യൂണിറ്റ് 11

p - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ

- p ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ രസതന്ത്രത്തിലെ പൊതുവായ പ്രവണതകൾ മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- 13, 14 ഗ്രൂപ്പുകളിലെ മൂലകങ്ങളുടെ ഭൗതിക - രാസസ്വഭാവ സവിശേഷതകളിലെ ഗതി-വിഗതികൾ വിവരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- ബോറോണിന്റെയും കാർബണിന്റെയും അസാധാരണ സവിശേഷതകൾ വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- കാർബണിന്റെ രൂപാന്തരങ്ങളെക്കുറിച്ച് വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- ബോറോൺ, കാർബൺ, സിലിക്കൺ തുടങ്ങിയവയുടെ ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങളെക്കുറിച്ചുള്ള ധാരണ ഉണ്ടാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.
- ഗ്രൂപ്പ് 13, 14 മൂലകങ്ങളുടെയും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളുടെയും പ്രധാനപ്പെട്ട ഉപയോഗങ്ങളെ പട്ടികപ്പെടുത്തുവാൻ കഴിയുന്നു.

“ഭാരമേറിയ മൂലകങ്ങളുടെ ഉൾക്കാമ്പിലുള്ള d ഇലക്ട്രോണുകളുടേയും f ഇലക്ട്രോണുകളുടേയും സ്വാധീനം മൂലം p-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ സ്വഭാവ സവിശേഷതകളിലുണ്ടാകുന്ന വൈവിധ്യങ്ങൾ അവയുടെ രസതന്ത്രം രസകരമാക്കുന്നു.”

p-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളിൽ അവസാന ഇലക്ട്രോൺ ബാഹ്യതമ *p* ഓർബിറ്റലിൽ പ്രവേശിക്കുന്നു. p-ഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണം മൂന്നാണെന്ന് നമുക്കറിയാമല്ലോ അതിനാൽ p ഓർബിറ്റലിൽ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന പരമാവധി ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം ആറ് ആണ്. തത്ഫലമായി 13 മുതൽ 18 വരെ ആറ് ഗ്രൂപ്പുകളാണ് *p*-ബ്ലോക്കിൽ ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലുള്ളത്. ബോറോൺ, കാർബൺ, നൈട്രജൻ, ഓക്സിജൻ, ഫ്ളൂറിൻ, ഹീലിയം എന്നിവയാണ് ഓരോ ഗ്രൂപ്പിന്റെയും മുകളിലുള്ളത്. ns^2np^{1-6} (ഹീലിയം ഒഴികെ) **എന്നതാണ് അവയുടെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം.** അന്തർഭാഗ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം വ്യത്യസ്തമാകാം. അന്തർഭാഗത്തിലുള്ള വ്യത്യാസം ഭൗതിക സ്വഭാവത്തെയും (അറ്റോമിക ആരം, അയോണിക ആരം, അയോണീകരണ എൻഥാൽപി മുതലായവ) രാസ സ്വഭാവത്തെയും സാരമായി സ്വാധീനിക്കുന്നു. തത്ഫലമായി p - ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തിൽ ഒരുപാട് വ്യത്യാസം കാണപ്പെടുന്നു. ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ആകെ തുകയ്ക്ക് തുല്യമാണ് (s ഇലക്ട്രോണുകളുടെയും p ഇലക്ട്രോണുകളുടെയും തുക) p ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ പരമാവധി ഓക്സീകരണാവസ്ഥ. സാധ്യമായ ഓക്സീകരണാവസ്ഥ ആവർത്തനപ്പട്ടികയിൽ വലത്തോട്ട് കൂടുന്നു. ഗ്രൂപ്പ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കൂടാതെ വാലൻസി ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സംഖ്യയിൽ നിന്നും രണ്ടിന്റെ വ്യത്യാസമുള്ള മറ്റ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും പ്രകടിപ്പിക്കാറുണ്ട്. p ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ കാണിക്കുന്ന പ്രധാനപ്പെട്ട ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ പട്ടിക 11.1 ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. ബോറോൺ, കാർബൺ, നൈട്രജൻ ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ഭാരം കുറഞ്ഞ മൂലകങ്ങൾക്ക് ഗ്രൂപ്പ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്കാണ് സ്ഥിരതയുള്ളത്. എന്നാൽ ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് വരുന്തോറും ഭാരം കൂടിയ മൂലകങ്ങൾക്ക് ഗ്രൂപ്പ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥയെക്കാൾ രണ്ട് കുറവുള്ള ഓക്സീകരണാവസ്ഥയ്ക്ക് സ്ഥിരത കൂടി വരുന്നു. ഇതിന് കാരണം “അലസ ജോഡി പ്രഭാവം” (inert pair effect) ആണ്.

