রন সজ্জা পারমাণবিক ইলেকট্রন সজ্জার নীতিগুলি অর্থাৎ পাউলির অপবর্জন নীতি, আউফবাউ নীতি ও হুন্ডের সূত্র মেনেই করতে হবে। এইভাবে ইলেকট্রন সজ্জিত হওয়ার পর কক্ষকে যদি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকে, তবে জটিল যৌগটি পরাচুম্বকীয় (paramagnetic) হবে। যদি জটিল যৌগটিতে n-সংখ্যক অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকে তবে যৌগটির চৌম্বক ভ্রামক একান্ত ঘূর্ণন সূত্র অনুযায়ী নির্ণয় করতে হবে অর্থাৎ $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ BM (এ সম্পর্কে চতুর্থ এককে বিশদভাবে আলোচনা করা হয়েছে)। অপরদিকে যদি সব ইলেকট্রনগুলি যুগ্ম অবস্থায় থাকে, তবে জটিল যৌগটি হবে তিরশ্চুম্বকীয় (diamagnetic)। যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব অনুসারে জটিল যৌগের চৌম্বকীয় ধর্ম যে সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে যৌগটির সৃষ্টি হয়েছে সেই প্রক্রিয়াটির সঙ্গে সরাসরি সম্পর্কিত।

বাস্তবিকই পাউলিং-এর যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্বের গ্রহণযোগ্যতা নির্ভর করে যৌগের চৌম্বক ভ্রামকের পরীক্ষালব্ধ মানের ওপর। যদি চৌম্বক ভ্রামকের পরীক্ষালব্ধ মান চৌম্বক ভ্রামকের একান্ত ঘূর্ণন মানের কাছাকাছি থাকে, তবেই যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব সার্থকভাবে যৌগের গঠনাকৃতি ব্যাখ্যা করতে সম্ভব। সারণী 6.5-তে অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা এবং একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বক ভ্রামকের মান দেওয়া হয়েছে।

সারণী 6.5 : অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা ও চৌম্বকীয় ভ্রামকের সম্পর্ক

অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা 'n'	একান্ত ঘূর্ণন সূত্র অনুযায়ী চৌম্বক ভ্রামকের মান (বোর ম্যাগনেটন এককে) $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$
1	1·73
2	2·82
3	3·87
4	4·90
5	5·92

বিভিন্ন জটিল যৌগের ক্ষেত্রে যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব প্রয়োগ করার আগে কিছু বক্তব্য জানা প্রয়োজন।

(ক) সন্ধিগত মৌল শ্রেণির মৌলগুলির জটিল যৌগ সৃষ্টি করার প্রবণতা খুব বেশি এবং এই মৌলগুলি বিভিন্ন জারণ স্তরে প্রচুর জটিল যৌগ সৃষ্টি করে। জটিল যৌগগুলির গঠনাকৃতি ধাতব আয়নটির d কক্ষকে কয়টি ইলেকট্রন আছে তার ওপর নির্ভর করে। সুতরাং ধাতব আয়নগুলির d কক্ষকের ইলেকট্রন বিন্যাস সম্পর্কে ধারণা না থাকলে বন্ধন তত্ত্ব প্রয়োগ করা সম্ভব নয়। সারণী 6.6-তে বিভিন্ন ধাতব আয়নের d-কক্ষকের ইলেকট্রন সংখ্যা দেওয়া হয়েছে।

সারণী 6.6 সন্ধিগত মৌলশ্রেণির মৌলগুলির বিভিন্ন জারণ স্তরে d-কক্ষকে ইলেকট্রন সংখ্যা

d-কক্ষকে ইলেকট্রন সংখ্যা	ধাতব আয়নসমূহ
d^1	Sc(II), Ti(III)
d^2	Ti(II), V(III)
d^3	V(II), Cr(III), Mn(IV)
d^4	Cr(II), Mn(III)
d^5	Mn(II), Fe(III)
d^6	Fe(II), Co(III), Ni(IV)
d^7	Co(II)
d^8	Ni(II), Cu(III), Pd(II), Pt(II)
d^9	Cu(II)
d^{10}	Cu(I), Ag(I), Au(I)

(খ) শক্তির বিচারে সংলগ্নকগুলিকে দুভাগে ভাগ করা যেতে পারে—সবল ও দুর্বল। সবল শ্রেণির লিগ্যান্ডগুলি সাধারণত π-গ্রহীতা লিগ্যান্ড, যেমন—CO, NO, CN^-, PR_3, ASR_3, ডাইপিরিডিন, O^- ফেনানথ্রোলিন ইত্যাদি এবং দুর্বল শ্রেণির লিগ্যান্ডগুলি সাধারণত π-দাতা শ্রেণির লিগ্যান্ড যেমন—F^-, Cl^-, Br^-, I^-, OH^-, H_2O ইত্যাদি। যে সমস্ত লিগ্যান্ডগুলি π-গ্রহীতা বা π-দাতা নয়, তাদের মাঝারি শক্তিসম্পন্ন লিগ্যান্ড বলা হয়। এইরকম লিগ্যান্ডের একটি উদাহরণ হল NH_3।

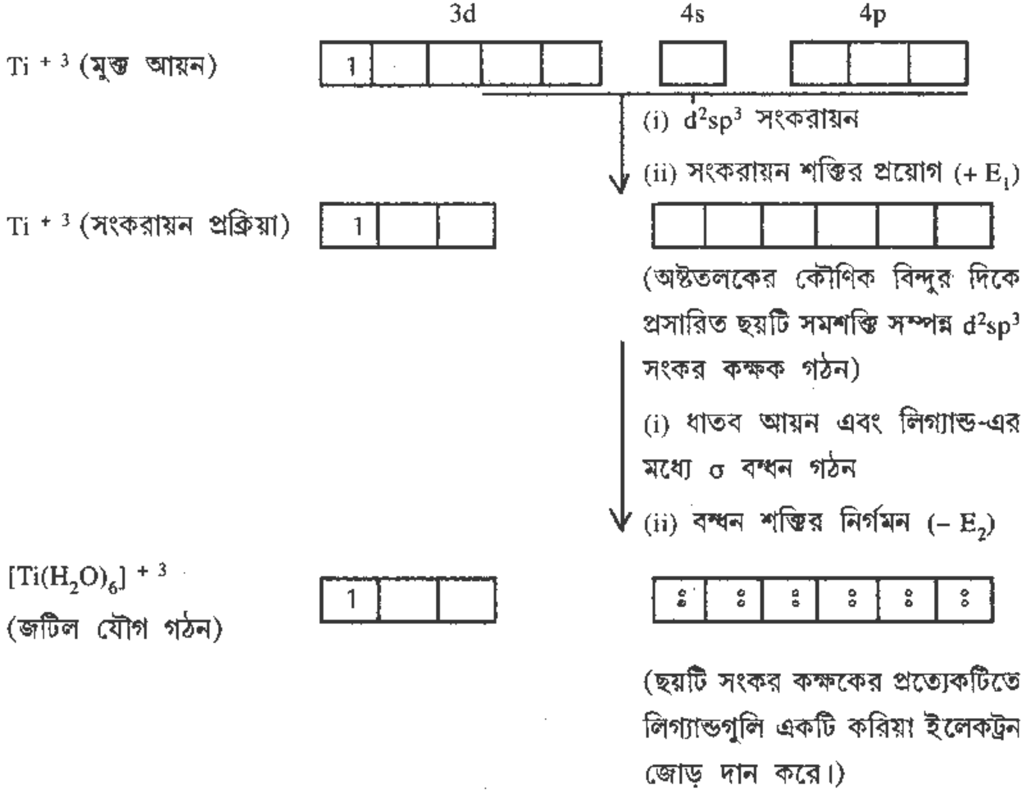
(গ) জটিল যৌগের অধিকাংশেরই সবর্গাঙ্ক 6 অথবা 4 সুতরাং আমাদের আলোচনা এই দুই শ্রেণির জটিল যৌগের মধ্যেই সীমাবধ্ধ থাকবে।

(ঘ) কোনো কক্ষকে এক জোড়া ইলেকট্রন স্থাপন—একটি তাপগ্রাহী প্রক্রিয়া কারণ ইলেকট্রনগুলি পরস্পর বিকর্ষণ করে এবং ইলেকট্রন জোড় গঠন করতে গেলে বিনিময় শক্তির অপব্যয় হয়। কোনো কক্ষকে দুটি ইলেকট্রন জোড়বধ্ধ করতে গেলে যে শক্তির প্রয়োজন হয়, তাকে যুগ্মকরণ শক্তি (pairing energy) বলে। জটিল যৌগের বিভিন্ন সবর্গাঙ্কের ক্ষেত্রে বন্ধন তত্ত্বের প্রয়োগ ভিন্নভাবে করা প্রয়োজন।

সবর্গাঙ্ক 6 ঃ বন্ধন তত্ত্ব অনুযায়ী 6 সবর্গাঙ্কবিশিষ্ট জটিল যৌগগুলি অষ্টতলকীয়। এই সমস্ত

জটিল যৌগের ক্ষেত্রে দু-ধরনের সংকরায়ন প্রক্রিয়া সম্ভব—d^2sp^3 এবং sp^3d^2 (সারণী 6.4)। এই দুটি সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মধ্যে নিম্নতর অর্থাৎ কমশক্তি সম্পন্ন d-কক্ষক ব্যবহারের জন্য d^2sp^3 সংকরায়ন বেশি গ্রহণযোগ্য। সুতরাং 6 সবর্গাঙ্ক বিশিষ্ট জটিল যৌগ সৃষ্টির সময় ধাতব আয়নগুলির d^2sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার ওপর বেশি আকর্ষণ থাকে। এই সংকরায়ন প্রক্রিয়াকে সফল করতে গেলে নিম্নতর কক্ষে অর্থাৎ (n – 1) কক্ষে দুটি d-কক্ষক শূন্য থাকা অবশ্যই প্রয়োজন। সুতরাং d^1, d^2 ও d^3 আয়নগুলি d^2sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়া গ্রহণ করে অন্তঃকক্ষক (inner orbital) অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ সৃষ্টি করে। এই যৌগগুলি সকলেই পরাচুম্বকীয়।

উদাহরণস্বরূপ—$[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ আয়নটি Ti^{+3} অর্থাৎ d^1 আয়নের একটি অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন। ইহার ক্ষেত্রে বন্ধন তত্ত্বের প্রয়োগ কৌশল নীচে আলোচনা করা হল।



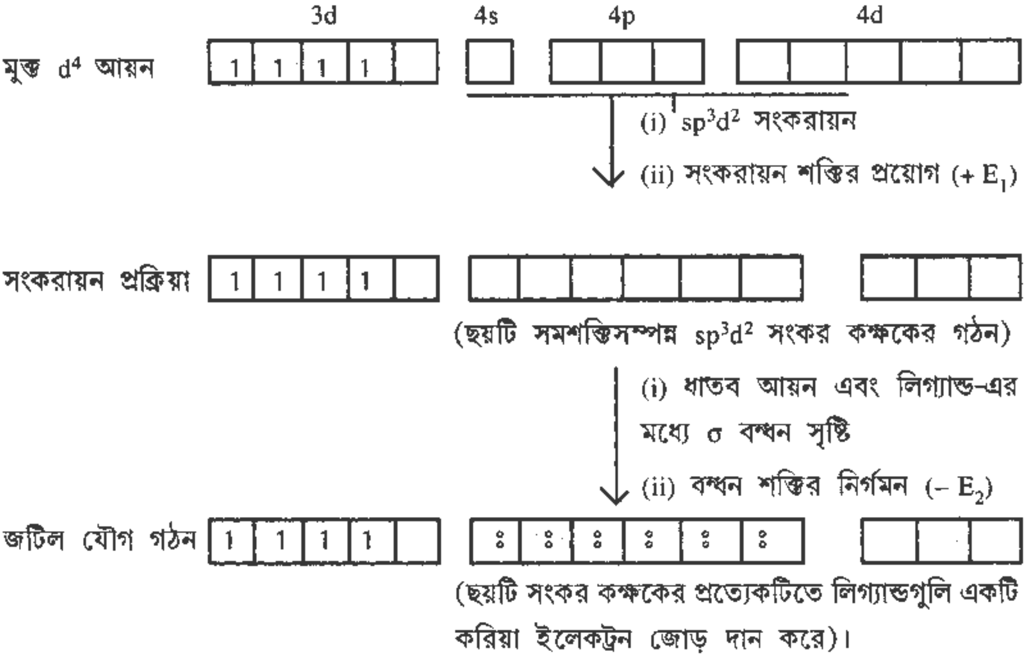
যদি E_2-র মান E_1-র মানের চেয়ে বেশি হয়, তবেই জটিল যৌগ সৃষ্টি হওয়া সম্ভবপর। এই সংকরায়ন প্রক্রিয়ায় সৃষ্ট জটিল যৌগটিতে একটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য ইহা পরাচুম্বকীয় এবং ইহার একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বক ভ্রামকের মান হবে 1·73 BM. অনুরূপভাবে বন্ধন তত্ত্ব প্রয়োগ করে d^1, d^2, d^3 ইলেকট্রন বিন্যাসবিশিষ্ট বিভিন্ন ধাতব আয়নের জটিল যৌগ সৃষ্টির ব্যাখ্যা করা সম্ভব (সারণী 6.7)।

সারণী 6.7 ঃ d^1, d^2, d^3 ইলেকট্রন বিন্যাসবিশিষ্ট বিভিন্ন ধাতব আয়নের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠন

d-ইলেকট্রনের সংখ্যা	জটিল আয়নের উদাহরণ	সংকরায়ন প্রক্রিয়া	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বক ভ্রামক (BM)
d^1	TiF_6^{-3}, $V(H_2O)_6^{+2}$	d^2sp^3	1	1·73
d^2	$V(H_2O)_6^{+3}$	d^2sp^3	2	2·83
d^3	$Cr(H_2O)_6^{+3}$, $Cr(CN)_6^{-3}$	d^2sp^3	3	3·87

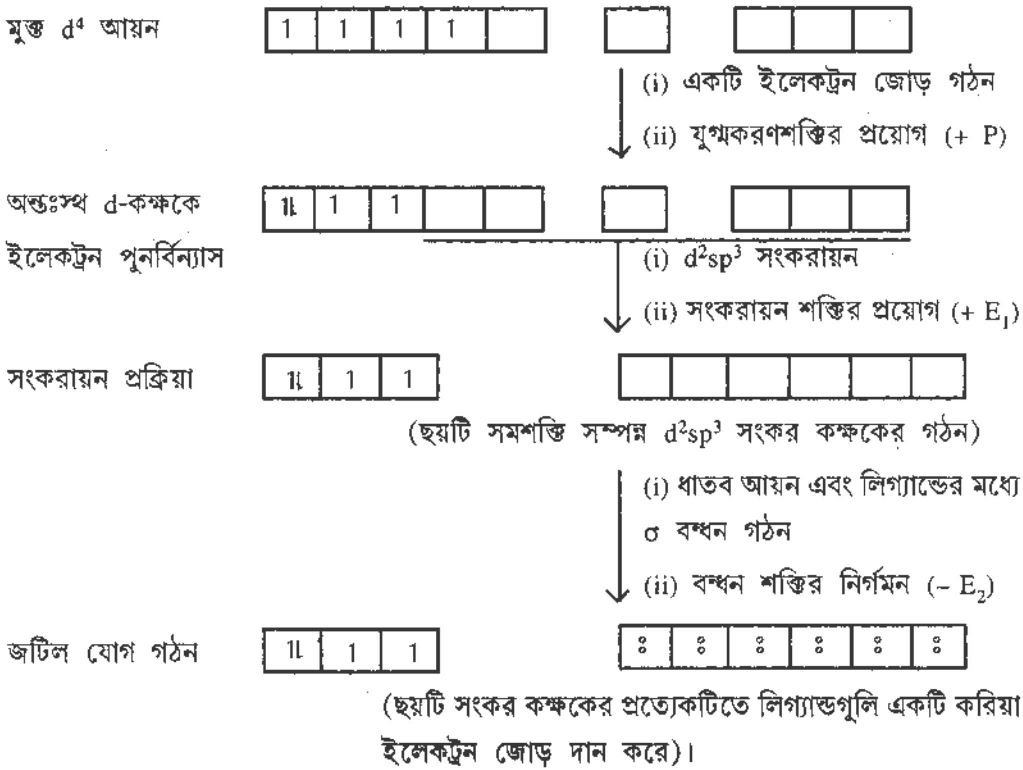
d^4 আয়নের ক্ষেত্রে অষ্টতলকীয় যৌগ গঠনকালে দু-ধরনের সংকরায়ন প্রক্রিয়া সম্ভব ঃ—

(ক) যেহেতু d^4 আয়নে দুটি অন্তঃস্থ d-কক্ষক শূন্য থাকে না, সেজন্য জটিল যৌগ গঠনের সময় ধাতব আয়নটি বহিঃস্থ d কক্ষককে সংকরায়ন প্রক্রিয়ায় ব্যবহার করে এবং তখন সংকরায়ন প্রক্রিয়াটি হবে sp^3d^2। ফলে বহিঃস্থ কক্ষক (outer orbital) অষ্টতলকীয় জটিল যৌগের সৃষ্টি হয় এবং চারটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য জটিল যৌগটি পরাচুম্বকীয়। যৌগটির চৌম্বক ভ্রামকের মান হবে 4·92 BM।



এই ক্ষেত্রেও যদি $E_2 > E_1$ হয়, তবেই জটিল যৌগ গঠন সম্ভবপর। এই শ্রেণির যৌগগুলি সাধারণত দুর্বল শ্রেণির লিগ্যান্ডের উপস্থিতিতে সৃষ্টি হয়।

(খ) d^4 আয়ন আরও একপ্রকার জটিল যৌগ গঠন করতে সক্ষম। যদি অন্তঃস্ত d-কক্ষকে যুগ্মকরণ শক্তি প্রয়োগ করে দুটি ইলেকট্রনকে জোড়বাক করা যায় তবে দুটি অন্তঃস্থ d-কক্ষক শূন্য হয় এবং d^2sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়া সম্ভবপর হয়। এই প্রক্রিয়াকে সফল করতে গেলে সবল শ্রেণির লিগ্যান্ডের উপস্থিতি প্রয়োজন। কারণ এখানে নির্গত বন্ধন শক্তির মান (E_2), সংকরায়ন শক্তি (E_1) এবং যুগ্মকরণ শক্তির (P) সম্মিলিত মানের অপেক্ষা বেশি হতে হবে।



এই জটিল যৌগটির ক্ষেত্রে $E_2 > E_1 + P$ এবং যৌগটিতে দুটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য ইহা পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয় (μ_s = 2·82 BM)।

অনুরূপভাবে d^5, d^6 আয়নেরও দু-প্রকারের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগের সৃষ্টি হয়। এই দু-প্রকারের জটিল যৌগগুলির চৌম্বক ধর্মও ভিন্ন। সবল শ্রেণির লিগ্যান্ডের উপস্থিতিতে d^6 আয়ন যখন অন্তঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠন করে তখন যৌগটি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির হয় (সারণী 6.8)।