പട്ടിക 11.1 *p*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ പൊതു ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസവും ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും

ഗ്രൂപ്പ്	13	14	15	16	17	18
പൊതു ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^1	ns^2np^5	ns^2np^6 (He n^2 $1s^2$)
ഗ്രൂപ്പിലെ ആദ്യഅംഗം	B	C	N	O	F	He
ഗ്രൂപ്പ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥ	+3	+4	+5	+6	+7	+8
മറ്റ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ	+1	+2, – 4	+3, – 3	+4, +2, –2	+5, + 3, +1,	⁻1+6, +4, +2

രണ്ട് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളുടെയും ആപേക്ഷിക സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പുകൾ തോറും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നുണ്ട്. ഇത് യഥാസ്ഥാനത്ത് പ്രതിപാദിക്കുന്നതാണ്.

ആവർത്തനപ്പട്ടികയിൽ അലോഹങ്ങളും ഉപലോഹങ്ങളും കാണപ്പെടുന്നത് *p*-ബ്ലോക്കിന്റെ മാത്രം കൗതുകകരമായ വസ്തുതയാണ്. മൂലകങ്ങളുടെ അലോഹ സ്വഭാവം ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് പോകുന്തോറും കുറയുന്നു. വാസ്തവത്തിൽ *p*-ബ്ലോക്കിലെ ഓരോ ഗ്രൂപ്പിലും ഏറ്റവും ഭാരം കൂടിയ മൂലകത്തിനാണ് ഏറ്റവും കൂടുതൽ ലോഹ സ്വഭാവം. അലോഹ സ്വഭാവത്തിൽ നിന്നും ലോഹസ്വഭാവത്തിലേക്കുള്ള ഈ മാറ്റം ഓരോ ഗ്രൂപ്പിലെയും മൂലകങ്ങളുടെ വൈവിധ്യമാർന്ന രസതന്ത്രത്തിന് കാരണമാണ്.

പൊതുവെ, അലോഹങ്ങൾക്ക് അയൊണീകരണ എൻഥാൽപിയും ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റിയും ലോഹങ്ങളേക്കാൾ ഉയർന്നതാണ്. മറ്റൊരു വിധത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ, ലോഹങ്ങൾ പെട്ടെന്ന് ധനഅയോണുകളും അലോഹങ്ങൾ പെട്ടെന്ന് ഋണഅയോണുകളും ആയി മാറുന്നു. പ്രവർത്തനശേഷി കൂടിയ അലോഹങ്ങളും ലോഹങ്ങളും തമ്മിൽ ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റിയിൽ വലിയ വ്യത്യാസമുള്ളതിനാൽ പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ഉണ്ടാകുന്ന സംയുക്തങ്ങൾ അയോണികമാണ്. എന്നാൽ അലോഹങ്ങൾക്കിടയിലുണ്ടാകുന്ന സംയുക്തങ്ങൾ അവ തമ്മിൽ ചെറിയ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി വ്യത്യാസം മാത്രമുള്ളതിനാൽ സഹസംയോജകമാണ്. മൂലകങ്ങളുടെ ഓക്സൈഡുകളുടെ സ്വഭാവത്തിൽ നിന്നും അലോഹത്തിൽ നിന്നും ലോഹത്തിലേക്കുള്ള വ്യതിയാനം മനസിലാക്കാം. അലോഹത്തിന്റെ ഓക്സൈഡുകൾ അമ്ലഗുണമുള്ളതോ ന്യൂട്രലോ ആയിരിക്കും. അതേസമയം ലോഹഓക്സൈഡുകൾക്ക് ക്ഷാരഗുണമാണുള്ളത്.