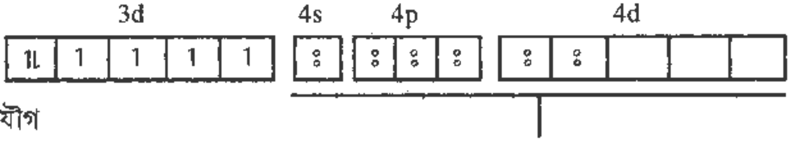
সারণী ঃ d^{4-6} ধাতব আয়নের অষ্টতলকীয় যৌগ গঠন

d-ইলেকট্রনের সংখ্যা		জটিল আয়নের উদাহরণ	সংকরায়ন প্রক্রিয়া	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বক ভ্রামক (BM)
d^4	(ক)	$[Cr(H_2O)_6]^{-2}$,	CrF_6^{-4}	sp^3d^2	4 4·9
	(খ)	$[Cr(CN)_6]^{-4}$,			
		$[Cr(dipy)_3]^{+2}$	d^2sp^3	2	2·83
		$[Mn(CN)_6]^{-3}$			
d^5	(ক)	$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$, $[FeF_6]^{-3}$			
		$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$, $[Mn(NH_3)_6]^{+2}$	sp^3d^2	5	5·92
	(খ)	$[Fe(CN)_6]^{-3}$, $[Fe(dipy)_3]^{+3}$			
		$[Fe(o\text{-}pheu)_3]^{+3}$, $[Mn(CN)_6]^{-4}$	d^2sp^3	1	1·73
	(ক)	$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$, $[COF_6]^{-3}$	sp^3d^2	4	4·9
d^6	(খ)	$[CO(CN)_6]^{-3}$, $[CO(NH_3)_6]^{+3}$			
		$[Fe(CN)_6]^{-4}$, $[Fe(dipy)_3]^{+2}$	d^2sp^3	–	তিরশ্চুম্বকীয়

d^6 আয়নের ক্ষেত্রে দু-ধরনের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগের সংকরায়ন প্রক্রিয়া নিচে দেখান হল—

বহিঃস্থ কক্ষক

অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ

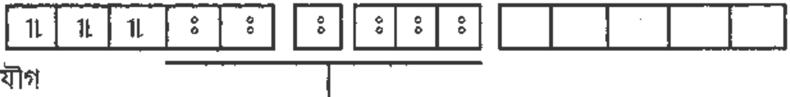


Sp^3d^2 সংকরায়ন পরাচুম্বকীয় অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ

(μ_s = 4·9 BM)

অন্তঃস্থ কক্ষক

অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ



d^2sp^3 সংকরায়ন তিরশ্চুম্বকীয় অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ

d^7 ইলেকট্রন বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়নগুলি সাধারণত বহিঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠন করে। এই যৌগগুলি তিনটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার ফলে পরা-চুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। এই যৌগগুলি দুর্বল শ্রেণির লিগ্যান্ডের উপস্থিতিতেই সৃষ্টি হয়। উদাহরণস্বরূপ, $[CO(H_2O)_6]^{+2}$ অথবা $[CO(NH_3)_6]^{+2}$ এই জটিল আয়নগুলির কথা উল্লেখ করা যায়। সবল শ্রেণির লিগ্যান্ড যথা CN^- আয়নের

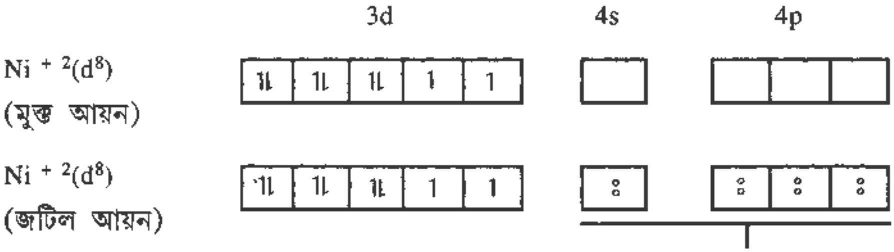
উপস্থিতিতে, CO(II) অন্তঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় যৌগ গঠন করতে পারে, (μ_s = 1·73 BM) কিন্তু ঐ যৌগগুলি সহজেই জারিত হয়ে CO(III)-তে পরিণত হয়।

d^8, d^9 ও d^{10} ইলেকট্রন বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়নগুলির পক্ষে অন্তঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠন করা কখনওই সম্ভবপর নয়। এই ধাতব আয়নগুলি সবসময়ই বহিঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠন করে। d^{10} ও d^9 আয়নের জটিল যৌগগুলি পরাচুম্বকীয় কিন্তু d_{10} আয়নের জটিল যৌগগুলি স্বাভাবিক কারণেই তিরশ্চুম্বকীয় (সারণী 6.9)।

সারণী 6.9 d^{8-10} ধাতব আয়নের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ গঠন

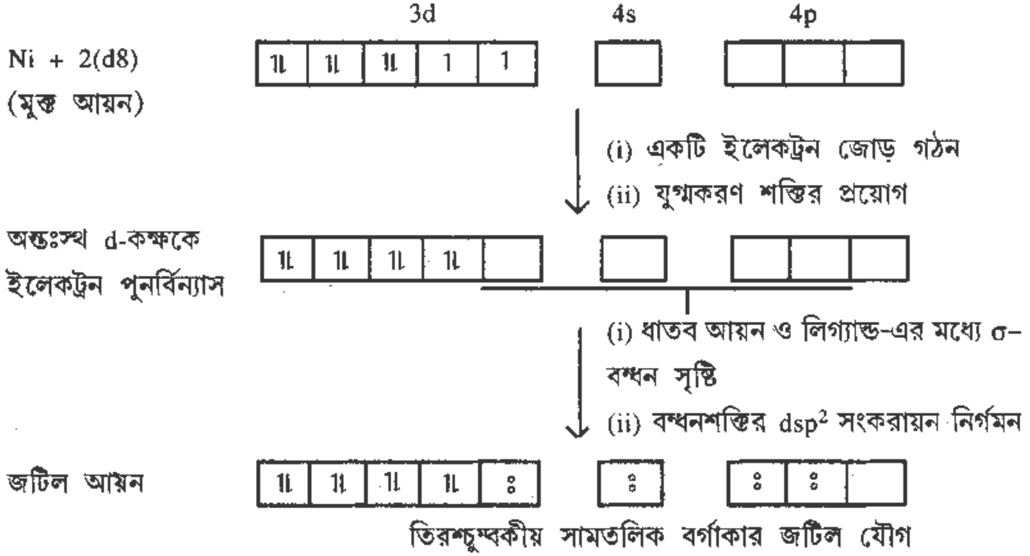
d-ইলেকট্রনের সংখ্যা	জটিল আয়নের উদাহরণ	সংকরায়ন প্রক্রিয়া	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বক ভ্রামক (BM)
d^8	$[Ni(H_2O)_6]^{+2}$, $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$	Sp^3d^2	2	2·8
d^9	$[Cu(H_2O)_6]^{+2}$, $[CuF_6]^{-4}$	Sp^3d^2	1	1·73
d^{10}	$[Zn(H_2O)_6]^{+2}$	Sp^3d^2	0	তিরশ্চুম্বকীয়

সবর্গাঙ্ক 4 : যে সমস্ত জটিল যৌগের সবর্গাঙ্ক 4, তাদের ক্ষেত্রে দু-ধরনের জ্যামিতিক আকৃতি হওয়া সম্ভব—চতুস্তলকীয় (sp^3 সংকরায়ন) এবং সামতলিক বর্গাকার (dsp^2 সংকরায়ন)। একটি চতুস্তলকীয় গঠনে লিগ্যান্ডগুলির মধ্যে সর্বাপেক্ষা বেশি দূরত্ব বজায় থাকে। লিগ্যান্ডগুলির মধ্যে পারস্পরিক বিকর্ষণজনিত কারণে জটিল যৌগটির স্থায়িত্ব বিঘ্নিত হয়। তাই লিগ্যান্ডগুলি বিশালাকৃতিসম্পন্ন (যেমন ইত্যাদি) হলে ধাতব আয়নটির চতুস্তলকীয় জটিল যৌগ গঠন করার প্রবণতা দেখা যায়। উদাহরণস্বরূপ চতুস্তলকীয়, পরাচুম্বকীয় জটিল আয়ন (μs = 2·82 BM)।



sp^3 সংকরায়ন পরাচুম্বকীয় চতুস্তলকীয় জটিল যৌগ (μ_s = 2·82 BM)

যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ গঠনের কারণ সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা যায় না। তবে কিছু কিছু ধাতব আয়ন (বিশেষত d^8 আয়ন) সবল শ্রেণিভুক্ত লিগ্যান্ডের সঙ্গে সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ সৃষ্টি করে। উদাহরণস্বরূপ, $[Ni(CN)_4]^{-2}$ এই জটিল আয়নটি সামতলিক বর্গাকার। কোনো অযুগ্মিত ইলেকট্রন না থাকার ফলে এই জটিল আয়নটি তিরশ্চুম্বকীয়।



যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব জটিল যৌগগুলির গঠন ও চৌম্বক ধর্মের ওপর আলোকপাত করতে পারলেও এই তত্ত্বের অনেকগুলি ত্রুটি লক্ষ্য করা যায়। যেমন,—

(ক) এই তত্ত্বের সাহায্যে 4 সবর্গাঙ্কবিশিষ্ট জটিল যৌগগুলি কখন চতুস্তলকীয় বা কখন সামতলিক বর্গাকার হবে তা সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব নয়।

(খ) Cu(II), Ti(III) আয়নগুলির অষ্টতলকীয় জটিল যৌগগুলির ক্ষেত্রে টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি (Tetragonal distortion) লক্ষ্য করা যায়। এই ধরনের বিচ্যুতির কারণ সম্বন্ধে যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব আলোকপাত করতে পারে না।

(গ) জটিল যৌগগুলির ইলেকট্রনীয় বর্ণালীর ব্যাখ্যা এবং যৌগগুলির বিভিন্ন বর্ণের উৎপত্তির ব্যাখ্যা এই তত্ত্বের সাহায্যে সম্ভব নয়।

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(XIV) যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলির চৌম্বক ধর্ম কিভাবে ব্যাখ্যা করা যায়?

$$[MnBr^{-2}{}_4],\ [VF_6]^{-3},\ [Fe(CN)_6]^{-4},\ [FeCl_4]^-$$

(XV) নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলির চৌম্বক ভ্রামক যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে কিভাবে ব্যাখ্যা করা সম্ভব?

$[CO(H_2O)_6]^{+2}$ $\mu s = 3{\cdot}9$ BM

$[CO(CN)_6]^{-4}$ $\mu s = 1{\cdot}9$ BM

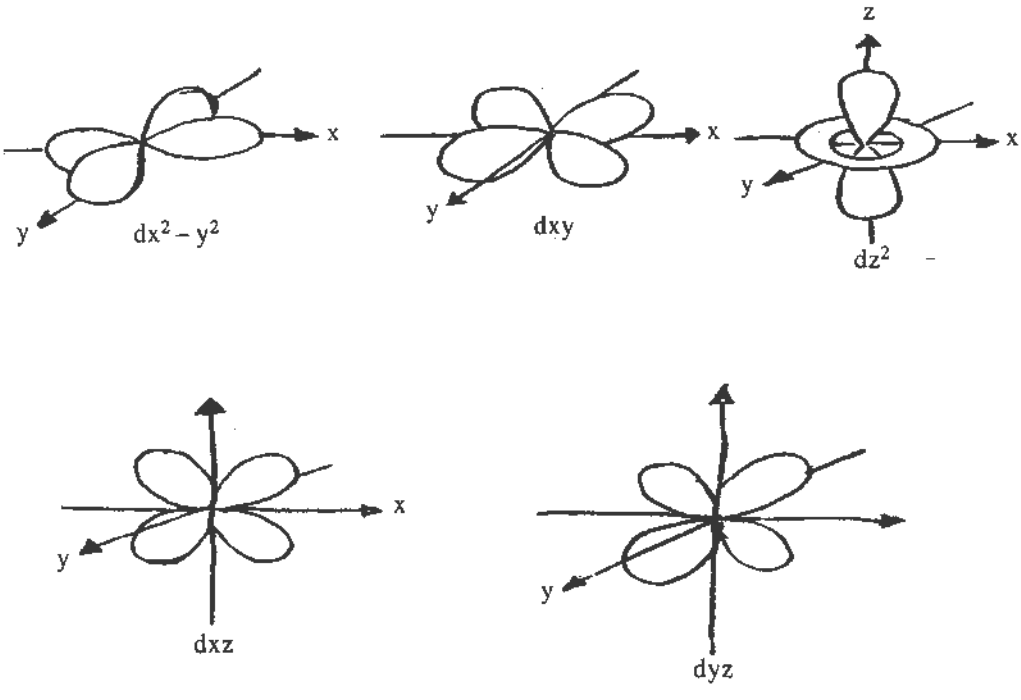
6.8.3 কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্ব (Crystal field theory) ঃ

বেথে (Bethe) এবং ভ্যান ভ্লেক (Van Vleck) সবর্গীয় যৌগের গঠন এবং যৌগগুলির বিভিন্ন বৈশিষ্ট্যপূর্ণ ধর্মের সঠিক ব্যাখ্যা করার জন্য কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্ব প্রকাশ করেন। এই তত্ত্ব ব্যাখ্যা করার আগে d কক্ষকের জ্যামিতিক আকার সম্পর্কে আলোচনা করা প্রয়োজন।

পাঁচটি সমশক্তিসম্পন্ন কক্ষকের সমন্বয়ে গঠিত d কক্ষক। এই পাঁচটি কক্ষককে জ্যামিতিক গঠন অনুযায়ী দু'ভাগে ভাগ করা যায়—

(ক) দুটি d কক্ষক অর্থাৎ $d_{x^2-y^2}$ এবং d_{z^2} কক্ষকগুলি অক্ষ বরাবর পরিব্যাপ্ত।

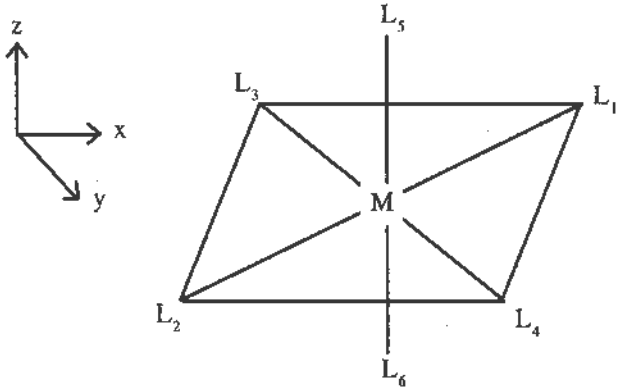
(খ) বাকি তিনটি d কক্ষক অর্থাৎ d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} কক্ষকগুলি দুটি অক্ষের অন্তর্বর্তী স্থানে পরিব্যাপ্ত (চিত্র 6.14)।



চিত্র 6.14 ঃ d-কক্ষকগুলির ত্রিমাত্রিক জ্যামিতিক গঠন

এই তত্ত্বের মুল বক্তব্য হ'ল দুটি—প্রথমতঃ আকার এবং আকৃতি ব্যতিরেকে সমস্ত লিগ্যান্ডকে আধানযুক্ত (অবশ্যই ঋণাত্মক আধান) বস্তু হিসাবে (point charge) গণ্য করা হয়। দ্বিতীয়তঃ ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডগুলির মধ্যে আকর্ষণ সম্পূর্ণভাবে আয়নীয়। লিগ্যান্ডগুলি যখন ধাতব আয়নের দিকে অগ্রসর হয়, তখন লিগ্যান্ডগুলি ধাতব আয়নের d-কক্ষকগুলির সঙ্গে পারস্পরিক ক্রিয়া করে, ফলে d কক্ষকগুলি বিভিন্ন স্তরে বিভাজিত হয়ে যায়। d কক্ষকগুলির বিভিন্ন স্তরে বিভাজনের প্রকার সবর্গীয় যৌগটির জ্যামিতিক আকারের অর্থাৎ কেলাস ক্ষেত্রটির ওপর নির্ভর করে।

অষ্টতলকীয় ক্ষেত্র ঃ একটি অষ্টতলকীয় ক্ষেত্রে ধাতব আয়নটি অষ্টতলকের কেন্দ্র বিন্দুতে অবস্থান করে এবং ছয়টি লিগ্যান্ড অক্ষ বরাবর ধাতব আয়নের দিকে অগ্রসর হয় (চিত্র 6.15)।



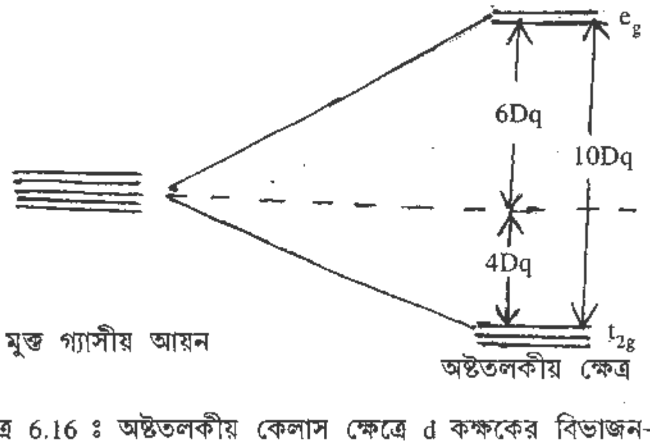
L_1, L_2 লিগ্যান্ড দুটি x অক্ষ, L_3, L_4 লিগ্যান্ড দুটি y অক্ষ, L_5, L_6 লিগ্যান্ড দুটি z অক্ষ, বরাবর অবস্থান করে।

চিত্র 6.15 ঃ অষ্টতলকীয় ক্ষেত্রে ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডগুলির অবস্থান

ফলে, অক্ষ বরাবর অবস্থানকারী d_{x2-y2} ও d_{z2} কক্ষকদুটির সঙ্গে লিগ্যান্ডের অধিকতর বিকর্ষণ ঘটে এবং এই দুটি d কক্ষকের শক্তি বৃদ্ধি পায়। যেহেতু কক্ষকগুলির ভর কেন্দ্রবিন্দু পরিবর্তিত হয় না, বাকি তিনটি d কক্ষকের শক্তি হ্রাস পায়। সুতরাং d-কক্ষকগুলির সমশক্তিসম্পন্নতা বিনষ্ট হয় এবং d কক্ষকগুলি দুটি স্তরে বিভাজিত হয়—

(ক) উচ্চশক্তিসম্পন্ন d_{x2-y2} এবং d_{z2} কক্ষকদ্বয় সমন্বিত স্তর। এই দুটি d কক্ষককে একত্রে e_g কক্ষক বলা হয়।

(খ) নিম্নশক্তিসম্পন্ন d_{xy}, d_{xz} এবং d_{yz} কক্ষকত্রয় সমন্বিত স্তর। এই তিনটি d কক্ষককে একত্রে t_{2g} কক্ষক বলা হয়। (চিত্র 6.16)।



চিত্র 6.16 ঃ অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজন-বিন্যাস

সংজ্ঞা অনুসারে এই দুই শক্তিস্তর অর্থাৎ t_{2g} ও eg কক্ষকগুলির মধ্যে শক্তির পার্থক্যকে কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তি (crystal field splitting energy) বলে। এই বিভাজন শক্তি 10Dq অথবা Δ_0 চিহ্ন

দ্বারা নির্দেশিত হয়। যেহেতু 'ভরকেন্দ্রবিন্দু সূত্র' অনুযায়ী d কক্ষক বিভাজিত হয়, সেহেতু t_{2g} কক্ষকগুলির মোট স্থায়িত্বায়ন শক্তি (Stabilisation energy) e_g কক্ষকগুলির মোট অস্থায়িত্বায়ন শক্তির সঙ্গে (destabilisation energy) সমান হবে। সহজ গণনার মাধ্যমেই দেখানো যায় যে t_{2g} কক্ষকগুলির প্রত্যেকটি কক্ষক 4Dq পরিমাণ শক্তি দ্বারা স্থায়িত্ব অর্জন করে আর e_g কক্ষকগুলির প্রত্যেকটি কক্ষক 6Dq পরিমাণ শক্তি দ্বারা অস্থায়ী হয়।

অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে চৌম্বক ধর্ম ঃ মুক্ত ধাতব আয়নের d কক্ষকের ইলেকট্রনগুলি কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজিত স্তরগুলি অর্থাৎ t_{2g} ও e_g কক্ষকগুলিতে স্থান পায়। পারমাণবিক ইলেকট্রন সজ্জার নীতিগুলি মেনেই এই কক্ষকগুলিতে ইলেকট্রন সজ্জিত করতে হয়। কিন্তু এই ইলেকট্রন সজ্জা d কক্ষকের বিভাজন শক্তি (10 Dq) এবং যুগ্মকরণ শক্তি (Pairing energy, P) এই দুটির মানের ওপর নির্ভর করে। ধাতব আয়নের ক্ষেত্রে P এর মান সাধারণতঃ ধাতব আয়নের আয়নীয় ব্যাসার্ধ ও ইলেকট্রন বিন্যাসের ওপর নির্ভর করে। আয়নীয় ব্যাসার্ধের বৃধ্বির সঙ্গে যুগ্মকরণ শক্তির মান কমে অর্থাৎ দ্বিতীয় ও তৃতীয় সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে P-এর মান প্রথম শ্রেণির ধাতব আয়নের অপেক্ষা কম। অপরদিকে 10Dq-এর মান ধাতব আয়ন, লিগ্যান্ডের প্রকৃতি এবং জটিল বা সবর্গীয় যৌগটির জ্যামিতিক গঠনের ওপর নির্ভরশীল। এই ইলেকট্রন বিন্যাস দু-প্রকারের হতে পারে।

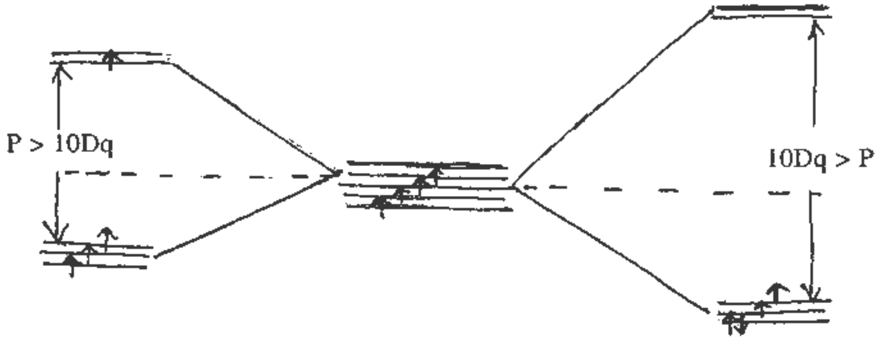
(ক) যখন 10 Dq < P, তখন ইলেকট্রনগুলি একটি একটি করে t_{2g} এবং e_g স্তরের সকল কক্ষকে যাওয়ার পর বাকি ইলেকট্রনগুলি কক্ষকগুলিতে যুগ্মিত হবে।

(খ) যখন 10Dq > P, তখন t_{2g} কক্ষকগুলি সম্পূর্ণভাবে ইলেকট্রন দ্বারা ভর্তি হওয়ার পর বাকি ইলেকট্রনগুলি e_g কক্ষকগুলিতে স্থান পায়।

এই ধারণার ওপর ভিত্তি করে অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d^n আয়নগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস নির্ণয় করা সম্ভব। d^1 আয়নটির ক্ষেত্রে ইলেকট্রনটি t_{2g} কক্ষকে স্থান পায়, সুতরাং অষ্টতলকীয়। কেলাস ক্ষেত্রে d^1 আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস হবে $t_{2g}{}^1$; d^1 আয়নের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগটি একটি অযুগ্মিত ইলেকট্রনের জন্য পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। অনুরূপভাবে d^2 ও d^3 আয়নদ্বয়ের ইলেকট্রন বিন্যাস হবে যথাক্রমে $t_{2g}{}^2$ ও $t_{2g}{}^3$. এই আয়নগুলির অষ্টতলকীয় জটিল যৌগগুলি যথাক্রমে দুটি ও তিনটি অযুগ্মিত ইলেকট্রনের জন্য পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয়। কিন্তু d^4 থেকে d^7 আয়নগুলির অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস 10Dq ও P-এর মানের ওপর নির্ভরশীল। উদাহরণস্বরূপ, d^4 আয়নটির ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস হবে $t_{2g}{}^3 {}_{eg}{}^1$ যখন 10Dq < P. আবার যখন 10Dq > P, তখন t_{2g} কক্ষকগুলি সম্পূর্ণভাবে ভর্তি হওয়ার পরেই ইলেকট্রন eg স্তরে যায়। সুতরাং d^4 আয়নের ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস হবে $t_{2g}{}^4$ (চিত্র 6.17)। সুতরাং d^4 আয়নের অষ্টতলকীয় যৌগগুলির চৌম্বক ধর্ম দু-প্রকারের হতে পারে—

(ক) যখন 10Dq < P, তখন যেহেতু ইলেকট্রন বিন্যাস $t_{2g}{}^3 {}_{eg}{}^1$; সুতরাং জটিল যৌগটিতে চারটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকবে ও যৌগটি পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হবে।

(খ) যখন 10 Dq > P, তখন যেহেতু ইলেকট্রন বিন্যাস $t_{2g}{}^4$ জটিল যৌগটি দুটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির হয়।



(ক) (খ)

চিত্র 6.17 ঃ d^4 আয়নের ক্ষেত্রে অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজন (ক) 10Dq < P (উচ্চ স্পিন), (খ) 10Dq > P (নিম্ন স্পিন)

প্রথম প্রকারের জটিল যৌগটির ক্ষেত্রে বেশি সংখ্যক অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য জটিল যৌগটিকে উচ্চ স্পিন (high spin) জটিল যৌগ বলা হয় এবং দ্বিতীয় প্রকারের জটিল যৌগটিতে কম সংখ্যক অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য জটিল যৌগটিকে নিম্ন স্পিন (low spin) জটিল যৌগ বলে। আবার একটি তৃতীয় পরিস্থিতির সম্ভাবনাও থেকে যায়। যখন 10Dq এবং P-এর মানগুলি পরস্পরের সঙ্গে সমান, তখন উচ্চ স্পিন ও নিম্ন স্পিন জটিল যৌগ দুটির মধ্যে সাম্যাবস্থা অবস্থান করে। এই ঘটনাকে "স্পিন অবস্থার সাম্য" (spin state equillibrium) বলা হয়। আবার একই সংকেত বিশিষ্ট উচ্চ স্পিন ও নিম্ন স্পিন জটিল যৌগ দুটিকে স্পিন সমাবয়ব বলে। অনুরূপভাবে d^5, d^6 ও d^7 আয়নগুলির ক্ষেত্রে অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে দু-ধরনের ইলেকট্রন বিন্যাস সম্ভব এবং এই আয়নগুলির অষ্টতলকীয় জটিল যৌগগুলির চৌম্বক ধর্ম হবে দু-প্রকারের (সারণী 6.10)।

সারণী 6.10 ঃ d^{4-7} আয়নগুলির ক্ষেত্রে অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস

	10 Dq < P		10 Dq > P	
	ইলেকট্রন বিন্যাস সংখ্যা	অযুগ্মিত ইলেকট্রন	ইলেকট্রন বিন্যাস সংখ্যা	অযুগ্মিত ইলেকট্রন
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	t_{2g}^4	2
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	t_{2g}^5	1
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	t_{2g}^6	0
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$t_{2g}^6 e_g^1$	1

অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d^{8-10} আয়নগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস 10Dq-এর মানের ওপর নির্ভর করে না। এই আয়নগুলির ক্ষেত্রে একটিই ইলেকট্রন বিন্যাস সম্ভব। d^8 ও d^9 আয়নদ্বয়ের অষ্টতলকীয়

জটিল যৌগগুলির যথাক্রমে দুটি ও একটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকবে এবং অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে এই আয়নগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস হবে যথাক্রমে $t_{2g}^6 eg^2$ এবং $t_{2g}^6 eg^3$; d^{10} আয়নটির ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস হবে $t_{2g}^6 eg^4$ এবং এই আয়নের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগগুলি হবে তিরশ্চুম্বকীয়। প্রথম সন্ধিগত শ্রেণির বিভিন্ন ধাতব আয়নের (d^4 থেকে d^7) P-এর মান এবং অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে 10Dq-র মান সারণী 6.11-তে দেওয়া হল।

সারণী 6.11 ঃ প্রথম শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলের অষ্টতলকীয় জটিল যৌগের P ও 10 Dq-র মান (d^4 থেকে d^7)

আয়ন	যুগ্মকরণ শক্তি (P) cm^{-1}	জটিল যৌগ	10 Dq(cm^{-1})
$Cr^{+2}(d^4)$	20,425	$[Cr(H_2O)_6]^{+2}$	13,900
$Mn^{+3}(d^4)$	25,215	$[Mn(H_2O)_6]^{+3}$	21,000
$Mn^{+2}(d^5)$	23,825	$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$	7,800
$Fe^{+3}(d^5)$	29,875	$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$	13,700
$Fe^{+2}(d^6)$	19,150	$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$	10,400
		$[Fe(CN)_6]^{-4}$	33,000
CO + 3(d^6)	23,625	$[CO(H_2O)_6]^{+3}$	18,200
		$[CO(NH_3)_6]^{+3}$	22,900
		$[CO(CN)_6]^{-3}$	33,500
$CO^{+2}(d^7)$	20,800	$[CO(H_2O)_6]^{+2}$	9,300

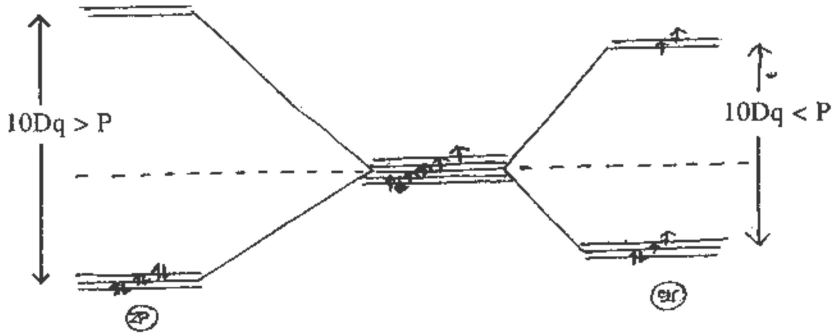
কেলাস ক্ষেত্রে স্থায়িত্বায়ন শক্তি (Crystal field stabilisation energy) ঃ—অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ সৃষ্টির সময় কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্ব অনুযায়ী d কক্ষক বিভাজিত হয় এবং মুক্ত ধাতব আয়নের ইলেকট্রনগুলি d কক্ষকের বিভাজিত স্তর অর্থাৎ t_{2g} ও eg কক্ষকগুলিতে পুর্ণসজ্জিত হয়। এই নতুন ইলেকট্রন বিন্যাসটির শক্তি মুক্ত ধাতব আয়নের d কক্ষকের ভরকেন্দ্রের তুলনায় কিছু পরিমাণ হ্রাস পায়, এবং নতুন ইলেকট্রন বিন্যাসটি শক্তি হ্রাস পাওয়ার ফলে স্থায়িত্ব অর্জন করে। যে পরিমাণ শক্তির হ্রাস ঘটিয়ে জটিল যৌগটি স্থায়িত্ব অর্জন করেছে, সেই শক্তিকে কেলাস ক্ষেত্র স্থায়িত্বায়ন শক্তি (Crystal field stabilisation energy) বলে এবং সংক্ষেপে CFSE দ্বারা প্রকাশ করা হয়। d^1 আয়নটির অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস t_{2g}^1, যেহেতু t_{2g} কক্ষকগুলির প্রত্যেকটি কক্ষক 4 Dq শক্তিদ্বারা স্থায়িত্ব লাভ করেছে সেহেতু d^1 আয়নটির CFSE-এর মান হবে 4 Dq. CFSE গণনা করার সময় t_{2g} কক্ষকগুলির ইলেকট্রন সংখ্যাকে 4Dq দ্বারা এবং e_g কক্ষকগুলির ইলেকট্রন সংখ্যাকে 6Dq দ্বারা গুণ করতে হবে। অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে ধাতব আয়নটির CFSE-এর মান হবে প্রথম গুণফল এবং দ্বিতীয় গুণফলের বিয়োগফল। CFSE-এর মান নির্ণয় করতে গেলে মনে রাখতে হবে যে ইলেকট্রন জোড় গঠন করা তাপগ্রাহী

প্রক্রিয়া এবং একটি ইলেকট্রন জোড় গঠন করতে যুগ্মকরণ শক্তির প্রয়োজন হয়। সুতরাং d কক্ষকের বিভাজিত স্তরে যে কটি নতুন ইলেকট্রন জোড় গঠন করা হয়েছে তা লক্ষ্য করতে হবে। ইলেকট্রন জোড় গঠন করার জন্য প্রয়োজনীয় শক্তি পূর্বের গণনা থেকে বাদ দিলেই CFSE-এর মান পাওয়া যাবে। উদাহরণস্বরূপ, d^6 আয়নের ক্ষেত্রে দু-ধরনের ইলেকট্রন বিন্যাস সম্ভব। উচ্চ স্পিন ইলেকট্রন বিন্যাসের ক্ষেত্রে $(t_{2g}^4 e_g^2)$ (চিত্র 6.18) CFSE-এর মান হবে—

$$CFSE = 4 \times 4\ Dq - 2 \times 6\ Dq. = 4\ Dq.$$

এবং নিম্ন স্পিন ইলেকট্রন বিন্যাসের ক্ষেত্রে (t_{2g}^6)-এর মান হবে—

$$CFSE = 6 \times 4\ Dq - 2 \times 2P.$$
$$= 24\ Dq - 2P.$$



চিত্র 6.18 ঃ d^6 আয়নের ক্ষেত্রে অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজন

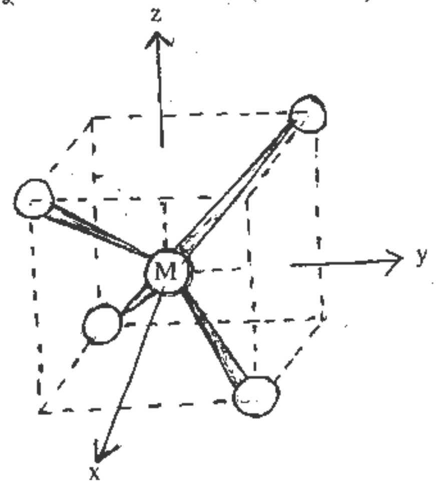
(ক) নিম্ন স্পিন (10 Dq > P), (খ) উচ্চ স্পিন (10 Dq < P)

সারণী 6.12 ঃ অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে বিভিন্ন d আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস, CFSE ও অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যার মান।

আয়ন	ইলেকট্রন বিন্যাস.	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	CFSE	আয়ন বিন্যাস	ইলেকট্রন ইলেকট্রন সংখ্যা	অযুগ্মিত	CFSE
d^1	t_{2g}^1	1	4Dq	d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$ (উচ্চ স্পিন)	4	4Dq
d^2	t_{2g}^2	2	8Dq		t_{2g}^6 (নিম্ন স্পিন)	0	24Dq – 2P
d^3	t_{2g}^3	3	12Dq	d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$ (উচ্চ স্পিন)	3	8Dq
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$ (উচ্চ স্পিন)	4	6Dq		$t_{2g}^6 e_g^1$ (নিম্ন স্পিন)	1	18Dq – P
	t_{2g}^4 (নিম্ন স্পিন)	2	16Dq – P	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	12Dq
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$ (উচ্চ স্পিন)	5	0	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	6Dq
	t_{2g}^5 (নিম্ন স্পিন)	1	20Dq – 2P	d^{10}	$t2g^6eg^4$	0	0

(XI) **স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ** Fe^{+3} আয়নের যুগ্মকরণ শক্তির মান 29,875 cm^{-1}.$[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ জটিল আয়নটির 10 Dq-এর মান 13,700 cm^{-1} এই আয়নটির কতগুলি অযুগ্মিত ইলেকট্রন আছে? জটিল আয়নটির CFSE-এর মান কত?

চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকগুলির বিভাজন বিন্যাস ঃ একটি চতুস্তলককে একটি ঘনকাকার জ্যামিতি হিসাবে দেখা যায়; ধাতব আয়নটি ঘনকের কেন্দ্রবিন্দুতে অবস্থিত এবং লিগ্যান্ডগুলি ঘনকের পরস্পর বিপরীত কৌণিক বিন্দুগুলিতে অবস্থান করে (চিত্র 6.19)।



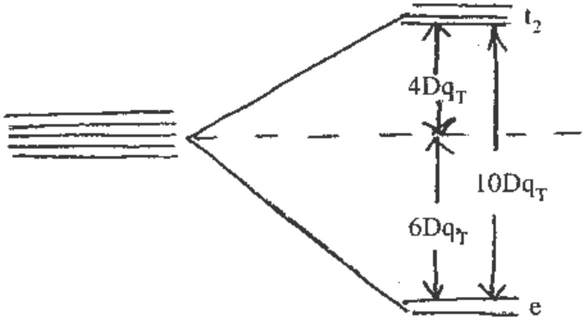
চিত্র 6.19 ঃ ঘনক ও চতুস্তলক জ্যামিতিক আকারের সম্পর্ক

একটি চতুস্তলক কেলাস ক্ষেত্রে লিগ্যান্ডগুলি ধাতব আয়নের দিকে অক্ষ বরাবর অগ্রসর না করে দুটি অক্ষের মধ্যবর্তী স্থান বরাবর অগ্রসর করে। সুতরাং দুটি অক্ষের মধ্যবর্তী স্থানে অবস্থানকারী d-কক্ষকগুলির সঙ্গে লিগ্যান্ডের ক্রিয়া অধিকতর হয়। ফলে ওই d-কক্ষকগুলি অর্থাৎ d_{xy}, d_{xz} এবং d_{yz} কক্ষকগুলি উচ্চশক্তি স্তরে উন্নীত হয়। এই সমশক্তিসম্পন্ন তিনটি কক্ষককে একত্রে t_2 শক্তি স্তর বলা হয়। চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে, প্রতিসাম্য বিন্দু না থাকার জন্য 'g' চিহ্ন বর্জন করা হয়। অপরদিকে 'ভরকেন্দ্রবিন্দু সূত্র' অনুযায়ী অপর দুটি d কক্ষক অর্থাৎ d_{x2-y2} ও d_{z2} কক্ষকদুটির শক্তি হ্রাস পায়। এই সমশক্তিসম্পন্ন দুটি d কক্ষক একত্রে e স্তর গঠন করে (চিত্র 6.20)।

সংজ্ঞা অনুসারে t_2 এবং e এই দুই স্তরের মধ্যে শক্তির পার্থক্যকে চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তি (Tetrahedral crystal field splitting energy) বলা হয়। একে 10 Dq_T দ্বারা প্রকাশ করা হয়। 'ভরকেন্দ্রবিন্দু সূত্র' অনুযায়ী গণনা করলে দেখা যাবে t_2 স্তরের প্রতিটি কক্ষক $4Dq_T$ শক্তি দ্বারা অস্থায়ী হয় এবং e স্তরের প্রতিটি কক্ষক $6Dq_T$ শক্তি দ্বারা স্থায়িত্ব অর্জন করে। চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তির মান অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তির মানের তুলনায় অনেক কম এবং এই দুটি বিভাজন শক্তির সম্পর্ক নিম্নরূপ ঃ

$$10Dq_T \simeq \frac{4}{9}\ 10Dq$$

যেহেতু 'P'-এর মান ধাতব আয়নের ওপর নির্ভরশীল, কেলাস ক্ষেত্রের ওপর নির্ভর করে না এবং যেহেতু $10Dq_T$-এর মান অনেক কম, চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে সকল লিগ্যান্ড এবং সকল ধাতব আয়নের ক্ষেত্রেই $10Dq_T$-এর মান P-এর মানের তুলনায় কম। সুতরাং সমস্ত চতুস্তলকীয় জটিল যৌগগুলি উচ্চ স্পিনযুক্ত হয়। চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে সমস্ত d আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস, অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা ও CFSE-এর মান সারণী 6.13-তে দেওয়া হয়েছে।



গ্যাসীয় মুক্ত ধাতব আয়ন　　　　　চতুস্তনকীয় কেলাস ক্ষেত্র

চিত্র 6.20 ঃ চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজন বিন্যাস

সারণী 6.13 ঃ চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে d^{1-10} আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস, অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা এবং CFSE-এর মান

আয়ন	ইলেকট্রন বিন্যাস	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	CFSE	আয়ন	ইলেকট্রন বিন্যাস	অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা	CFSE
d^1	e^1	1	$6Dq_T$	d^6	$e^3t_2^3$	4	$6Dq_T$
d^2	e^2	2	$12Dq_T$	d^7	$e^4t_2^3$	3	$12Dq_T$
d^3	$e^2t_2^1$	3	$8Dq_T$	d^8	$e^4t_2^4$	2	$8Dq_T$
d^4	$e^2t_2^2$	4	$4Dq_T$	d^9	$e^4t_2^5$	1	$4Dq_T$
d^5	$e^2t_2^3$	5	0	d^{10}	$e^4t_2^6$	0	0

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(XVII) d^3 আয়নের অষ্টতলকীয় এবং চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে CFSE-এর মানের পার্থক্য কত?

কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তির মান

কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তির মান (10 Dq) কেলাস ক্ষেত্র, ধাতব আয়ন এবং লিগ্যান্ড-এর প্রকৃতির ওপর নির্ভরশীল।

(ক) কেলাস ক্ষেত্র ঃ অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রের বিভাজন শক্তির মান, চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রের বিভাজন শক্তির মানের তুলনায় অনেক বেশী। এই দুটির বিভাজন শক্তির মধ্যে পারস্পরিকতার সম্পর্ক এইরূপ—$10Dq_T = \frac{4}{9}\ 10Dq$।

(খ) ধাতব আয়ন ঃ ধাতব আয়নের ধনাত্মক আধান বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হলে লিগ্যান্ডগুলি ধাতব আয়নের দ্বারা বেশী আকর্ষিত হয় এবং d কক্ষকগুলির বিভাজন ব্যাপকতর হয়। ফলে 10Dq-এর মান বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। আবার d কক্ষকের আকার বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হলেও লিগ্যান্ডগুলি d কক্ষকের সঙ্গে অনেক বেশী ক্রিয়া করে, ফলে 10Dq-এর মান বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। দেখা গেছে, 4d কক্ষকের কেলাস ক্ষেত্র বিভাজন শক্তির মান 3d কক্ষকের তুলনায় প্রায় শতকরা 50 ভাগ বেশী। আবার, 5d কক্ষকের ক্ষেত্রে এই শক্তির মান 3d কক্ষক অপেক্ষা প্রায় শতকরা 75 থেকে 80 ভাগ বেশী।

(গ) লিগ্যান্ড ঃ 10 Dq-এর মান লিগ্যান্ড-এর প্রকৃতির ওপর খুব বেশী নির্ভরশীল। π-গ্রহীতা লিগ্যান্ডগুলির 10Dq এর মান খুব বেশী, π-দাতা লিগ্যান্ডগুলির 10Dq-এর মান কম। আবার লিগ্যান্ডের দাতা পরমাণুটির অপরাধর্মিতা যত বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়, তত Dq-এর মানের হ্রাস ঘটে। বিভিন্ন উচ্চ স্পিন অষ্টতলকীয় জটিল যৌগের ইলেকট্রনীয় বর্ণালী বিশ্লেষণের সাহায্যে 10Dq-এর মানের ক্রমান্বয়ে বৃদ্ধি অনুসারে লিগ্যান্ডগুলিকে একটি শ্রেণিতে সজ্জিত করা হয়েছে। এই শ্রেণিটি স্পেকট্রোকেমিক্যাল শ্রেণি (spetro-chemical series) নামে অভিহিত। এই শ্রেণিটি নিম্নরূপ—

$I^- < Br^- < S^{-2} < S^*CN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < Ox^{-2} < H_2O < N^*CS^- < NH_3 < en < dipy < ophen < NO_2^- < PR_3 < CN^- < CO$ [* দাতা পরমাণুটিকে চিহ্নিত করে। dipy = ডাইপিরিডিন, ophen = 1, 10 ফেনানথ্রোলিন, en = ইথিলিন ডাইঅ্যামিন]—এই শ্রেণিটিতে লিগ্যান্ডের আপেক্ষিক অবস্থান পর্যবেক্ষণ করে লিগ্যান্ডগুলির শক্তি বিবেচনা করা হয়।

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(XVIII) '$[CrCl_6]^{-3}$, $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$, $[Cr(CN)_6]^{-3}$ —এই ক্রমে 10Dq-এর মান বৃদ্ধি পায়'— **ঘটনাটির যথার্থ কারণ কি?**

টেট্রাগোনাল বা জন-টেলার বিচ্যুতি (Tetragonal or John—Teller distortion) ঃ Cu^{+2} আয়নের অধিকাংশ অষ্টতলকীয় জটিল যৌগের ক্ষেত্রে টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। এই বিচ্যুতি দু-প্রকারের—

(ক) Z-অক্ষ বরাবর দুটি ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ড-এর বন্ধন দৈর্ঘ্য XY তলে অবস্থিত অবশিষ্ট চারটি বন্ধন দৈর্ঘ্যের তুলনায় বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। এই বিচ্যুতির ফলে দীর্ঘায়ত (elongated) অষ্টতলকীয় জ্যামিতিক আকারের সৃষ্টি হয়।

(খ) Z-অক্ষ বরাবর দুটি ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ড-এর বন্ধন দৈর্ঘ্য XY তলে অবস্থিত অবশিষ্ট চারটি বন্ধন দৈর্ঘ্যের তুলনায় হ্রাসপ্রাপ্ত হয়। ফলে জটিল যৌগটির জ্যামিতিক আকৃতি হয় সংকুচিত (compressed) অষ্টতলক।

জন-টেলারের প্রতিপাদ্য অনুযায়ী অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে যে সমস্ত d আয়নগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস t_{2g} অথবা e_g স্তর অপ্রতিসমভাবে ইলেকট্রন দ্বারা সজ্জিত হয় সেই সমস্ত d আয়নের জটিল যৌগগুলিতেই টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি দেখা যায়। সুতরাং অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে ${t_{2g}}^1$, ${t_{2g}}^2$, ${t_{2g}}^4$, ${t_{2g}}^5$ অথবা ${e_g}^1$, $e^3{}_g$ ইলেকট্রনীয় বিন্যাসবিশিষ্ট d আয়নগুলির ক্ষেত্রে টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি পরিলক্ষিত হয়।

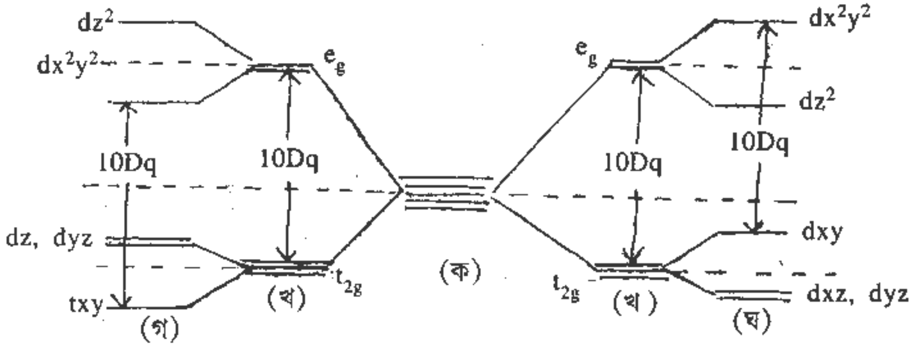
টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি আবার সবল বা দুর্বল প্রকৃতির হতে পারে। t_{2g} স্তর অপ্রতিসমভাবে সজ্জিত হলে দুর্বল এবং e_g স্তর অপ্রতিসমভাবে সজ্জিত হলে সবল প্রকৃতির বিচ্যুতি দেখা যায়। সারণী 6.14-তে অষ্টতলকীয় ক্ষেত্রে বিভিন্ন d আয়নের টেট্রাগোনাল বিচ্যুতির সম্ভাবনা দেখানো হয়েছে।

সারণী 6.14 ঃ বিভিন্ন d আয়নের টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি (অষ্টতলকীয় ক্ষেত্রে)

আয়ন	ইলেকট্রন বিন্যাস	প্রতিসম/অপ্রতিসম	বিচ্যুতির প্রকৃতি
d^1	${t_{2g}}^1$	অপ্রতিসম	দুর্বল
d^2	${t_{2g}}^2$	অপ্রতিসম	দুর্বল
d^3	${t_{2g}}^3$	প্রতিসম	বিচ্যুতি নয়
d^4 (উচ্চ স্পিন)	${t_{2g}}^3eg^1$	অপ্রতিসম	সবল
d^4 (নিম্ন স্পিন)	${t_{2g}}^4$	অপ্রতিসম	দুর্বল
d^5 (উচ্চ স্পিন)	${t_{2g}}^3{e_g}^2$	প্রতিসম	বিচ্যুতি নয়
d^5 (নিম্ন স্পিন)	t_{2g5}	অপ্রতিসম	দুর্বল
d^6 (উচ্চ স্পিন)	${t_{2g}}^4eg^2$	অপ্রতিসম	দুর্বল
d6 (নিম্ন স্পিন)	${t_{2g}}^6$	প্রতিসম	বিচ্যুতি নয়
d^7 (উচ্চ স্পিন)	${t_{2g}}^5eg^2$	অপ্রতিসম	দুর্বল
d^7 (নিম্ন স্পিন)	${t_{2g}}^6eg^1$	অপ্রতিসম	সবল
d^8	${t_{2g}}^6eg^2$	প্রতিসম	বিচ্যুতি নয়
d^9	${t_{2g}}^6eg^3$	অপ্রতিসম	সবল
d^{10}	${t_{2g}}^6eg^4$	প্রতিসম	বিচ্যুতি নয়

দীর্ঘায়ত অষ্টতলকীয় জ্যামিতিক আকৃতির ক্ষেত্রে z-অক্ষ বরাবর এগিয়ে আসা লিগ্যান্ড দুটি ধাতব আয়নের সঙ্গে কম ক্রিয়া করে। ফলে t_{2g} এবং e_g স্তর দুটির পুনর্বিভাজন ঘটে। e_g স্তরের ক্ষেত্র d_{z2} কক্ষকের শক্তি হ্রাসপ্রাপ্ত হয় আর 'ভরকেন্দ্রবিন্দু সূত্র' অনুযায়ী d_{x2-y2} কক্ষকের শক্তি বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। অনুরূপভাবে t_{2g} স্তর বিভাজিত হয়ে উচ্চ-শক্তির d_{xy} এবং নিম্নশক্তির d_{xz}, d_{yz} কক্ষকদ্বয় সৃষ্টি করে। সংকুচিত অষ্টতলকীয় জ্যামিতিক আকৃতির ক্ষেত্রে t_{eg} এবং eg স্তরের পুনর্বিভাজন দীর্ঘায়ত ক্ষেত্রের ঠিক

বিপরীত প্রকৃতির হয় (চিত্র 6.21)। এই দুই প্রকার বিচ্যুতির ক্ষেত্রেই d-কক্ষকের বিভাজন বিন্যাসে d_{xy} এবং d_{x2-y2} কক্ষক দুটির মধ্যে শক্তির পার্থক্যের মান 10Dq-এর মানের সঙ্গে সমান হয়।

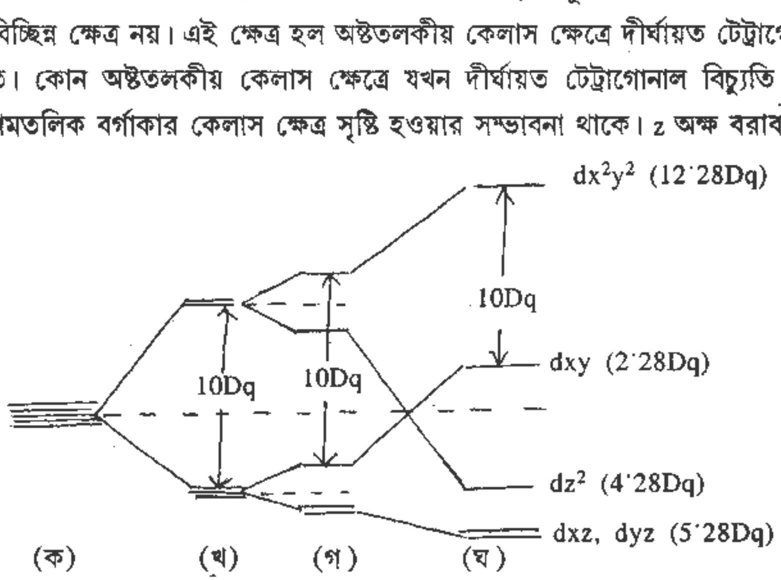


চিত্র 6.21 ঃ টেট্রাগনাল ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজন বিন্যাস

(ক) = মুক্ত গ্যাসীয় ধাতব আয়ন, (খ) = অষ্টতলকীয় ক্ষেত্র, (গ) = সংকুচিত টেট্রাগনাল বিচ্যুতি (ঘ) = দীর্ঘায়ত টেট্রাগনাল বিচ্যুতি।

চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রেও জন-টেলার বিচ্যুতি দেখা যায় t_2 শক্তি স্তর অপ্রতিসমভাবে সজ্জিত হলে। সুতরাং d^3, d^4, d^8 ও d^9 আয়নের চতুস্তলকীয় জটিল যৌগে বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়।

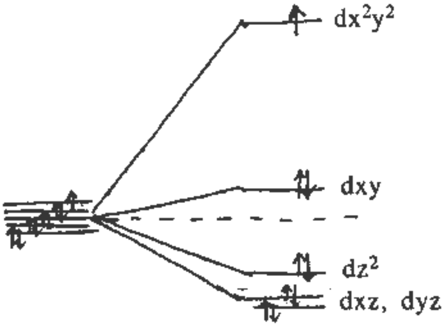
সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্র ঃ কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্ব অনুযায়ী সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্র কোনো বিচ্ছিন্ন ক্ষেত্র নয়। এই ক্ষেত্র হল অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে দীর্ঘায়ত টেট্রাগোনাল বিচ্যুতির চূড়ান্ত পরিণতি। কোন অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে যখন দীর্ঘায়ত টেট্রাগোনাল বিচ্যুতি সবল প্রকৃতির হয়। তখনই সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্র সৃষ্টি হওয়ার সম্ভাবনা থাকে। z অক্ষ বরাবর ধাতব আয়ন



চিত্র 6.27 ঃ সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকের বিভাজন বিন্যাস

ক = মুক্ত গ্যাসীয় ধাতব আয়ন, খ = অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্র, গ = টেট্রাগনাল ক্ষেত্র (দীর্ঘায়িত), ঘ = সামতলিক বর্গাকার ক্ষেত্র

ও লিগ্যান্ডের মধ্যে বন্ধন দুটি দীর্ঘায়ত হতে হলে যখন লিগ্যান্ডদুটি ধাতব আয়নের নিয়ন্ত্রণের বাইরে চলে যায় তখনই সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে সৃষ্টি হয়। এই ক্ষেত্রের d কক্ষকের বিভাজন বিন্যাস চিত্র 6.22-তে দেখান হয়েছে। সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে d_{z^2}, d_{x^2} ও d_{y^2} কক্ষকগুলি আরও বেশী স্থায়ী হয় এবং d_{z^2} কক্ষকের শক্তিস্তর d_{xy} কক্ষকের শক্তিস্তরের নীচে অবস্থান করে। এই ক্ষেত্রের প্রতিটি কক্ষকের শক্তি গণনা করে নির্ণয় করা, হয়েছে এবং এর মানের সাহায্যে সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগের CFSE-এর মান নির্ণয় করা সম্ভব। সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে d কক্ষকগুলির বিভাজনের পরেও $d_{x^2-y^2}$ এবং d_{xy} কক্ষকদুটির মধ্যে শক্তির পার্থক্য 10Dq-এর মানের সঙ্গে সমান থাকে। উদাহরণস্বরূপ,



মুক্ত গ্যাসীয় d আয়ন — সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্র

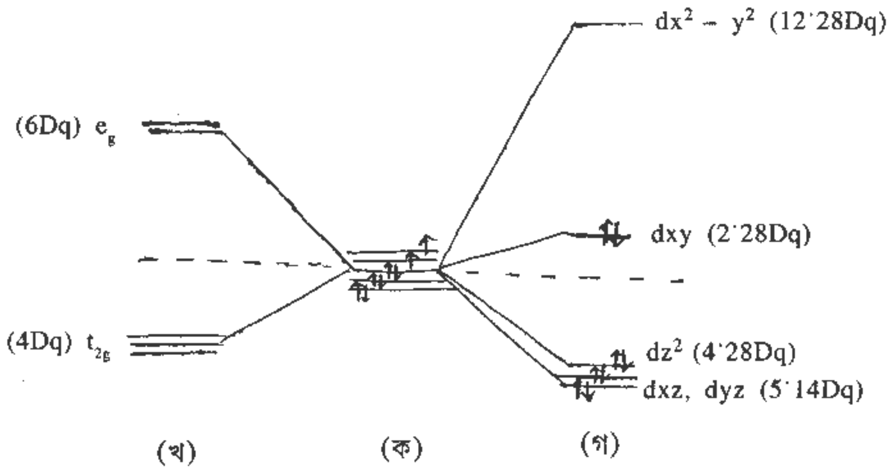
চিত্র 6.23 ঃ সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে d^9 আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস

d^9 আয়নের সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগের CFSE-এর মান গণনা করা হয়েছে (চিত্র 6.23) সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে d^9 আয়নের CFSE'-র মান—

$$CFSE = (4 \times 5 \cdot 14 + 2 \times 4 \cdot 28 - 2 \times 2 \cdot 28 - 12 \cdot 28)Dq = 12 \cdot 28Dq$$

d^9 আয়নের সামতলিক বর্গাগার জটিল যৌগগুলি একটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য পরাচুম্বকীয়। সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে যে কোন d আয়নের CFSE-এর মান ওই আয়নটির অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রের CFSE-এর মান অপেক্ষা বেশী থাকে। অপরদিকে অষ্টতলকীয় জটিল যৌগ দুটি অধিক বন্ধন শক্তির জন্য স্থায়িত্ব অর্জন করে। যদি বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্র এবং অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রের CFSE-এর মানের পার্থক্য বেশী হয় এবং এই পার্থক্য যদি দুটি ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ড-এর মধ্যে বন্ধন শক্তির মানকে অতিক্রম করে, তবেই সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ সৃষ্টি সম্ভব।

বিভিন্ন d আয়নের CFSE-এর মান নির্ণয় করে দেখা যায় d^7, d^8, d^9 আয়নগুলি সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ গঠন করতে পারে। উদাহরণস্বরূপ, d^8 আয়নের সামতলিক বর্গাকার ও অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রের CFSE-এর মান নির্ণয় করা হয়েছে (চিত্র 6.24)।