p-ബ്ലോക്കിലെ ആദ്യ അംഗം മറ്റുള്ളവയിൽ നിന്നും പ്രധാനമായും രണ്ട് രീതിയിൽ വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുന്നു. ഒന്നാമത്തേത് അവയുടെ വലിപ്പവും അതുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന മറ്റ് എല്ലാ സവിശേഷതകളുമാണ്. ഇതനുസരിച്ച് ഏറ്റവും ഭാരം കുറഞ്ഞ *p* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ ഏറ്റവും ഭാരം കുറഞ്ഞ *s* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങൾ ആയ ലിഥിയവും ബറീലിയവും കാണിക്കുന്ന തരത്തിലുള്ള അതേ വ്യത്യാസങ്ങളാണ് പ്രകടമാക്കുന്നത്. രണ്ടാമത്തെ പ്രധാന വ്യത്യാസം *p* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ മാത്രം സവിശേഷതയാണ്. ഈ സവിശേഷതയ്ക്കു കാരണം, ഭാരം കൂടിയ *p* ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളിൽ (മൂന്നാം പിരീഡു തുടങ്ങി താഴെയുള്ള) *d* ഓർബിറ്റലുകൾ കാണപ്പെടുന്നതും *p* ബ്ലോക്കിലെ രണ്ടാം പിരീഡിലെ മൂലകങ്ങളിൽ *d* ഓർബിറ്റലുകൾ ഇല്ലാത്തതുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. p ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ബോറോൺ തുടങ്ങി രണ്ടാം പിരിയഡിലെ മൂലകങ്ങളുടെ സഹസംയോജകത പരമാവധി 4 ൽ പരിമിതപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. (ഒരു 2s ഉം മൂന്ന് 2p ഓർബിറ്റലുകളും ഉപയോഗിച്ച്) എന്നാൽ $3s^23p^n$ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമുള്ള മൂന്നാം പിരിയഡ് മൂലകങ്ങൾക്ക് $3p$ ക്കും $4s$ നും ഇടയിലായി ശൂന്യമായ 3d ഓർബിറ്റൽ ഉണ്ട്. ഈ d ഓർബിറ്റൽ ഉപയോഗിച്ച് മൂന്നാം പിരിയഡിലുള്ള മൂലകങ്ങൾക്ക് സഹസംയോജകത നാലിൽ കൂടുതൽ ഉയർത്താൻ കഴിയും. ഉദാ: ബോറോൺ $[BF_4]^-$ അയോൺ മാത്രം തരുമ്പോൾ അലൂമിനിയം $[AlF_6]^{3-}$ അയോൺ തരുന്നു. d ഓർബിറ്റലിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യം ഭാരം കൂടിയ മൂലകങ്ങളുടെ രാസസ്വഭാവത്തെ ഒരുപാട് വിധത്തിൽ സ്വാധീനിക്കുന്നു. d ഓർബിറ്റലിന്റെ ലഭ്യതയുടെയും വലുപ്പത്തിന്റെയും സംയോജിത പ്രഭാവം π ബന്ധനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിന് ഈ മൂലക

ങ്ങളെ സ്വാധീനിക്കുന്നു. ഒന്നാം അംഗത്തിന്റെ മറ്റുള്ളവയിൽ നിന്നുമുള്ള വ്യത്യാസമാണ്. $p\pi$ - $p\pi$ ബഹുബന്ധം സ്വയം രൂപീകരിക്കുന്നതും (ഉദാ: C=C, C≡C, N≡N) മറ്റു രണ്ടാം നിര മൂലകങ്ങളുമായി രൂപീകരിക്കുന്നതും (ഉദാ: C=O, C=N, C≡N, N=O) ഇത്തരം π ബന്ധനം ഭാരം കൂടിയ pബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളിൽ ശക്തമല്ല. ഭാരം കൂടിയ മൂലകങ്ങൾ d ഓർബിറ്റൽ ഉൾപ്പെടുന്ന π ബന്ധനം ($d\pi$ $p\pi$, $d\pi$ $d\pi$) ആണ് ഉണ്ടാക്കുന്നത്. d ഓർബിറ്റലുകൾക്ക് p ഓർബിറ്റലുകളേക്കാൾ ഊർജം കൂടുതലായതിനാൽ തന്മാത്രകളുടെ ആകെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് രണ്ടാംനിര $p\pi$ - $p\pi$ ബന്ധനത്തേക്കാൾ കുറവ് സംഭാവന മാത്രമേ ഇവ നൽകുന്നുള്ളൂ. ഒരേ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ഒന്നാം മൂലകവുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഭാരം കൂടിയ മൂലകങ്ങൾക്ക് വലിയ ഉപസംയോജക സംഖ്യയാണ് സംയുക്തങ്ങളിലുള്ളത്. ഉദാ: +5 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ നൈട്രജനും ഫോസ്ഫറസും ഓക്സോ ആനയോണുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. NO_3^- (ഉപസംയോജകത മൂന്ന്, ഒരു നൈട്രജൻ p ഓർബിറ്റൽ ഉൾപ്പെടുന്ന π ബന്ധനം) PO_4^{3-} (ഉപസംയോജകത നാല്, s ഉം p ഉം d ഉം π ബന്ധനത്തിന് സംഭാവന നൽകുന്നു.) ആവർത്തന പട്ടികയിലെ 13-ാം ഗ്രൂപ്പ്, 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളെക്കുറിച്ച് ഈ യൂണിറ്റിൽ പഠിക്കും.

11.1 13 – ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ : ബോറോൺ കുടുംബം

13–ാം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങൾ സ്വഭാവത്തിൽ വലിയ അന്തരം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. ബോറോൺ ഒരു മാതൃകാ അലോഹമാണ്. അലൂമിനിയം ഒരു ലോഹമാണെങ്കിലും ബോറോണുമായി വളരെ രാസസാമ്യതകൾ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. ഗാലിയത്തിനും ഇൻഡിയത്തിനും താലിയത്തിനും നൈഹോണിയത്തിനും ലോഹസ്വഭാവം ആണുള്ളത്.

ബോറോൺ ദുർലഭമായ ഒരു മൂലകമാണ്. പ്രധാനമായും ഓർത്തോ ബോറിക് ആസിഡ് (H_3BO_3), ബൊറാക്സ്, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ കെർണൈറ്റ്, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ എന്നിവയിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ഇന്ത്യയിൽ ലഡാക്കിലെ പ്യൂഗാ താഴ്‌വരയിലും രാജസ്ഥാനിലെ സംബാർ തടാകത്തിലും ബൊറാക്സ് കാണപ്പെടുന്നു. ഭൂവൽക്കത്തിൽ ബോറോണിന്റെ ലഭ്യത 0.0001% ആണ്. ^{10}B (19%), ^{11}B (81%) ഇവ ബോറോണിന്റെ രണ്ട് ഐസോടോപ്പുകൾ ആണ്. ഭൂവൽക്കത്തിൽ ഏറ്റവും കൂടുതൽ ലഭ്യമായ ലോഹവും ലഭ്യതയിൽ മൂന്നാം സ്ഥാനത്തുള്ള മൂലകവും (8.3%) മാസ് അലൂമിനിയം ആണ്. സിലിക്കണും (27.7%) ഓക്സിജനും (45.5%)ആണ് ലഭ്യതയിൽ യഥാക്രമം രണ്ടും ഒന്നും സ്ഥാനത്തുള്ളത്. ബോക്സൈറ്റും Al_2O_3. $2H_2O$ ക്രയോലൈറ്റും Na_3AlF_6 ആണ് അലൂമിനിയത്തിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട ധാതുക്കൾ ഇന്ത്യയിൽ മദ്ധ്യപ്രദേശ്, കർണ്ണാടകം, ഒറീസ, ജമ്മു എന്നിവിടങ്ങളിൽ മൈക്കയുടെ രൂപത്തിൽ അലൂമിനിയം കാണപ്പെടുന്നു. പ്രകൃതിയിൽ ദുർലഭമായ മൂലകങ്ങളാണ് ഗാലിയവും ഇൻഡിയവും താലിയവും. നിഹോണിയത്തിന്റെ പ്രതീകം Nh ഉം അറ്റോമികനമ്പർ 113 ഉം അറ്റോമിക ഭാരം 286 ഗ്രാം /മോളും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം [Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2\,7p^1$ ഉം ആണ്. വളരെക്കുറഞ്ഞ അളവിൽ മാത്രമേ ഈ മൂലകം ഉൽപ്പാദിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളൂ. ഈ മൂലകത്തിന്റെ ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള ഐസോടോപ്പിന്റെ അർധായുസ്സ് വെറും 20 സെക്കന്റാണ്. ഇക്കാരണത്താൽ ഈ മൂലകത്തിന്റെ രസതന്ത്രം കൂടുതലായി മനസ്സിലാക്കുവാൻ സാധിച്ചിട്ടില്ല.

കൃത്രിമമായി നിർമിച്ചെടുത്ത റേഡിയോ ആക്ടീവ് മൂലകമാണ് നിഹോണിയം. ഈ ഗ്രൂപ്പിലെ നിഹോണിയം ഒഴികെയുള്ള മറ്റു മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും ഭൗതികവും രാസപരവുമായ സവിശേഷതകൾ ചുവടെ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