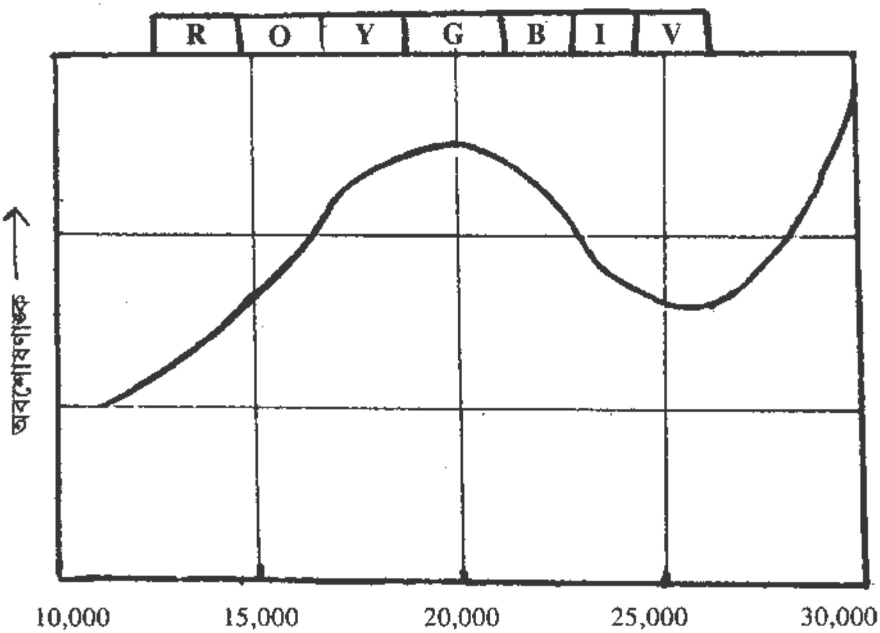
চিত্র 6.24 : d^8 আয়নের অষ্টতলকীয় ও সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্রে ইলেকট্রন বিন্যাস (ক) = মুক্ত ধাতব আয়ন, (খ) = অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্র, (গ) = সামতলিক বর্গাকার কেলাস ক্ষেত্র

সামতলিক বর্গাকার ও অষ্টতলকীয় ক্ষেত্রে d^8 আয়নের CFSE'-র মান যথাক্রমে 24·56Dq – P এবং 12Dq। এই দুটি মানের পার্থক্য দুটি বন্ধন শক্তির মানকে অতিক্রম করতে পারলেই d^8 আয়ন সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ গঠন করবে। প্রথম সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে কেবলমাত্র শক্তিশালী লিগ্যান্ডের উপস্থিতিতেই সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ সম্ভব যেমন,—$[Cu(CN)_4]^{-2}$, $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$, $[Ni(CN)_4]^{-2}$ ইত্যাদি। দ্বিতীয় ও তৃতীয় শ্রেণীর সন্ধিগত মৌলগুলি কিন্তু দুর্বল লিগ্যান্ডের উপস্থিতিতেও সামতলিক বর্গাকার জটিল যৌগ গঠন করে। যেমন—$[PtCl_4]^{-2}$, $[PdBr_4]^{-2}$ ইত্যাদি।

ইলেকট্রনীয় বর্ণালীর ব্যাখ্যা : কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্বের সাহায্যে বিভিন্ন জটিল যৌগের ইলেকট্রনীয় বা অবশোষণ বর্ণালী ব্যাখ্যা করা যায়।

অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে বিভিন্ন আয়নের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস লক্ষ্য করলে দেখা যাবে যে d^{1-9} আয়নগুলির 1g কক্ষক অসম্পূর্ণভাবে ভর্তি আছে। সুতরাং জটিল যৌগগুলি যদি সঠিক পরিমাণ শক্তি অবশোষণ করে তবে ইলেকট্রন উদ্দীপিত হয়ে t_{2g} কক্ষক থেকে eg কক্ষকে স্থানান্তরিত হবে। এই উদ্দীপন শক্তি 10Dq-এর মানের ওপর নির্ভরশীল এবং সাধারণতঃ এই শক্তি দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক অঞ্চলের মধ্যেই পড়ে। চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে অনুরূপ ঘটনা ঘটে এবং ইলেকট্রন উদ্দীপিত হয়ে e-কক্ষক থেকে t_2 কক্ষকে উন্নীত হয়। অবশোষিত শক্তির মান দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক অঞ্চলের মধ্যে পড়ার ফলে জটিল যৌগগুলি বিভিন্ন বর্ণ ধারণ করে। জটিল যৌগের দ্রবনে বিভিন্ন তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের আলোক রশ্মি প্রেরণ করা হয় এবং প্রতিক্ষেত্রে দ্রবণটির অবশোষণাঙ্ক (absorbance) যন্ত্রের সাহায্যে পরিমাপ করা হয়। বিচ্ছুরিত বা উত্তীর্ণ আলোকশক্তির তীব্রতা ও আপতিত আলোকরশ্মির তীব্রতার অনুপাতকেই অবশোষণাঙ্ক বলে। আলোকরশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্য বা তরঙ্গসংখ্যার সঙ্গে কিভাবে দ্রবণের অবশোষণাঙ্ক পরিবর্তিত হয় তা লেখচিত্রের মাধ্যমে প্রকাশ করলে জটিল যৌগটির অবশোষণ বা ইলেকট্রনীয় বর্ণালী

পাওয়া যায়। এই বর্ণালীতে এক বা একাধিক অবশোষণ শীর্ষ (band) দেখা যেতে পারে। অবশোষণ শীর্ষের সংখ্যা ওই যৌগটির উদ্দীপিত স্তরের সংখ্যার ওপর নির্ভর করে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ এই জটিল আয়নটির ভূমি স্তরে ইলেকট্রনীয় বিন্যাস $t_{2g}{}^1 e_g{}^0$। এই জটিল আয়নটির দ্রবণের মধ্যে আলোক রশ্মি প্রেরণ করা হলে আলোক শক্তি অবশোষিত হবে এবং সঠিক আলোকশক্তি অবশোষিত হয়ে ইলেকট্রনটি t_{2g} স্তর থেকে e_g স্তরে উন্নীত হবে। অর্থাৎ এই জটিল আয়নটির একটি উদ্দীপ্ত স্তর ($t_{2g}{}^0{}_{lg}{}^1$) বর্তমান। সুতরাং এই জটিল আয়নটির অবশোষণ বর্ণালীতে (চিত্র 6.25) একটি অবশোষণ শীর্ষ পরিলক্ষিত হয় 492 nm তরঙ্গ দৈর্ঘ্যে (অথবা 20,300 cm^{-1} তরঙ্গ সংখ্যায়)। অবশোষণ ঘটে হলুদাভ সবুজ অঞ্চলে। ফলে, জটিল আয়নটি বেগুনী বর্ণ ধারণ করে। যে তরঙ্গ সংখ্যায় অবশোষণ শীর্ষ দেখা যায়, সেই তরঙ্গ সংখ্যাবিশিষ্ট আলোক রশ্মির শক্তির মান হবে জটিল আয়নটির 10Dq মানের সঙ্গে সমান, অর্থাৎ, $10Dq = Nhcz_0^-$ প্রয়োজনীয় মানগুলি বসান হলে 10Dq-এর মান হয় 242·76 kJ mol^{-1} এবং জটিল আয়নটির CFSE(4Dq) হবে 97·1 kJ mol^{-1}।



চিত্র 6.25 ঃ $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ আয়নের 0·1 মোলার জলীয় দ্রবনের অবশোষণ বর্ণালী

কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্ব অনুযায়ী জটিল যৌগে লিগ্যান্ডগুলি ধাতব আয়নের সঙ্গে আয়নীয় বন্ধনের দ্বারা আবদ্ধ হয়ে আছে। এই আয়নীয় মডেলের সাহায্যেই জটিল যৌগের বিভিন্ন জ্যামিতিক গঠন, চৌম্বকীয় ধর্ম, স্থায়িত্ব ও ইলেকট্রনীয় বর্ণালীর ব্যাখ্যা করা সম্ভব হয়েছে। পরবর্তীকালে বিভিন্ন তথ্যের মাধ্যমে জানা গেছে যে জটিল যৌগে লিগ্যান্ডগুলি ধাতব আয়নের সঙ্গে সমযোজী বন্ধনের দ্বারা আবদ্ধ থাকতে পারে। বাস্তবিকই ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডগুলির মধ্যে বন্ধনের প্রকৃতি সমযোজ্যতা ও তড়িৎযোজ্যতার

মিশ্রণ। এই ধারণাকে স্বীকার করে নিয়ে জটিল যৌগে ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডের মধ্যে বন্ধন ব্যাখ্যা করতে আণব কক্ষক তত্ত্ব (Molecular orbital theory) এবং লিগ্যান্ড ক্ষেত্র তত্ত্ব (Ligaud field theory) প্রকাশ করা হয়েছে। এই তত্ত্বগুলির মাধ্যমে বস্তুতঃ জটিল যৌগ সংক্রান্ত নানান তথ্য সঠিকভাবে বিশ্লেষণ করা সম্ভবপর হয়েছে। এই স্বল্প পরিসরে এই দুটি তত্ত্বের আলোচনা করা সম্ভব হয়নি।

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নমালা ঃ

(XIX) K_3COF_6 পরাচুম্বকীয়, কিন্তু K_2NiF_6 তিরশ্চুম্বকীয়—কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্বের সাহায্যে ব্যাখ্যা করুন।

6.9 জটিল যৌগের উপযোগিতা

বিভিন্ন জটিল যৌগ বিশ্লেষণী রসায়নে, শিল্পে এবং জীবন রসায়নে ব্যবহৃত হয়ে আসছে। স্বল্প পরিসরে এই সম্পর্কে আলোচনা করা সম্ভব নয়। আমরা সামান্য কয়েকটি দৃষ্টান্ত তুলে ধরছি।

(ক) বিশ্লেষণী রসায়নে ঃ বিভিন্ন ধাতব আয়নের পরিমাণগত (quantitative) বিশ্লেষণে জটিল যৌগের ব্যবহার সুপরিচিত।

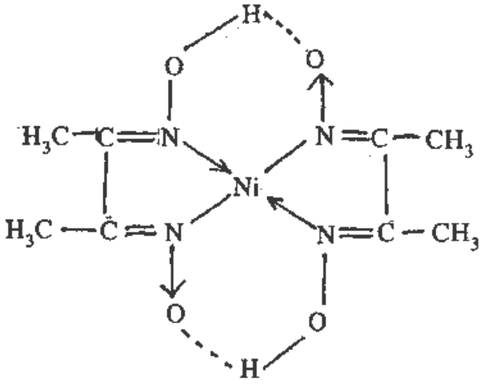
ইথিলিন ডাইঅ্যামিন টেট্রাঅ্যাসেটিক অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণের সাহায্যে Ca^{+2}, Mg^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Pb^{+2}, Bi^{+3} ইত্যাদি অনেক ধাতব আয়নের আয়তনিক পদ্ধতিতে পরিমাণগত বিশ্লেষণ করা হয়। এই পদ্ধতিতে জলের খরতাও নিরূপণ করা হয়ে থাকে।

তৌলিক (gravimetric) বিশ্লেষণী পদ্ধতিতেও বিভিন্ন জটিল যৌগ ব্যবহৃত হয়। Ni(II) আয়নে ক্ষারীয় মাধ্যমে ডাইমিথাইল গ্লাইঅক্সিম দিলে লালচে গোলাপি রঙের জটিল যৌগ অধঃক্ষিপ্ত হয় (চিত্র 6.26)। এই অধঃক্ষেপ ছেঁকে, শুকিয়ে, ওজন করে নিকেলের পরিমাণগত বিশ্লেষণ সম্ভব। অনুরূপভাবে, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mg^{+2} আয়নগুলিরেক অক্সিনেট যৌগে (চিত্র 6.27) পরিণত করে ধাতুগুলির পরিমাণগত বিশ্লেষণ সম্ভব। কুইনালডিক অ্যাসিড Cu(II)-এর পরিমাণগত বিশ্লেষণে (চিত্র 6.28) ব্যবহৃত হয়। সন্ধিগত মৌলের জটিল যৌগগুলি প্রায়শই গাঢ় বর্ণের হয়। কোন জটিল যৌগের দ্রবণের অবশোষণাঙ্ক (A) পরিমাপ করে ল্যাম্বার্ট বীয়ারের সুত্রের সাহায্যে দ্রবণে ধাতুর পরিমাণ জানা যায়। প্রয়োজনীয় সমীকরণটি হ'ল—

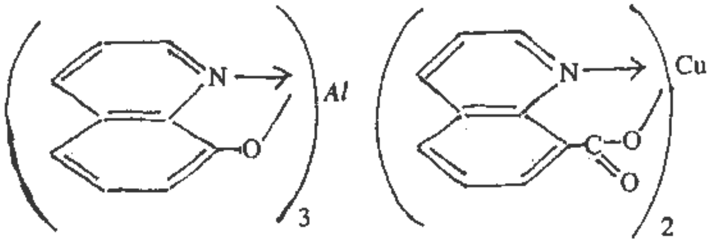
$A = \varepsilon.c.l$ [ε = মোলার অবশোষণ গুণাঙ্ক
c = দ্রবণের গাঢ়ত্ব
l = পাত্রের দৈর্ঘ্য]

এই পদ্ধতিকে বর্ণমিতি (Colorimetry) বলা হয় এবং এই পদ্ধতির সাহায্যে বিভিন্ন ফল, খাদ্যবস্তু, চামড়া ও জৈবিক প্রক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী বস্তুসমূহে উপস্থিত স্বল্প পরিমাণ আয়রন পরিমাপ করা হয়। এক্ষেত্রে লিগ্যান্ড হিসাবে 1, 10 অর্থোফেনানথ্রোলিন বা 2, 2 ডাইপিরিডিন ব্যবহৃত হয়। গুণগত (qualitative) বিশ্লেষণেও জটিল যৌগের ব্যবহার প্রচলিত। Cu^{+2}-কে ঘন নীল $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ আয়নে,

CO^{+2}-কে ঘন নীল $[CO(SCN)_4]^{-2}$ আয়নে, Fe^{+3}-কে ঘন নীল প্রুশিয়ান নীলে বা রক্তবর্ণের থায়োসায়ানেট জটিল যৌগে পরিণত করে ওই আয়নগুলির উপস্থিতি জানা যায়।



চিত্র 6.26 ঃ Ni(II)-ডাইমিথাইল গ্লাই-অক্সিমেট জটিল যৌগ বিস্ (ডাইমিথাইলগ্লাই অক্সিমেটো) নিকেল (II)



চিত্র 6.27 ঃ ট্রিস্ (অক্সিনেটো) অ্যালুমিনিয়াম (III) চিত্র 6.28 ঃ বিস্ (কুইনালডিনেটো) কপার (II)

(খ) শিল্পে ঃ ধাতুনির্মিত পাত্রে তড়িৎলেপনের সাহায্যে বিশেষ বিশেষ ধাতুর প্রলেপ দেওয়া হয়। এইসব ধাতুর সাধারণ লবণের দ্রবণ ব্যবহার করলে ক্যাথোডে দ্রুত ধাতু জমা হয়, ফলে ধাতুনির্মিত পাত্রে ধাতুর প্রলেপ মসৃণ ও দৃঢ় হয় না। ধাতুর সাধারণ লবণ ব্যবহার না করে কোন জটিল যৌগ ব্যবহার করলে নিয়োজন কম হওয়ার ফলে ক্যাথোডে ধীরে ধীরে মসৃণ ও দৃঢ় প্রলেপের সৃষ্টি হয়। নিচে কয়েকটি ধাতুর জন্য কি ধরনের লিগ্যান্ড ব্যবহার করা হয় তা উল্লেখ করা হল ঃ

ধাতু	লিগ্যান্ড
Cu(II)	CN^-
Ag(I)	CN^-, থায়োইউরিয়া
Cd(II)	CN^-
Au(III)	CN^-

বিভিন্ন ধাতুনিষ্কাশনে ও ধাতু শুদ্ধিকরণে (যেমন—Ni, Au, Ag, Pt, Pd ইত্যাদি) জটিল যৌগ প্রস্তুতির সাহায্য নেওয়া হয়।

(গ) **জীবন রসায়নে ঃ** জৈবিক প্রক্রিয়ায় বিভিন্ন ধাতব আয়ন গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে। ওই ধাতব আয়নগুলি জটিল যৌগ সৃষ্টি করার মাধ্যমেই বিভিন্ন জৈবিক বিক্রিয়া সম্পন্ন করে। এই জটিল যৌগগুলি অক্সিজেন বাহক, ইলেকট্রন স্থানান্তর বিক্রিয়ার মাধ্যম, অনুঘটক বা ঔষধ হিসাবে কাজ করে। উদাহরণস্বরূপ আমরা হেমোগ্লোবিন, ভিটামিন B_{12}, বহু প্রোটিন ও উৎসেচকের (enzyme) উল্লেখ করতে পারি, যারা ধাতুগঠিত জটিল যৌগ।

6.10 সারসংক্ষেপ

এই এককে অজৈব রসায়নের সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ বিভাগ—সবর্গীয় রসায়ন সম্পর্কে একটি সংক্ষিপ্ত আলোচনা করা হয়েছে। এই আলোচনায় অবশ্যই প্রথম শ্রেণির সন্ধিগত মৌলগুলির জটিল বা সবর্গীয় যৌগের ওপরই বেশী গুরুত্ব দেওয়া হয়েছে। এই এককের প্রথমেই আমরা জটিল যৌগ সংক্রান্ত কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞার সঙ্গে পরিচিত হয়েছি; লিগ্যান্ডগুলিকে কিভাবে বিভিন্ন শ্রেণিতে ভাগ করা হয়েছে তাও আমরা জেনেছি। জটিল যৌগের IUPAC পদ্ধতিতে নামকরণ শেখার পর দ্রবণে জটিল যৌগের উপস্থিতি নিরূপণ করা যায় এবং যৌগগুলির স্থায়িত্ব কিভাবে প্রকাশ করা হয় তাও আমরা শিখেছি। জটিল যৌগের একটি গুরুত্বপূর্ণ বিভাগ—হ'ল সমাবয়বতা। এই বিভাগ নিয়ে বিশদভাবে আলোচনা করা হয়েছে।

জটিল যৌগে ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ডের মধ্যে বন্ধন শৈলী ব্যাখ্যা করতে আমরা তিনটি মতবাদ আলোচনা করেছি। কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্বের সাহায্যে জটিল যৌগের জ্যামিতিক আকৃতি, চৌম্বকধর্ম এবং অবশোষণ বর্ণালী ব্যাখ্যা করা হয়েছে এই এককে।

পরিশেষে, এই এককে বিভিন্ন ক্ষেত্রে জটিল যৌগের উপযোগিতার একটি সংক্ষিপ্ত বিবরণ দেওয়া হয়েছে।

6.11 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

1. নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলির IUPAC পদ্ধতি অনুসারে নামকরণ করুন—

   (ক) $K[CuF_4]$, (খ) $[OsCl_5N]^{-2}$, (গ) $Ni(CO)_4$, (ঘ) $[(NH_3)_5CO–NH_2–CO(NH_3)_4(H_2O)]^{+4}$

2. নিম্নলিখিত জটিল যৌগগুলির সংকেত দিন—

   (ক) ডাইবেনজিন ক্রোমিয়াম (0), (খ) ডাইঅ্যামিন ডাইকার্বনেটোকোবালটেট (III) আয়ন, (গ) ডাইক্লোরোবিস্ (ইথিলিন ডাই-অ্যামিন) রোডিয়াম (III) আয়ন, (ঘ) μ-হাইড্রোক্লোবিস্ পেন্টাঅ্যামিন ক্রোমিয়াম (III) ব্রোমাইড।

3. যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্বের সাহায্যে এই জটিল যৌগ/আয়নগুলির গঠন ব্যাখ্যা করুন—$[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$, $[Ni(CN)_4]^{-2}$, $[COF]^{-3}$

4. $[CO(en)_3]^{+3}$ এবং $[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)(NO_2)]^+$ —এই জটিল আয়নদুটির সমাবয়বগুলি অংকন করুন।

5. নিম্নলিখিত জটিল আয়নগুলির d কক্ষক বিভাজন কেলাস ক্ষেত্র তত্ত্ব অনুযায়ী অংকন করে বোঝান—$[CO(CN)_6]^{-3}$, $[PtCl_4]^{-2}$

6. $K_3[Mn(CN)_6]$-এর একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামকের মান কত হবে?

7. $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ সবুজ $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ বর্ণহীন ব্যাখ্যা করুন।

8. TiF_6^{-3} আয়নটির অবশোষণ বর্ণালীতে 19000 cm^{-1}-এ একটি অবশোষণ শীর্ষ আছে। এই আয়নটির বর্ণ কি হবে? এই আয়নটির 10Dq-এর মান কত হবে?

6.12 উত্তরমালা

স্বমূল্যায়ন ভিত্তিক প্রশ্নের উত্তর

(i) III এবং 6; II এবং 4; III এবং 6; III এবং 6; IV এবং 6.

(ii) $[CO(NH_3)_6](NO_2)_3$, $[CO(NH_3)_5(NO_2)](NO_2)_2$, $[CO(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_2$, $[CO(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $K[CO(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $K_2[CO(NH_3)(NO_2)_5]$ এবং $K_3[CO(NO_2)_6]$

(iii) ইথিলিন ডাইঅ্যামিন, অক্সালেট অ্যানায়ন, গ্লাইসিনেট অ্যানায়ন এবং অ্যাসিটাইল অ্যাসিটোন।

(iv) F^- আয়নটির চার জোড়া ইলেকট্রন-জোড় আছে। এই লিগ্যান্ডটি দুভাবে কাজ করতে পারে (ক) লিগ্যান্ডটি একটি ইলেকট্রন-জোড় দান করে ধাতব আয়নের সঙ্গে σ বন্ধন সৃষ্টি করে; অপর ইলেকট্রন-জোড়গুলি ধাতব আয়নের π কক্ষকে দান করে π-বন্ধন সৃষ্টি করে। সুতরাং F^- π দাতা লিগ্যান্ড হিসাবে কাজ করতে পারে। (খ) F^- আয়ন একটি ইলেকট্রন জোড় একটি ধাতব আয়নের শূন্য কক্ষকে দান করে এবং অপর একটি ইলেকট্রন-জোড় অপর একটি ধাতব আয়নকে দান করে। অর্থাৎ, F^- দুটি ধাতব আয়নের মধ্যে সেতু সৃষ্টি করে। সুতরাং F^- সেতুবন্ধনকারী লিগ্যান্ড হিসাবেও কাজ করতে পারে।

(v) টেট্রাঅ্যামিনকপার (II) ক্লোরাইড
পটাসিয়াম টেট্রাক্লোরোপ্ল্যাটিনেট (II)
পেন্টাঅ্যাকুয়াক্লোরোক্রোমিয়াম (III) ক্লোরাইড
পটাসিয়াম হেক্সাসায়ানো ফেরেট (III)
সোডিয়াম হেক্সানাইট্রাইটো–N–কোবাল্টেট (III)
ট্রাইঅ্যামিনট্রাইনাইট্রাইটো–N–ক্রোমিয়াম (III)

টেট্রাপিরিডিনপ্ল্যাটিনাম (II) টেট্রাক্লোরোপ্ল্যাটিনেট (II)

পটাসিয়াম ডাই-অ্যামিন টেট্রাথায়োসায়ানেটো–S–ক্রোমেট (III)

μ-ডাইঅ্যামিডোবিস্ [বিস্ (টেট্রাঅ্যামিন কোবাল্ট (III)] ক্লোরাইড

টেট্রাঅ্যামিন অ্যাকোয়াক্লোরো কোবাল্ট (III) ব্রোমাইড

(vi) $K_2[CO(CN)_5(NO)]$

$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCM)_4]$

$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$

$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$

$[(H_2O)_4 Fe \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} Fe(H_2O_4)] (SO_4)_2$

(vii) (ক) $[CO(en)_2(C_2O_4)][Cr(C_2O_4)_2(en)]$

$[Cr(en)_3][Co(C_2O_4)_3]$

$[Cr(en)_2(C_2O_4)][Co(C_2O_4)_2(en)]$

(খ) $[CO(NH_3)_5(NO_2)][Co(NO_2)_5(NH_3)]$

$[CO(NH_3)_4(NO_2)_2][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$

(viii) $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$—এই জটিল যৌগটির জলীয় দ্রবণে $BaCl_2$ দ্রবন যুক্ত করলে $BaSO_4$ এর সাদা অধঃক্ষেপ পড়ে। অধঃক্ষেপটি অ্যাসিডে অদ্রাব্য।

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$—এই জটিল যৌগটির জলীয় দ্রবণে $AgNO_3$ দ্রবন যুক্ত করলে AgBr-এর হালকা হলুদ বর্ণের অধঃক্ষেপ পড়ে। অধঃক্ষেপটি গাঢ় NH_3 দ্রবণে দ্রবীভূত হয়।

(ix) (ক) $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{+2}$ জটিল আয়নটির দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব আছে—Cis এবং trans; trans—সমাবয়বটি আলোক নিষ্ক্রিয়। কিন্তু Cis—সমাবয়বটি আলোক সক্রিয় এবং এই জটিল আয়নটির দুটি আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব আছে।

(খ) $[Pt(NH_3)(NO_2)BrCl]^-$ —এই সামতলিক বর্গাকার জটিল আয়নটির তিনটি জ্যামিতিক সমাবয়ব আছে।

(x) $[Pt(gly)_2]$—এই জটিল যৌগটির দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব আছে—Cis এবং trans; trans—সমাবরবটি'র দ্বিমেরু ভ্রামক নেই; কিন্তু সমাবয়বটির দ্বিমেরু ভ্রামক আছে।

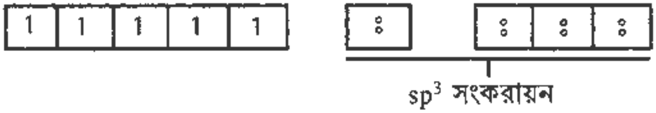
(xi) $[Cu(CN)_4]^-$ —এই জটিল আয়নটির সার্বিক সুস্থিতি ধ্রুবকের মান খুব বেশী। তাই জলীয় দ্রবণে এই আয়নটি খুব কম মাত্রায় বিয়োজিত হয় এবং দ্রবণে Cu^{+1} আয়নের গাঢ়ত্ব খুব কম। অপরদিকে $[Cd(CN)_4]^{-2}$ —আয়নটির সার্বিক সুস্থিতি ধ্রুবকের মান কম। ফলে, এই জটিল আয়নটি জলীয় দ্রবণে বেশী মাত্রায় বিয়োজিত হয় এবং জলীয় দ্রবণে Cd^{+2} আয়নের গাঢ়ত্ব বেশী থাকে।

(xii) যেহেতু যৌগটির এক মোল পিছু এক মোল AgCl অধঃক্ষিপ্ত হয় সেহেতু একটি Cl^- আয়ন Co(III) আয়নের শুধুমাত্র মুখ্য যোজ্যতা পরিপৃক্ত করেছে অর্থাৎ এই Cl^- আয়নটি জটিল আয়নটির

সবর্গীয় স্তরের বাইরে অবস্থান করে। অপর আয়ন দুটি ধাতব আয়নের মুখ্য ও গৌন দুটি যোজ্যতাই পরিপৃক্ত করে। সুতরাং ভার্নার তত্ত্ব অনুসারে অষ্টতলকীয় যৌগটির সংকেত—$[Co(en)_2Cl_2]Cl$।

(xiii) ভার্নার তত্ত্ব অনুযায়ী সবুজ বর্ণের জটিল যৌগটির সংকেত $[CO(NH_3)_3(H_2O)Br_2]Br$। এটি ।ঃ। তড়িৎ-বিশ্লেষ্য অর্থাৎ জলীয় দ্রবনে দুটি আয়নের সৃষ্টি হয়। জলীয় দ্রবনে জটিল যৌগটি লিগ্যান্ড বিনিমন বিক্রিয়ায় অংশগ্রহন করে অর্থাৎ জলের অনু ধাতব আয়নের সবর্গীয় স্তর থেকে Br^- আয়নগুলিকে অপসারিত করে। ফলে নতুন জটিল আয়নের $[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{+3}$ উৎপত্তি হয়। বর্ণের পরিবর্তন ঘটে এবং আয়ন সংখ্যার বৃদ্ধির জন্য আণব তড়িৎ-পরিবহতার মান বৃদ্ধি প্রাপ্ত হয়।

(xiv) $[MnBr_4]^{-2}$ — $Mn^{+2}(d^5)$ আয়ন sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে চতুস্তলকীয় $[MnBr_4]^{-2}$ —এই জটিল আয়নটি উৎপন্ন করে।



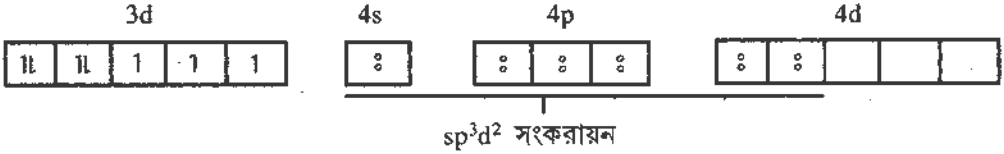
এই জটিল আয়নটিতে অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা-পাঁচ—

$[VF_6]^{-3}$ ঃ $V^{+3}(d^2)$ আয়ন d^2sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে অন্তঃস্থকক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন $[VF_6]^{-3}$ সৃষ্টি করে। অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা-দুই

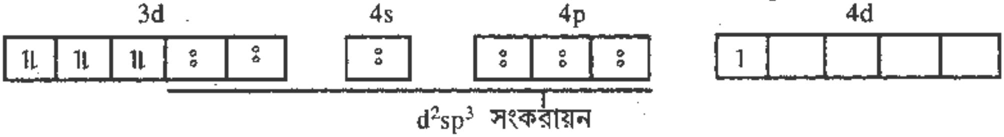
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ঃ Fe^{+2}(d^6 আয়ন) d^2sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে অন্তঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন $[Fe(CN)_6]^{4-}$ সৃষ্টি করে। আয়নটি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির

$[FeCl_4]^-$ ঃ চতুস্তলক, পাঁচটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন আছে।

(xv) $[Co(H_2O)_6]^{+3}$ ঃ $Co^{+2}(d^7)$ আয়ন sp^3d^2 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে বহিঃস্থকক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ সৃষ্টি করে।



একান্ত ঘূর্ণন চৌম্বকীয় ভ্রামক, $\mu_s = \sqrt{3(3+2)} = 3{\cdot}87$ BM; CN^- সবল শ্রেণির লিগ্যান্ড। Co^{+2} – CN^- আয়নের সঙ্গে অন্তঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন সৃষ্টি করে। একটি ইলেকট্রন 3d কক্ষক থেকে 4d কক্ষকে উন্নীত করা হয়। একটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার জন্য μ_s-এর মান হবে 1·73 BM.



(xvi) যেহেতু $P > 10Dq$, সেহেতু $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ একটি উচ্চ-স্পিন অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন। এই আয়নটির ইলেকট্রন বিন্যাস $t_{2g}^3 e_g^2$ অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা—পাঁচ; CFSE = 0.

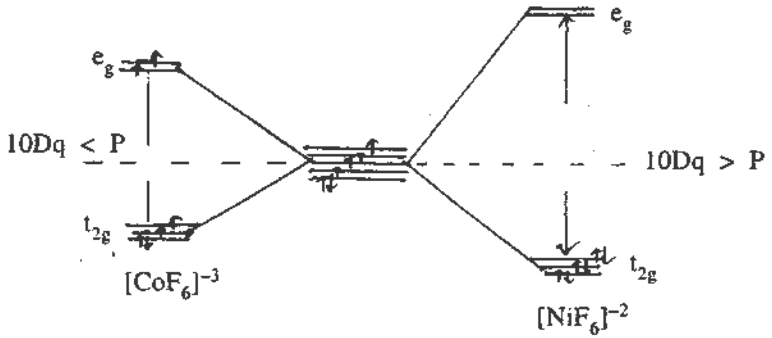
(xvii) অষ্টতলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে CFSE = 12Dq

চতুস্তলকীয় কেলাস ক্ষেত্রে CFSE = $8Dq_T$ = 3·56 Dq, CFSE'-র পার্থক্য = 8·44Dq

(xviii) এই তিনটি জটিল আয়নের ক্ষেত্রে ধাতব আয়ন Cr^{+3} তিনটি লিগ্যান্ডের স্পেক্ট্রোকেমিক্যাল শ্রেণিতে অবস্থান এই প্রকার—$Cl^- < NH_3 < CN^-$। সুতরাং 10Dq -এর মান পরিবর্তিত হয় এইভাবেঃ $[CrCl_6]^{-3} < [Cr(NH_3)_6]^{+3} < [Cr(CN)_6]^{-3}$

(xix) $[CoF_6]^{-3}$ এবং $[NiF_6]^{-2}$—এই আয়ন দুটি যথাক্রমে $Co^{+3}(d^6)$ এবং $Ni^{+2}(d^6)$ আয়ন দুটির অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন। Ni^{+4} আয়নটির ধনাত্মক আধান বেশী হওয়ার ফলে $[NiF_6]^{-2}$ আয়নটির ক্ষেত্রে 10Dq > P. সুতরাং এটি নিম্ন-স্পিন অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন। এই আয়নটির ইলেকট্রন বিন্যাস t_{2g}^6 এবং এই আয়নটি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির।

$[CoF_6]^{-3}$ আয়নটির ক্ষেত্রে Co^{+3} আয়নের ধনাত্মক আধান কম হওয়ার ফলে 10Dq-এর মান P-এর তুলনায় কম। ফলে এটি উচ্চ-স্পিন অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন। এই আয়নটির ইলেকট্রন বিন্যাস $t_{2g}^4 e_g^2$। চারটি অযুগ্মিত ইলেকট্রন থাকার ফলে এটি পরাচুম্বকীয় প্রকৃতির।



প্রান্তিক প্রশ্নমালা

1. (ক) পটাসিয়াম টেট্রাফ্লোরোকিউপারেট (II)

   (খ) পেন্টাক্লোরোনাইট্রাইডোঅসমেট (VI) আয়ন

   (গ) টেট্রাকার্বনিল নিকেল (0)

   (ঘ) পেন্টা অ্যামিন কোবাল্ট (III)-μ-অ্যামিডো-অ্যাকুয়া-পেন্টাঅ্যামিন কোবাল্ট (III) আয়ন

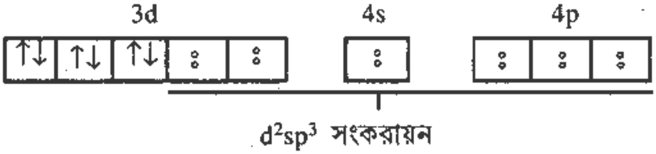
2. (ক) $[Cr(C_6H_6)_2]$

   (খ) $[Cr(NH_3)_2(CO_3)_2]^{-1}$

   (গ) $[Rh(en)_2Cl_2]^+$

   (ঘ) $[(NH_3)_5Cr—OH—Cr(NH_3)_5]Br_4$

3. $[Cr(CO)_6]$ ঃ Cr(I) d^2sp^3 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে অন্তঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় $[Cr(CO)_6]$ গঠন করে।



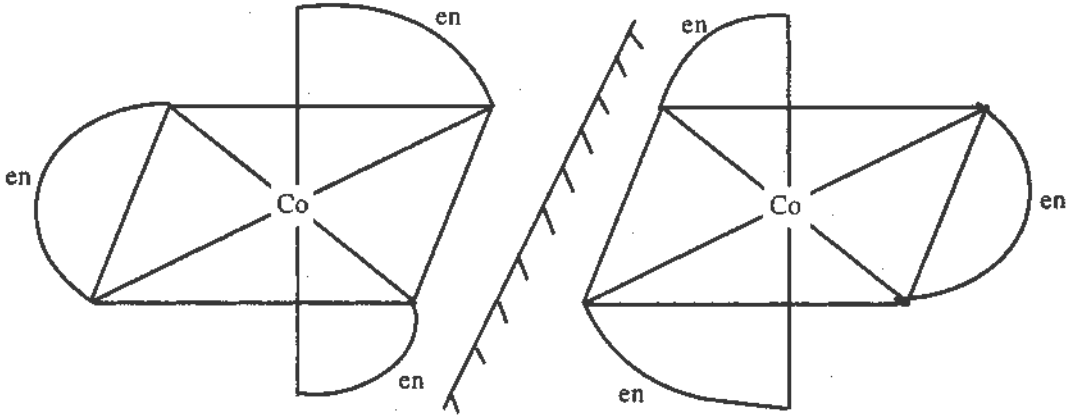
যৌগটি তিরশ্চুম্বকীয় প্রকৃতির।

$[Fe(CO)_5]$ ঃ $Fe^{C}(O)dsp^3$ সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে ত্রিকোনাকৃতি দ্বিপিরামিডাকার $[Fe(CO)_5]$ যৌগটি গঠন করে।

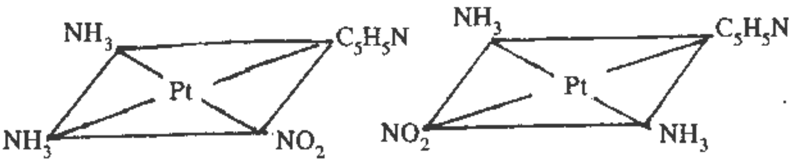
$[Ni(CN)_4]^{-2}$ ঃ Ni(II)dsp^2 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে সামতলিক বর্গাকার $[Ni(CN)_4]^{-2}$ গঠন করে।

$[CoF_6]^{-3}$ ঃ Co(III) sp^3d^2 সংকরায়ন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে বহিঃস্থ কক্ষক অষ্টতলকীয় $[CoF_6]^{-3}$ গঠন করে।

4. $[Co(en)_3]^{+3}$ এই জটিল আয়নটি আলোক সক্রিয়। এই আয়নটির দুটি আলোক সম্বন্ধীয় সমাবয়ব আছে।

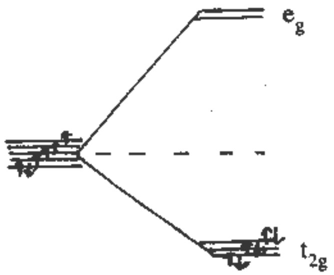


$[Pt(NH_3)_2(C_5H_5N)(NO_2)]^+$ —এই আয়নটির দুটি জ্যামিতিক সমাবয়ব আছে—Cis এবং trans.

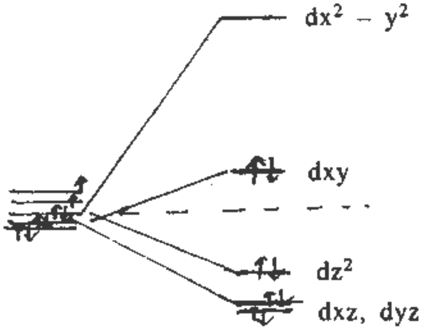


Cis-সমাবয়ব trans–সমাবয়ব

5.



$[Co(CN)_6]^{-3}$



$[PtCl]^{-2}$

6. $[Mn(CN)_6]^{-3}$ এই জটিল আয়নটিতে $Mn^{+3}(d^4)$ আয়নটি নিম্ন-স্পিন অষ্টতলকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি করে। ইলেকট্রন বিন্যাস t_{2g}^4। অযুগ্মিত ইলেকট্রন সংখ্যা দুই। ms-এর মান 2·82 B.M.