11.1.1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^1 എന്നതാണ്. ഉത്കൃഷ്ട വാതകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമാണ് ബോറോണിന്റെയും അലൂമിനിയത്തിന്റെയും അന്തർഭാഗത്തുള്ളത്. ഗാലിയത്തിനും ഇൻഡിയത്തിനും ഉത്കൃഷ്ട വാതകവിന്യാസത്തോടൊപ്പം $10d$ ഇലക്ട്രോൺ കൂടി ഉണ്ട്, താലിയത്തിന് ഉത്കൃഷ്ട വാതക ഇലക്ട്രോണിനെക്കൂടാതെ 10d ഇലക്ട്രോണുകളും $14f$ ഇലക്ട്രോണുകളും അധികമായുണ്ട്. യൂണിറ്റ് 10 ൽ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്ന രണ്ട് ഗ്രൂപ്പുകളെക്കാൾ സങ്കീർണ്ണമായ ഇലക്ട്രോൺ ഘടനയാണ് ഈ ഗ്രൂപ്പിനുള്ളത്. ഇലക്ട്രോൺ ഘടനയിലുള്ള ഈ വ്യത്യാസം അവയുടെ മറ്റ് സവിശേഷതകളെ സ്വാധീനിക്കുന്നുണ്ട്. തത്ഫലമായി ഗ്രൂപ്പിലുള്ള എല്ലാ മൂലകങ്ങളുടെയും രസതന്ത്രത്തെയും സ്വാധീനിക്കുന്നു.

11.1.2 അറ്റോമിക ആരം

ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും പുതിയ ഷെല്ലുകൾ ചേർക്കപ്പെടുന്നതിനാൽ അറ്റോമിക ആരം കൂടണമെന്നാണ് പ്രതീക്ഷിക്കുന്നത്. എന്നാൽ ഒരു വ്യതിയാനം കാണപ്പെടുന്നു. ഗാലിയത്തിന്റെ അറ്റോമിക ആരം അലൂമിനിയത്തിന്റേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. ആന്തരിക ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിന്റെ വ്യതിയാനത്തിൽ നിന്നും ഇത് നമുക്ക് മനസിലാക്കാൻ കഴിയും. ഉള്ളിലുള്ള പത്ത് d ഇലക്ട്രോണുകളുടെ തീരെ കുറഞ്ഞ സ്ക്രീനിങ്ങ് എഫക്ട് മൂലം, ഗാലിയത്തിന്റെ ഉയർന്ന ന്യൂക്ലിയർ ചാർജ് ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണിനെ കൂടുതൽ ആകർഷിക്കുന്നു. അതിനാൽ അതിന്റെ അറ്റോമിക ആരം (135 pm) അലൂമിനിയത്തിന്റേതിനെക്കാൾ (143 pm) കുറവാണ്.

11.1.3 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയുടെ വിലകൾ പൊതുവെ സംഭവിക്കുന്നതുപോലെ ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ടുപോകുന്തോറും നിർവിഘ്നം കുറയുന്നില്ല. B മുതൽ Al വരെയുള്ള കുറവ് അവയുടെ വലുപ്പം കൂടുന്നതിനാലാണ്. അലൂമിനിയത്തിനും ഗാലിയത്തിനും ഇടയിലും ഇൻഡിയത്തിനും താലിയത്തിനും ഇടയിലുള്ള അയോണീകരണ എൻഥാൽപി വിലയിലുള്ള വ്യതിയാനത്തിനു കാരണം, താഴ്ന്ന സ്ക്രീനിങ്ങ് ഇഫക്ടുള്ള *d* ഇലക്ട്രോണുകൾക്കും *f* ഇലക്ട്രോണുകൾക്കും ന്യൂക്ലിയർ ചാർജിൽ ഉണ്ടാകുന്ന വർധനവിനെ പൂർണമായി തടസ്സപ്പെടുത്താൻ സാധിക്കാത്തതിനാലാണ്.

$\Delta_i H_1 < \Delta_i H_2 < \Delta_i H_3$ എന്നതാണ് അയോണീകരണ എൻഥാൽപിയുടെ പ്രതീക്ഷിതക്രമം. ആദ്യമൂന്ന് അയോണീകരണ എൻഥാൽപികളുടെയും തുക വളരെ വലുതാണ്. ഇതിന്റെ സ്വാധീനം അവയുടെ രാസസ്വഭാവത്തിൽ നിന്നും കണ്ടെത്താം.

11.1.4 വിദ്യുത് ഋണത (Electronegativity)

ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും B മുതൽ Al വരെ വിദ്യുത് ഋണത കുറയുന്നു പിന്നീട് പരിമിതമായി കൂടുന്നു. അറ്റോമിക വലുപ്പത്തിലുള്ള അന്തരമാണ് ഇതിന് കാരണം.

11.1.5 ഭൗതിക സ്വഭാവങ്ങൾ

ബോറോൺ അലോഹമാണ്. ഇത് കാഠിന്യമേറിയ കറുത്ത ഖരമാണ്. ഇത് പല രൂപാന്തരങ്ങളായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു. വളരെ ശക്തമായ പരൽ ജാലികയുള്ളതിനാൽ ബോറോണിന്റെ ദ്രവണാങ്കം വളരെ ഉയർന്നതാണ്. ശേഷമുള്ളവ താഴ്ന്ന ദ്രവണാങ്കവും കൂടിയ വിദ്യുത്ചാലകതയുമുള്ള മൃദുലോഹങ്ങളാണ്. ഗാലിയത്തിന്റെ താഴ്ന്ന ദ്രവണാങ്കം (303K) കാരണം ഉഷ്ണകാലത്ത് ഇത് ദ്രാവകമായി മാറുന്നു. ഇതിന്റെ ഉയർന്ന തിളനില (2676 K) കാരണം വളരെ കൂടിയ ഊഷ്മാവ് അളക്കാനുള്ള വസ്തുവായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ബോറോൺ മുതൽ താലിയം വരെ ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും സാന്ദ്രത കുറയുന്നു.

11.1.6 രാസ സ്വഭാവങ്ങൾ

ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും രാസപ്രവർത്തന പ്രവണതയും

ബോറോണിന്റെ വലുപ്പക്കുറവ് കാരണം ആദ്യമൂന്ന് അയോണൈസേഷൻ എൻഥാൽപികളുടെയും തുക

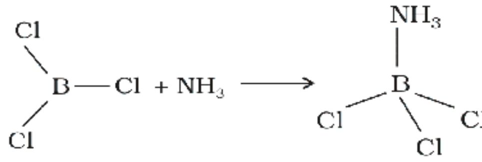
പട്ടിക 11.2 13-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമിക, ഭൗതിക സ്വഭാവങ്ങൾ

സ്വഭാവ സവിശേഷത		മൂലകം				
		ബോറോൺ B	അലൂമിനിയം Al	ഗാലിയം Ga	ഇൻഡിയം In	താലിയം Tl
അറ്റോമികനമ്പർ		5	13	31	49	81
അറ്റോമികഭാരം ($g\ mol^{-1}$)		10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം		$[He]2s^2 2p^1$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
അറ്റോമികആരം/pm[a]		(88)	143	135	167	170
അയോണിക ആരം M^{3+}/pm[b]		(27)	53.5	62.0	80.0	88.5
അയോണിക ആരം M^{-}/pm		-	-	120	140	150
അയോണികരണ എൻഥാപി ($kJ\ mol^{-1}$)	$\Delta_i H_1$	801	577	579	558	589
	$\Delta_i H_2$	2427	1816	1979	1820	1971
	$\Delta_i H_3$	3659	2744	2962	2704	2877
ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റി[c]		2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
സാന്ദ്രത /$g\ cm^{-3}$ at 298 K		2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
ദ്രവണാങ്കം / K		2453	933	303	430	576
തിളനില / K		3923	2740	2676	2353	1730
$E^{\ominus}$ / V for (M^{3+}/M)		-	–1.66	–0.56	–0.34	+1.26
$E^{\ominus}$ / V for (M^{-}/M)		-	+0.55	-0.79(ആസിഡ്) –1.39(ആൽക്കലി)	–0.18	–0.34

[a]ലോഹീയആരം, [b] 6-കോ-ഓർഡിനേഷൻ, [c] പോളിങ് സ്കെയിൽ,

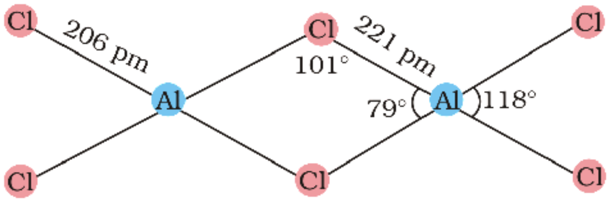
വളരെ ഉയർന്നതാണ്. ആയതിനാൽ ഇത് +3 അയോൺ ഉണ്ടാക്കുന്നതിന് പകരം സഹസംയോജക സംയുക്തങ്ങളാണുണ്ടാക്കുന്നത്. അലൂമിനിയത്തിന്റെ ആദ്യ മൂന്ന് അയോണൈസേഷൻ എൻഥാൽപികളുടെ തുക കുറവായതിനാൽ അത് Al^{3+} അയോൺ ഉണ്ടാക്കുന്നു. വിദ്യുത്ധനത കൂടിയ ഒരു ലോഹമാണ് അലൂമിനിയം. ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്കു പോകുമ്പോൾ *d*, *f* ഓർബിറ്റലുകളുടെ കുറഞ്ഞ ഷീൽഡിങ്ങ് എഫക്ട് കാരണം കൂടിയ ന്യൂക്ലിയാർ ചാർജ് *ns* ഇലക്ട്രോണിനെ ശക്തമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ (അലസജോഡി പ്രഭാവം) അവയ്ക്ക് ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടാൻ തടസ്സമുണ്ടാകുന്നു. അതിനാൽ *p* ഇലക്ട്രോൺ മാത്രമായിരിക്കും ബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നുത്. Ga, In, Tl ഇവയ്ക്ക് +1, +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണപ്പെടുന്നു. +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടെ അപേക്ഷിക സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും കൂടുന്നു: Al<Ga<In<Tl. താലിയത്തിന് +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയേക്കാൾ പ്രബലമായത് +1 ആണ്. ഊർജ്ജ മാനദണ്ഡങ്ങൾ അനുസരിച്ച് +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ളവയേക്കാൾ +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള സംയുക്തങ്ങൾ കൂടുതൽ അയോണിക സ്വഭാവമുള്ളവയാണ്.