7. $Fe(H_2O)_6^{+3}$ – Fe^{+3} আয়নের একটি উচ্চ-স্পিন অষ্টতলকীয় জটিল আয়ন। ভূমি স্তরের ইলেকট্রনীয় বিন্যাস $t_{2g}^3 e_g^2$। প্রথম উদ্দীপিত স্তরের ইলেকট্রন বিন্যাস $t_{2g}^2 e_g^3$। এই দুই স্তরের অযুগ্মিত ইলেকট্রন, সংখ্যা যথাক্রমে 5 এবং 3; d – d সংক্রমন 'ঘূর্ণন নির্বাচনী সূত্র' মানে না। সুতরাং $[Fe(H_2O)]^{+3}$ বর্ণহীন।

$Cr(H_2O)_6^{+3}$ —আয়নটির ক্ষেত্রে d – d সংক্রমন ঘূর্ণন নির্বাচনী সূত্র মেনে চলে। আয়নটি সবুজ বর্ণের।

8. $E = 10Dq = hc\bar{\nu} = 225·8$ KJ mol^{-1}

দ্রবণটির বর্ণ বেগুনি = লাল।

একক 7 ❑ ধাতুর নিষ্কাশন ও বিশুদ্ধীকরণ (Isolation & Purification of Metal)

গঠন

7.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য
7.2 আকরিকের গাঢ়ীকরণ
7.3 ধাতু নিষ্কাশন (ক্ষর্গীয় পদ্ধতি)
7.4 নিষ্কাশন (অন্যান্য পদ্ধতি)
7.5 ধাতুর শোধন বা বিশুদ্ধীকরণ
7.6 এলিংহাম চিত্র
7.7 সারাংশ
7.8 প্রশ্নাবলি
7.9 উত্তরমালা
7.10 অতিরিক্ত সহায়ক গ্রন্থসমূহ

7.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা ঃ আকরিক থেকে সহজ উপায়ে এবং সুলভে ধাতু নিষ্কাশন করা এবং বিশুদ্ধ করার প্রক্রিয়াকে ধাতুবিদ্যা বলা হয়।

তড়িৎ রাসায়নিক শ্রেণিতে মাঝামাঝি জায়গায় অবস্থান করে এমন ধাতুগুলির (Zn, Fe, Pb, Sn, Cu) অক্সাইড, হাইড্রক্সাইড, কার্বনেট, সালফাইড প্রভৃতি আকরিক থেকে ধাতু নিষ্কাশনের সময় কতকগুলি প্রক্রিয়ার সাহায্য নিতে হয়।

প্রথমে কয়েকটি প্রক্রিয়ার সাহায্যে আকরিক থেকে খনিজমলগুলিকে যথাসম্ভব দূর করে আকরিকের মধ্যস্থ ধাতব যৌগটিকে এমন একটি যৌগে পরিণত করা হয় যা সহজেই বিজারিত হয়।

উদ্দেশ্য ঃ এই প্রক্রিয়াগুলি পাঠ করলে আপনারা ধাতুবিদ্যা সম্পর্কে বিস্তারিত জানতে পারবেন।

চূর্ণীকরণ (Crushing) ঃ প্রকৃতি থেকে বিভিন্ন ধাতুর আকরিকগুলিকে বড় বড় শিলার আকারে পাওয়া যায়। প্রথমে যন্ত্রের সাহায্যে আকরিক শিলাগুলিকে টুকরো টুকরো করে পেষণ যন্ত্রে (যেমন—বল মেশিন) ওদের সূক্ষ্ম চূর্ণে পরিণত করা হয়।

7.2 আকরিকের গাঢ়ীকরণ (Concentration)

ধাতুর আকরিকের সঙ্গে অনেক অশুদ্ধি থাকে। সেইজন্য নানা প্রক্রিয়ার সাহায্যে আকরিককে যতদূর সম্ভব অশুদ্ধিমুক্ত করা হয়। এর ফলে আকরিকের মধ্যে ধাতুর পরিমাণ বাড়ে। এইজন্য অশুদ্ধি দূর করার এই প্রক্রিয়াকে **গাঢ়ীকরণ** বলে। আকরিকের গাঢ়ীকরণের অনেক রকম পদ্ধতি আছে। গাঢ়ীকরণের ফলে ধাতুর নিষ্কাশনের খরচ কমে যায় এবং ধাতুটিও অশুদ্ধিমুক্ত হয়।

(a) **ধৌতকরণ** (Washing) ঃ চূর্ণ আকরিককে জলপ্রবাহে ধৌত করা হয়। এর ফলে বালি ও অন্যান্য হাল্কা অশুদ্ধি জলের সঙ্গে ভেসে যায়। ধাতব ভারী উপাদানগুলি নিচে থিতিয়ে পড়ে।

(b) **তৈল ভাসন পদ্ধতি** (Oil floating process) ঃ এই পদ্ধতিতে আকরিকের মধ্যস্থ বালি, মাটি প্রভৃতি অশুদ্ধিগুলিকে সহজ উপায়ে পৃথক করা যায়। বড় বড় জলপূর্ণ চৌবাচ্চায় আকরিকচূর্ণ মেশানো হয়, তারপর ঐ মিশ্রণে সামান্য খনিজ অ্যাসিড, পাইনতেল এবং সোডিয়াম জ্যানথেট মিশিয়ে ঐ মিশ্রণের মধ্য দিয়ে বায়ুপ্রবাহ চালনা করে মিশ্রণটিকে আলোড়িত করা হয়। তেল ও জলের মিশ্রণের ফলে প্রচুর ফেনা উৎপন্ন হয়। তল টানের পার্থক্যের জন্য আকরিকের আসল বস্তুটি বিশেষ করে ধাতব সালফাইডের শুক্ষ্ম কণাগুলি ফেনার গায়ে লেগে উপরে ভেসে উঠে, কিন্তু মাটি, বালি ইত্যাদি অশুদ্ধিগুলি জল দ্বারা সিক্ত হওয়ার ফলে ভারী হয়ে জলের নিচে থিথিয়ে পড়ে। ফেনাগুলি সংগ্রহ করে শুষ্ক করলে গাঢ়ীকৃত আকরিক পাওয়া যায়। এই পদ্ধতিতে বিশেষ করে সালফাইড আকরিক; যেমন—কপার পাইরাইটিস (Cu_2S, Fe_2S_3], গ্যালেনা (PbS), জিঙ্কব্লেন্ড (ZnS) প্রভৃতি আকরিকগুলিকে গাঢ় করা হয়।

(c) **চৌম্বকক্ষেত্রের সাহায্যে পৃথকীকরণ ঃ** আয়রণের মত চৌম্বক পদার্থ আকরিকের মধ্যে বর্তমান থাকলে চূর্ণ আকরিককে একটি জোরানো চৌম্বকক্ষেত্রের ভিতর দিয়ে চালনা করলে চৌম্বক পদার্থকে চুম্বক আকর্ষণ করে পৃথক করে। যেমন—টিনের আকরিক টিন স্টোনের মধ্যে উলফ্রেমাইট (চৌম্বক পদার্থ, $FeWO_4$) অশুদ্ধি হিসেবে বর্তমান থাকে। টিনের উপর চুম্বকের কোন প্রভাব নেই, কিন্তু অপরটির উপর আছে। একটি যন্ত্রের এক প্রান্তে বড় একটি চুম্বক ঘুরতে থাকে। এর সঙ্গে মোটা কাপড়ের বেল্ট ঘুরতে থাকে, বেল্টটির উপর আকরিক চূর্ণ ছেড়ে দিলে আকরিকচূর্ণ শেষ প্রান্তে এসে দু'ভাগ হয়ে যায়। লৌহঘটিত আকরিক চুম্বকের আকর্ষণে চুম্বকের কাছাকাছি জায়গায় গিয়ে পড়ে, কিন্তু টিনের আকরিক কিছুটা দূরে গিয়ে জমায়েত হয়।

7.3 ধাতু নিষ্কাশন (ক্ষর্গীয় পদ্ধতি) [Extraction (Classical Methods)]

গাঢ়ীকরণ প্রক্রিয়ার সাহায্যে আকরিকের মধ্যস্থ অশুদ্ধিগুলিকে অনেকটা দুর করে, সেই গাঢ়ীকৃত আকরিক থেকে ধাতু নিষ্কাশনের জন্য বিভিন্ন প্রক্রিয়ার সাহায্য নেওয়া হয়। যেমন—(i) ভস্মীকরণ (Calcination), (ii) তাপজারণ (Roasting), (iii) বিগলন (Smelting) এবং (iv) ধাতুর বিশেষণ (Refining)।

(a) **ভস্মীকরণ ঃ** গাঢ়ীকত আকরিককে পরাবর্ত চুল্লী বা অন্য কোন রকম চুল্লীর মধ্যে রেখে আকরিকটির গলনাংকের কম তাপমাত্রায় বায়ুপ্রবাহের উপস্থিতিতে উত্তপ্ত করে আকরিকের মধ্যস্থ উদ্বায়ী অপদ্রব্য যেমন জলীয় বাষ্প, সালফার, আর্সেনিক ইত্যাদিকে দূর করার প্রক্রিয়াকে ভস্মীকরণ বলে।

এই প্রক্রিয়ার ফলে—

(i) আকরিকের মধ্যস্থ উদ্বায়ী পদার্থ যেমন জলীয় বাষ্প, কার্বন-ডাই-অক্সাইড়, মুক্ত সালকার বা আর্সেনিক ইত্যাদি উদ্বায়ী অক্সাইডরূপে অপসারিত হয়।

(ii) এই প্রক্রিয়ায় কার্বনেট আকরিক অক্সাইডে পরিণত হয় এবং CO_2 নির্গত হয়। CO_2 বেরিয়ে যাওয়ার ফলে ভস্মীভূত আকরিকের মধ্যে ধাতুর আণুপাতিক পরিমাণ বেড়ে যায়।

$$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2\uparrow$$

(iii) অনেক সময় এই প্রক্রিয়ায় আকরিকের মধ্যস্থ নিম্ন যোজ্যতার অক্সাইড উচ্চ যোজ্যতার অক্সাইডে পরিণত হয়। যেমন স্প্যাথিক আয়রণ আকরিক ভস্মীকরণ দ্বারা CO_2 মুক্ত হয়। বিক্রিয়ার পর যে ফেরাস অক্সাইড অবশেষ থাকে, তা পরে বাতাসের O_2 দ্বারা জারিত হয়ে ফেরিক অক্সাইডে পরিণত হয়। ব্রাউন হেমাটাইট এই প্রক্রিয়ায় জলমুক্ত হয়।

$$FeCO_3 \xrightarrow{\text{তাপ}} FeO + CO_2\uparrow$$

$$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$$

(iv) এছাড়া ভস্মীকরণ প্রক্রিয়ায় গ্যাসীয় পদার্থ এবং জলীয় বাষ্প বেরিয়ে যাওয়ার ফলে গাড়ীকৃত আকরিকগুলি সচ্ছিদ্র ও ফাঁপা হয়ে যায়, ফলে পরের বিজারণ প্রক্রিয়া খুব সহজে এবং সম্পূর্ণভাবে সম্পন্ন হয়। কার্বনেট আকরিকের জন্য ভস্মীকরণ প্রক্রিয়া সবচেয়ে উপযোগী। কারণ এই প্রক্রিয়ায় কার্বনেট আকরিক সহজেই বিজারণযোগ্য অক্সাইডে পরিণত হয়।

(b) **তাপজারণ** (Roasting) ঃ গাড়ীকৃত বিচূর্ণ আকরিককে ভস্মীকরণ প্রক্রিয়ার চেয়ে বেশি তাপমাত্রায় কিন্তু আকরিকের গলনাংশকের চেয়ে কম তাপমাত্রায় অতিরিক্ত বায়ু প্রবাহে উত্তপ্ত করে জারিত করার পদ্ধতিকে তাপজারণ প্রক্রিয়া বলে।

এই প্রক্রিয়াটি সাধারণতঃ সালফাইড আকরিকের (যেমন—জিঙ্ক ব্লেন্ড ZnS, কপার পাইরাইটিস Cu_2S, Fe_2S_3) ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

তাপজারণ প্রক্রিয়ায়—

(i) আকরিকের মধ্যস্থ মুক্ত সালফার, আর্সেনিক প্রভৃতি উদ্বায়ী অক্সাইডে পরিণত হয়ে দূর হয়।

(ii) আকরিকের মধ্যস্ত জলীয় বাষ্প, কার্বন-ডাই-অক্সাইড অপসারিত হয়।

(iii) সালফাইড আকরিকগুলি বায়ুর অক্সিজেন দ্বারা জারিত হয়ে আংশিক বা সম্পূর্ণভাবে ধাতব অক্সাইডে পরিণত হয়। এর ফলে পরবর্তী পর্যায়ে আংশিক জারিত হয়ে উৎপন্ন অক্সাইড এবং অবিকৃত সালফাইডের স্বতঃবিজারণ দ্বারা কিংবা সম্পূণ জারিত হয়ে উৎপন্ন অক্সাইডের কার্বন বিজারণ দ্বারা ধাতু উৎপন্ন হয়।

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$
$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2\uparrow$$

এই প্রক্রিয়ায় SO_2 নির্গত হয়।

(iv) নিম্ন যোজ্যতার অক্সাইডগুলি বায়ুর অক্সিজেন দ্বারা জারিত হয়ে উচ্চ যোজ্যতার অক্সাইডে পরিণত হয়

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$$

(v) জলীয় বাষ্প, CO_2, SO_2 প্রকৃতি উদ্বায়ী পদার্থগুলি বেরিয়ে যাওয়ার ফলে আকরিকগুলি সচ্ছিদ্র এবং ঝাঁঝরাবিশিষ্ট হয়, যার ফলে পরের বিজারণ প্রক্রিয়ায় এই তাপজারিত আকরিক সম্পূর্ণ ভাবে বিজারিত হয়ে ধাতু উৎপন্ন করে।

(c) **বিগলন** (Roasting) ঃ তাপজারিত অথবা ভষ্মীকৃত আকরিককে উপযুক্ত বিজারক (যেমন—কোক) এবং উপযুক্ত বিগালকের সঙ্গে মিশিয়ে বিশেষ চুল্লী; যেমন মারুৎ চুল্লীর (blast furnace) এর মধ্যে তীব্র এবং উত্তপ্ত বায়ু প্রবাহের উপস্থিতিতে উচ্চ তাপমাত্রায় গলানের পদ্ধতিকে বিগলন প্রক্রিয়া বলে।

উদাহরণ—

(i) জিঙ্ক ব্লেন্ড থেকে জিঙ্ক নিষ্কাশন ঃ

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{\text{তাপজারণ}} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

$$ZnO + C \xrightarrow[1400°C]{\text{বিগলন}} Zn + CO_2\uparrow$$

(ii) ব্রাউন হেমাটাইড থেকে আয়রণ নিষ্কাশন ঃ—

$$Fe_2O_3,\ 3H_2O \xrightarrow{\text{তাপজারণ}} Fe_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow[1200°C]{\text{বিগলণ}} 2Fe + 3CO\uparrow$$

আকরিকের মধ্যস্থ অশুদ্ধিগুলি যেমন—বালি, মাটি, কাদা ইত্যাদি বিগালকের সঙ্গে যুক্ত হয়ে ধাতুমল উৎপন্ন করে ধাতু থেকে পৃথক হয়। উচ্চ উষ্মতায় উৎপন্ন ধাতু ও ধাতুমল গলে যায় এবং গলিত অবস্থায় চুল্লীর নিচে ছুটে পৃথক স্তরে জমা হয়। ধাতু ভারী বলে নিচের স্তরে থাকে। এখান থেকে সহজে গলিত ধাতুকে বের করে নেওয়া হয়।

7.4 নিষ্কাশন (অন্যান্য পদ্ধতি) [Extraction (other methods)]

(i) **তড়িৎ বিজারণ পদ্ধতি (Electrolytic Reduction process) ঃ** যে ধাতুগুলি তীব্র ইলেকট্রো পজিটিভ সেইসব ধাতুর অক্সাইডকে কোক দ্বারা বিজারণ করে ধাতু উৎপন্ন করা যায় না। যেমন— K, Ca, Na, Mg, Al ইত্যাদি ধাতুগুলি তীব্র ইলেকট্রোপজিটিভ তাই O_2-এর প্রতি এদের আসক্তি খুব তীব্র। সেজন্য এই ধাতুগুলির হ্যালাইড বা হাইড্রক্সাইডকে গলিত অবস্থায় তড়িৎ-বিশ্লেষণ করলে ক্যাথোডে ধাতুগুলি মুক্ত হয়।

তড়িৎ বিভব শ্রেণির উপরের দিকে অবস্থিত ধাতুগুলির (Li, Na, K, Ca, Mg, Al প্রভৃতি) লবণের জলীয় দ্রবণের তড়িৎ বিশ্লেষণ করে কখনো ধাতুগুলিকে নিষ্কাশন করা যায় না। কারণ ঐ ধাতুগুলির Standard বিজারণ বিভব হাইড্রোজেনের Standard বিজারণ বিভবের চেয়ে অনেক কম। তাই জলীয় দ্রবণে উপস্থিত ধাতব আয়ন M^{x+} এবং H^+ আয়নের মধ্যে H^+ আয়ন আগে ক্যাথোড থেকে ইলেকট্রন গ্রহণ করে হাইড্রোজেনে বিজারিত হয়। $2H^{\oplus} + 2e \rightarrow H_2$. এর ফলে ক্যাথোডে ধাতুর পরিবর্তে H_2 নির্গত হয়।

এই ধাতুগুলি নিষ্কাশনের জন্য অনার্দ্র হ্যালাইড বিশেষ করে ক্লোরাইড বা হাইড্রক্সাইড গলিত অবস্থায় তড়িৎ বিশ্লেষণের উপযুক্ত কারণ এদের গলনাংক কম এবং গলিত অবস্থায় এরা বিয়োজিত হয় না।

উদাহরণ ঃ (i) NaCl-এর গলনাংক বেশি, তাই গলিত NaCl-এর সঙ্গে $CaCl_2$ যোগ করলে মিশ্রণের গলনাংক কমে যায় এবং তড়িৎ পরিবাহিতা বাড়ে। ঐ গলিত মিশ্রণের মধ্যে তড়িৎ প্রবাহ করলে ক্যাথোডে Na^+ আয়নগুলি বিজারিত হয়ে ধাতুরূপে মুক্ত হয়

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

ক্যাথোডে ঃ $Na^+ + e = Na$ (বিজারণ)

অ্যানোডে ঃ $2Cl^- - 2e = Cl_2$.