ആറ് ഇലക്ട്രോണുകൾ മാത്രമാണ് ത്രിസംയോജകാവസ്ഥയിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളിൽ (ഉദാ: BF_3 യിൽ ബോറോൺ) ഉള്ളത്. അത്തരം **ഇലക്ട്രോൺ അപര്യാപ്തത** തന്മാത്രകൾക്ക് ഒരു ജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ സ്വീകരിച്ച് സ്ഥിരതയുള്ള ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം കൈവരിക്കാവുന്നതിനാൽ അവ ലൂയിസ് ആസിഡുകളായി പെരുമാറുന്നു. ലൂയിസ് ആസിഡായി പെരുമാറാനുള്ള പ്രവണത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് വലുപ്പം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് കുറയുന്നു. BCl_3 അമോണിയയിൽ നിന്നും ഒരു ഏകാന്ത ജോഡി ഇലക്ട്രോണിനെ സ്വീകരിച്ച് $BCl_3 \cdot NH_3$ ഉണ്ടാകുന്നു.



സമതലീയം (പ്ലാനർ) ചതുർകം

$AlCl_3$ ജോഡി രൂപീകരിച്ച് സ്ഥിരത കൈവരിക്കുന്നു.



ചതുർകം

ത്രിസംയോജകാവസ്ഥയിൽ മിക്കവാറും എല്ലാ സംയുക്തങ്ങളും സഹസംയോജകവും ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാകുന്നതുമാണ്. ഉദാഹരണമായി ട്രൈക്ലോറൈഡുകൾ ജല വിശ്ലേഷണത്തിലൂടെ $\left[M(OH)_4\right]^-$ എന്ന ടെട്രാഹിഡ്രൽ (ചതുർക) സ്പീഷീസ് ഉണ്ടാക്കുന്നു. M മൂലകം sp^3 ഹൈബ്രിഡൈസേഷനിലാണ്. അമ്ലീകരിച്ച ജലത്തിൽ അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡ് $\left[Al(H_2O)_6\right]^{3+}$ എന്ന അഷ്ടഫലകീയ അയോൺ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഈ സങ്കര അയോണിൽ 3d ഓർബിറ്റലുകൾ ഉപയോഗപ്പെടുത്തി അലൂമിനിയം sp^3d^2 ഹൈബ്രിഡൈസേഷനിൽ ആണ്.

പ്രശ്നം 11.1

Al^{3+}/Al, Tl^{3+}/Tl ഇവയുടെ സ്റ്റാൻഡേർഡ് ഇലക്ട്രോഡ് പൊട്ടൻഷ്യൽ (E°) യഥാക്രമം -1.66V ഉം +1.26V ഉം ആണ്. രണ്ട് ലോഹങ്ങളും M^{3+} അയോൺ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനെക്കുറിച്ച് പ്രവചിക്കുക. അവയുടെ വിദ്യുത്ധന സ്വഭാവം താരതമ്യം ചെയ്യുക.

ഉത്തരം

രണ്ടിന്റെയും പ്രമാണ പൊട്ടൻഷ്യൽ വിലകളിൽ നിന്നും അലൂമിനിയത്തിനാണ് Al^{3+} അയോൺ ഉണ്ടാക്കാനുള്ള പ്രവണത കൂടുതൽ. Tl^{3+} ലായനിയിൽ അസ്ഥിരമാണെന്ന് മാത്രമല്ല ഒരു ശക്തി കൂടിയ ഓക്സീകാരികൂടി ആണ്. ലായനിയിൽ Tl^{+} ന് Tl^{3+} നേക്കാൾ സ്ഥിരത ഉണ്ട്. അലൂമിനിയത്തിന് +3 അയോണുകൾ സുഗമമായി ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയുന്നതുകൊണ്ട് താലിയത്തേക്കാൾ കൂടുതൽ വിദ്യുത്ധനത ഉണ്ട്.