(ii) অ্যালুমিনিয়ামের আকরিক অক্সাইট থেকে প্রথমে বিশুদ্ধ অ্যালুমিনা প্রস্তুত করা হয়। অ্যালুমিনা Al_2U_3-এর গলনাংক বেশি (2000°C), তাছাড়া ভাল তড়িৎ পরিবাহী নয়। এজন্য অ্যালুমিনার সঙ্গে ফ্লুওস্পার (CaF_2) এবং ক্রাইওলাইট (AlF_3, 3NaF) যোগ করা হয়। ফ্লুওস্পার অ্যালুমিনার গলনাংক অনেক কমিয়ে দেয় (900°C) এবং ক্রাইওলাইট তড়িৎ পরিবহনে সাহায্যে করে। এই অবস্থার

গলিত মিশ্রণের মধ্য দিয়ে তড়িৎপ্রবাহ করলে ক্যাথোডে Al^{+3} আয়ন ইলেকট্রন গ্রহণ করে বিজারিত হয়ে Al ধাতু উৎপন্ন করে।

$$\underset{\text{গলিত}}{Al_2O_3} = 2Al^{+++} + 3O^{=}$$

ক্যাথোডে ঃ $2Al^{+++} + 6e \rightarrow 2Al$ (বিজারণ)

অ্যানোডে ঃ $3O^{=} - 6e \rightarrow 3O$

$$3O + 3O = 3O_2.$$

Na, K, Ca, Mg, Al প্রভৃতি ধাতুগুলি এই পদ্ধতিতে নিষ্কাশন করা হয়।

7.5 "ধাতুর" শোধণ বা বিশুদ্ধীকরণ (Refining of metals)

1. **তড়িৎ বিশ্লেষণ পদ্ধতি (Electrolysis process) ঃ** অশুদ্ধ ধাতু থেকে এই প্রক্রিয়ায় বিশুদ্ধ ধাতু উৎপন্ন করা যায়। অশুদ্ধিযুক্ত ধাতুর কোন উপযুক্ত লবণের জলীয় দ্রবণকে তড়িৎ বিশ্লেষ্য রূপে ব্যবহার করা হয় এবং অশুদ্ধ ধাতুকে অ্যানোড এবং ঐ ধাতুরই বিশুদ্ধ পাতকে ক্যাথোড রূপে ব্যবহার করে তড়িৎবিশ্লেষণ করা হয়। এর ফলে ক্যাথোডে বিশুদ্ধ ধাতু জমা হয় এবং অ্যানোড থেকে সমপরিমাণ ধাতু মুক্ত হয়ে দ্রবণে চলে আসে। এর ফলে অশুদ্ধিগুলি দ্রবীভূত অবস্থায় কিংবা অদ্রাব্য অবস্থায় অ্যানোডের নিচে অধঃক্ষিপ্ত হয়। একে অ্যানোড mud বলে।

Cu, Zn, Al, Pb প্রভৃতির শোধনে এই পদ্ধতি অবলম্বন করা হয়।

2. **ভ্যান আরকেল পদ্ধতি (Van-Arkel process) ঃ** এই পদ্ধতিতে ধাতুটিকে একটি উদ্বায়ী যৌগে পরিণত করা হয়। এই অবস্থায় ধাতুর অশুদ্ধিগুলি অপরিবর্তিত অবস্থায় অবশেষরূপে পড়ে থাকে। এইভাবে প্রস্তুত উদ্বায়ী যৌগটিকে উচ্চতাপে বিয়োজিত করলে খুব বিশুদ্ধ ধাতু পাওয়া যায়। এই পদ্ধতি দ্বারা টাইটেনিয়াম, জারকোনিয়াম প্রভৃতি ধাতুর বিশুদ্ধিকরণ করা হয়।

উদাহরণ ঃ Zr ধাতুর গ্যাসীয় আয়োডিনের সঙ্গে 875°K তাপমাত্রায় বিক্রিয়া করলে ZrI_4 উৎপন্ন হয়। গ্যাসীয় ZrI_4-কে টাংস্টেন পাতের উপর 2075°K তাপমাত্রায় বিয়োজিত করলে বিশুদ্ধ Zr টাং স্টেন পাতের উপর জমা হয়।

$$Zr(S) + 2I_2(g) \xrightarrow{875^\circ K} ZnI_4(g)$$

$$\downarrow 2075^\circ\ K$$

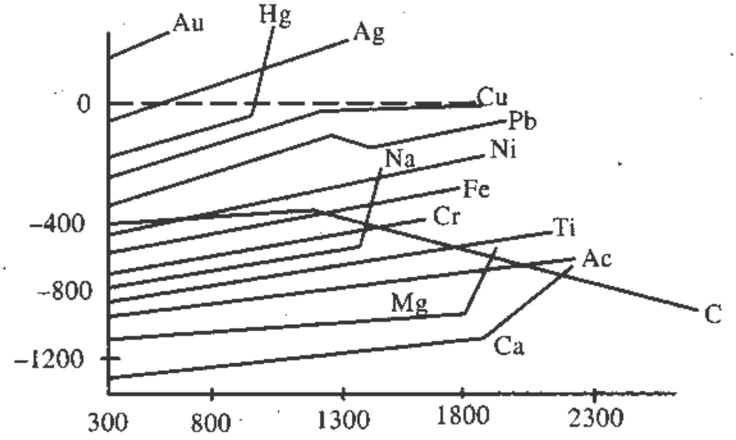
$$Zn(S) + 2I_2(g)$$

এই পদ্ধতি খুব ব্যয়সাপেক্ষ। তাই সব ক্ষেত্রে এই পদ্ধতি প্রযুক্ত হয় না। কোন বিশেষ বিশেষ কাজের জন্য নির্দিষ্ট বিশুদ্ধতম ধাতুর দরকার হলেই এই পদ্ধতিতে ধাতুটি উৎপন্ন করা হয়।

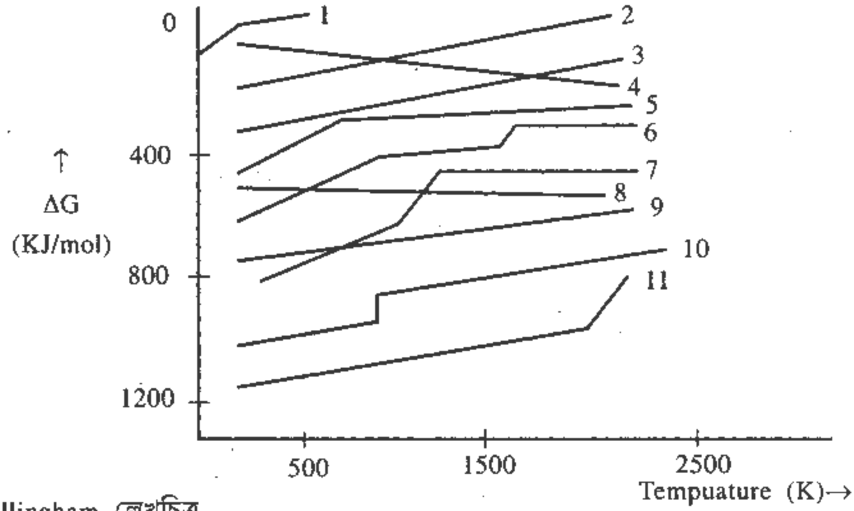
7.6 এলিংহাম চিত্র (Ellingham Diagram)

আমরা জানি, তাপগতিবিদ্যা অনুযায়ী; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

যদি আমরা ΔG° তাপমাত্রার বিরুদ্ধে plot করি, তাহলে বিভিন্ন ধাতুর ক্ষেত্রে বিভিন্ন লেখচিত্র পাওয়া যায়। লেখচিত্রের দুটি লাইনের ছেদবিন্দু থেকে ধাতুটির গলনাংক সহজেই নিরুপণ করা যায়।



ধাতব অক্সাইডের জন্য Ellingham Diagram সেই ছেদবিন্দুতে লেখচিত্র অনুযায়ী তাপমাত্রায় ধাতুটির অক্সাইড বা হ্যালাইড (২য় চিত্র)-কে গলিয়ে ধাতুটির নিষ্কাশন ও পরিশোধন করা হয়।



Ellingham লেখচিত্র

(1) CCl_4; (2) $SiCl_4$; (3) CF_4; (4) HCl; (5) $ZrCl_4$; (6) $MgCl_2$; (7) NaCl; (8) HF; (9) $CaCl_2$; (10) MgF_2; (11) CaF_2.

7.7 সারাংশ

ধাতুবিদ্যায় আকরিক (খনিজ ও আকরিক সমার্থক নয়) থেকে সহজে ও সুলভে ধাতু (এবং ধাতুর যৌগ) প্রস্তুতি আলোচিত হয়। ক্ষারীয় নিষ্কাশন পদ্ধতি হচ্ছে কার্বন বিজারণ ও স্বতঃবিজারণ পদ্ধতি। বর্তমানে আরও অনেক উন্নততর পদ্ধতি অনুকৃত হচ্ছে। স্বভাবতই বিভিন্ন পদ্ধতিতে উৎপন্ন ধাতুর বিশুদ্ধতার মাত্রাও বিভিন্ন, আর তার উপরই বিশুদ্ধীকরণ পদ্ধতিসমূহ নির্ভর করে। এই বিশুদ্ধীকরণেরও বিবিধ পদ্ধতি আছে। তবে একটা ব্যাপারে সন্দেহের অবকাশ নেই যে এখনও ধাতুবিদ্যায় কার্বন বিজারণ পদ্ধতিই সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ। কোন ধাতু কোন অবস্থায় এপদ্ধতিতে নিষ্কাশিত হতে পারে, তা বোঝা যায় এলিংহাম চিত্র দিয়ে। ধাতুবিদ্যায় এর গুরুত্ব তাই এত বেশি।

7.8 প্রশ্নাবলি

1. কার্বন বিজারণ পদ্ধতি বলতে কী বুঝুন?
2. Von-Arkel বিশুদ্ধিকরণ সম্পর্কে টীকা লিখুন।
3. Ellingham Diagram সম্পর্কে কী জানেন?
4. স্বতঃবিজারণ পদ্ধতি বলতে কী বোঝেন?
5. টীকা লিখুন ঃ থার্মিট পদ্ধতি।

7.9 উত্তরমালা

7.9.1 কার্বন বিজারণ পদ্ধতি ঃ

বিশেষ রকম চুল্লীতে তাপজারণের ফলে উৎপন্ন ধাতব অক্সাইডকে উচ্চ উষ্মতায় কোক দ্বারা বিজারিত করে ধাতুকে পরিণত করার পদ্ধতিকে কার্বন বিজারণ পদ্ধতি বলে।

Zn, Mg, Fe, Pb প্রভৃতি ধাতুর আকরিককে অক্সাইড, সালফাইড, কার্বনেট বা ক্ষারীয় কার্বনেটরূপে প্রকৃতির মধ্যে পাওয়া গেলে ঐ আকরিক থেকে ধাতু নিষ্কাশন এই পদ্ধতিতে করা হয়। এই পদ্ধতিতে নিচের প্রক্রিয়াগুলি পরপর সম্পন্ন করা হয়।

(i) চূর্ণীকরণ যন্ত্রের সাহায্যে আকরিকগুলিকে প্রথমে সূক্ষ্ম চূর্ণে পরিণত করা হয়।

(ii) গাঢ়ীকরণ

(iii) ভস্মীকরণ (calcination) ঃ একটি চুল্লীর মধ্যে গাঢ়ীকৃত আকরিককে বায়ুর উপস্থিতিতে উত্তপ্ত করা হয়, কিন্তু গলানো হয় না। এর ফলে আকরিকের মধ্যস্থ জলীয় বাষ্প, CO_2, মুক্ত S, As ইত্যাদি দূর হয় ও আকরিক সচ্ছিদ্র ও ফাঁপা হয়।

(iv) তাপজারণ ঃ আকরিককে প্রচুর বায়ুপ্রবাহে চুল্লীর মধ্যে গলনাংকের কম উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হয়। এর ফলে

(a) কার্বনেট আকরিক অক্সাইডে পরিণত হয়।

(b) নিম্ন যোজ্যতার অক্সাইডগুলি উচ্চ যোজ্যতার অক্সাইডে পরিণত হয়।

(c) সালফাইড আকরিক জারিত হয়ে অক্সাইডে পরিণত হয়।

(i) $FeCO_3 = FeO + CO_2$ $\quad$ $4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3$

(ii) $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$

$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$

(iii) $CuCO_3, Cu(OH)_2 = 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O$

(v) বিগলন ঃ তাপ জারিত আকরিকের মধ্যে বেশির ভাগ অক্সাইড থাকে। এই তাপ জারিত আকরিকের সঙ্গে কোক এবং পরিমাণমত বিগালক যোগ করে চুল্লীর মধ্যে উষ্ম উষ্মতায় গলানো হয়। এর ফলে অক্সাইডগুলি কোক এবং কোকের দহনে উৎপন্ন CO দ্বারা বিজারিত হয়ে ধাতু উৎপন্ন করে। আকরিকের মধ্যস্থ খনিজমল, বিগালকের সঙ্গে যুক্ত হয়ে ধাতুমল উৎপন্ন করে ধাতু থেকে পৃথক হয়ে যায়। উৎপন্ন ধাতু ও ধাতুমল উচ্চ উষ্মতায় গলিত অবস্থায় চুল্লীর নিচে দুটি স্তরে জমা হয়। গলিত ধাতুর উপরে হালকা ধাতুমল ভাসতে থাকে। ধাতু থেকে একে পৃথক করা হয়।

(a) অক্সাইড আকরিক হলে ঃ Blast Furnace-এ আয়রণের অক্সাইড আকরিক হেমাটাইট (Fe_2O_3) 1000°C – 1200°C উষ্মতায় সূক্ষ্ম কার্বন এবং CO দ্বারা বিজারিত হয়ে ধাতব আয়রণ উৎপন্ন হয়।

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2\uparrow \quad 2CO = C + CO_2\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO\uparrow$$

· আকরিকের বিশুদ্ধি SiO_2, বিগালক CaO-এর সঙ্গে যুক্ত হয়ে ধাতুমল (Slag) উৎপন্ন করে

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$$

(b) সালফাইড আকরিক হলে ঃ

$$\underset{\text{(জিঙ্ক ব্লেন্ড)}}{ZnO} + \underset{\text{(কোক)}}{C} \xrightarrow{1400°C} Zn + CO$$

(c) কার্বনেট আকরিক হলে ঃ কপার মালাকাইট [$CuCO_3, Cu(OH)_2 \xrightarrow[O_2]{\Delta} CuO$

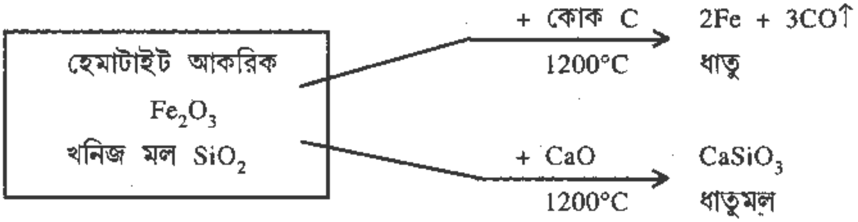
$$CuO + C = Cu + CO$$

একইভাবে,

$$PbCO_3 \xrightarrow{\text{তাপ}} PbO + CO_2\uparrow$$

$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO\uparrow$$

(d) সালফেট আকরিক হলে ঃ



অনুরূপভাবে ঃ

$$PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO\uparrow$$

$$2PbS + 3O_2 \xrightarrow{\text{তাপ জারণ}} 2PbO + 2SO_2\uparrow$$

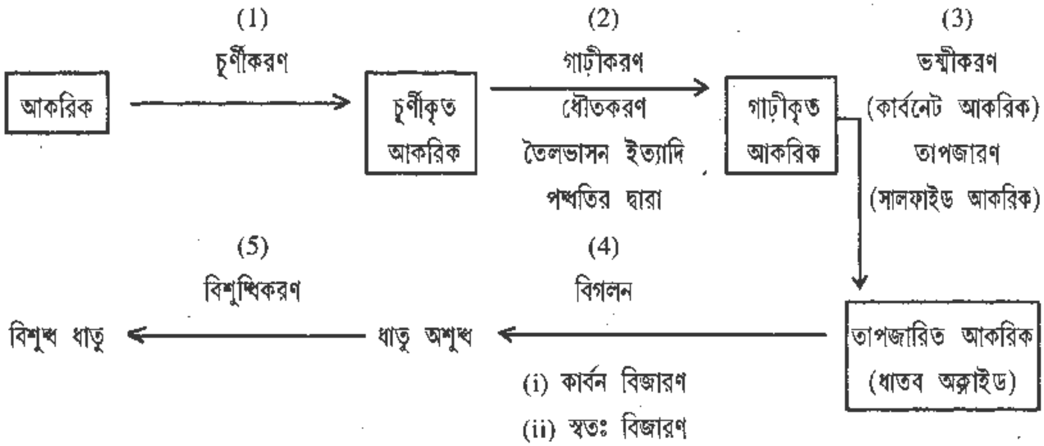
$$PbO + C \xrightarrow{\text{কার্বন বিজারণ}} Pb + CO\uparrow$$

7.9.2 স্বতঃবিজারণ পদ্ধতি ঃ

কতকগুলি সালফাইট আকরিক যেমন গ্যালেনা (PbS), কপার গ্লান্স (Cu_2S) প্রভৃতিকে নিয়ন্ত্রিত বায়ুপ্রবাহ দ্বারা তাপ জারণ করলে সালফাইড আকরিকগুলি আংশিকভাবে জারিত হয়ে অক্সাইডে পরিণত হয়। অনেক সময় তাপজারণের ফলে সালফাইড আকরিক আংশিক অক্সাইড ও সালফেটে পরিণত হয়। বাকি সালফাইড অবিকৃত থাকে। এই উৎপন্ন অক্সাইড এবং সালফেট উচ্চ উষ্মতায় অবশিষ্ট ধাতব সালফাইড দ্বারা বিজারিত হয়ে ধাতু উৎপন্ন করে। এই পদ্ধতিটিকে স্বতঃবিজারণ বলে। Cu, Pb ইত্যাদি ধাতু এই পদ্ধতিতে নিষ্কাশন করা হয়।

তাপ জারণ	স্বতঃ বিজারণ
$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2\uparrow$ গ্যালেনা	$PbS^{-2} + 2Pb^{+2}O \rightarrow 3P^{0}b + SO^{+4}{}_2\uparrow$
$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO\uparrow$ গ্যালেনা	$PbS + PbSO_4 \rightarrow 2Pb + 2SO_2\uparrow$
$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow$	$Cu_2{}^{-2}S + 2{+}2Cu^{+1}{}_2O \rightarrow 6^{0}Cu + SO_2{}^{+4}\uparrow$
$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow Cu_2SO_4$	$Cu_2S + Cu_2SO_4 \rightarrow 4Cu + 2SO_2\uparrow$

→ কার্বন বিজারণ এবং স্বতঃবিজারণ পদ্ধতিতে ধাতু নিষ্কাশনের বিভিন্ন ধাপ ঃ—



এইভাবে উপরোক্ত 5টি পদ্ধতিতে বিশুদ্ধ ধাতু পাওয়া যায়।

7.9.3 থার্মিট পদ্ধতি ঃ

কতকগুলি ধাতুর অক্সাইড কার্বন দ্বারা বিজারিত হলেও যেহেতু ধাতুগুলির গলনাংক খুব বেশি, তাই ধাতুগুলিকে Blast Furnace-এ বিগলন প্রক্রিয়ায় কার্বন বিজারণ দ্বারা ধাতু নিষ্কাশন করা যায় না। এই ধাতুগুলিকে থার্মিট পদ্ধতি দ্বারা নিষ্কাশন করা হয়। এই পদ্ধতিতে Al ধাতুকে বিজারকরূপে ব্যবহার করা হয়। কারণ উচ্চ উষ্মতায় O_2-এর প্রতি Al-এর তীব্র আসক্তি জন্মায়।

Fe, Cr, Co, Ni, Mn প্রভৃতি ধাতুর অক্সাইডকে Al চূর্ণের সঙ্গে মিশিয়ে একটি বিশেষ ধরণের fire-clay নির্মিত পাত্রে নিয়ে ওর উপর বেরিয়াম পারঅক্সাইড ও পটাশিয়াম ক্লোরেটের একটি মিশ্রণ রেখে Mg ধাতুর একটি ফিতার সাহায্যে এতে আগুন ধরানো হয়। BaO_2 এবং $KClO_3$-এর মিশ্রণে আগুন ধরালে তাপ উৎপন্ন হয়। এবং প্রায় 2000°C উষ্মতায় সৃষ্টি হয়। এই উচ্চ উষ্মতায় ধাতব অক্সাইডগুলি Al দ্বারা বিজারিত হয়ে ধাতু উৎপন্ন করে। বিক্রিয়াগুলি তাপ উৎপাদক। তাই একবার বিক্রিয়া শুরু হলে বাইরে থেকে আর তাপ দেবার দরকার হয় না—বিক্রিয়া দ্বারা নিজে থেকেই তাপ উৎপন্ন হতে থাকে।

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3 + 199 \text{ kCal}$$

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3 + 130 \text{ kCal}$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3 + 6O_2 \text{ kCal}$$

উৎপন্ন ধাতু গলিত অবস্থায় থার্মিট পাত্রের নিচের ছিদ্র দিয়ে বেরিয়ে আসে।

7.10 অতিরিক্ত সহায়ক গ্রন্থসমূহ

1. P. K. Dutt, General and Inorganic Chemistry, Sarat Book House
2. R. N. Shreve, Chemical Process Industries.
3. A. I. Reigel, Industrial Chemistry.
4. R. K. Sengupta, Industrial Chemistry Vol. I (Oxford Book House).
5. এস্-কে পোদ্দার, শক্তি প্রসাদ ঘোষ, অজৈব রসায়ন।