(i) വായുവുമായുള്ള പ്രവർത്തനം

പരൽ രൂപത്തിൽ ബോറോൺ പ്രതിപ്രവർത്തനോന്മുഖമല്ല. അലൂമിനിയത്തിന്റെ പ്രതലത്തിൽ കനംകുറഞ്ഞ ഓക്സൈഡ് പാളി രൂപപ്പെടുന്നു. അതിനാൽ അത് പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്നില്ല. അമോർഫസ് ബോറോണും അലൂമിനിയം ലോഹവും വായുവിൽ ചൂടാ ¡ þ ¼ mÀ b Y nÂ aw B_2O_3, Al_2O_3 ഇവ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ ഡൈനൈട്രജനുമായി ഇവ നൈട്രൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു.

$$2E(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2E_2O_3(s)$$
$$2E(s) + N_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2EN(s)$$

(E = മൂലകം)

ഈ ഓക്സൈഡുകളുടെ സ്വഭാവം ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. അമ്ലത്വമുള്ള ബോറോൺ ട്രൈഓക്സൈഡ് ക്ഷാര (ലോഹീയ)

ഓക്സൈഡുകളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ലോഹബോറേറ്റുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. അലൂമിനിയത്തിന്റെയും ഗാലിയത്തിന്റെയും ഓക്സൈഡുകൾ ഉഭയധർമി ഓക്സൈഡുകളാണ്. ഇൻഡിയത്തിന്റെയും താലിയത്തിന്റേയും ക്ഷാര ഓക്സൈഡാണ്.

(ii) അമ്ലങ്ങളും ക്ഷാരങ്ങളുമായുള്ള പ്രവർത്തനം

ഒരു വിധം വലിയ ഊഷ്മാവിൽപ്പോലും ബോറോൺ അമ്ലവുമായും ക്ഷാരവുമായും പ്രവർത്തിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ അലൂമിനിയം അമ്ലത്തിലും ജലീയക്ഷാരത്തിലും ലയിച്ച് ഉഭയധർമിസ്വഭാവം പ്രകടമാക്കുന്നു.

അലൂമിനിയം നേർപ്പിച്ച HCl ൽ ലയിക്കുകയും ഹൈഡ്രജനെ ഉൽസർജിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

$$2Al(s) + 6HCl\,(aq) \rightarrow 2Al^{3+}\,(aq) + 6Cl^{-}\,(aq) + 3H_2\,(g)$$

എന്നാൽ ഗാഢ നൈട്രിക് അമ്ലം അലൂമിനിയം വീണ്ടും പ്രവർത്തിക്കാത്ത തരത്തിൽ അതിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ ഓക്സൈഡ്പാളി രൂപീകരിക്കുന്നു.

അലൂമിനിയം ജലീയക്ഷാരവുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ഡൈഹൈഡ്രജനെ സ്വതന്ത്രമാക്കുന്നു.

$$2Al\,(s) + 2NaOH(aq) + 6H_2O(l) \downarrow 2\,Na^{-}[Al(OH)_4]\,(aq) + 3H_2(g)$$

സോഡിയം ടെട്രാഹൈഡ്രോക്സ്അലുമിനേറ്റ് (III)

(iii) ഹാലൊജനുകളുമായുള്ള ക്രിയാശീലത

ഈ മൂലകങ്ങൾ ഹാലൊജനുകളുമായി പ്രവർത്തിച്ച് ട്രൈഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു (TlI_3 ഒഴികെ)

$$2E(s) + 3\,X_2\,(g) \rightarrow 2EX_3\,(s)$$

$$(X = F, Cl, Br, I)$$

പ്രശ്നം 11.2

നിർജല അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ കുപ്പിക്ക് ചുറ്റും വെളുത്ത പുക കാണപ്പെടുന്നു. കാരണമെന്ത്?

ഉത്തരം

അന്തരീക്ഷത്തിലെ ഈർപ്പത്തിൽ നിർജല അലൂമിനിയം ക്ലോറൈഡ് ഭാഗികമായി ഹൈഡ്രോളൈസ് ചെയ്ത് HCl പുറന്തള്ളുന്നു. ഈർപ്പം കലർന്ന HCl വെളുത്ത നിറത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു.

11.2 പ്രധാന പ്രവണതകളും ബോറോണിന്റെ വ്യത്യസ്ത സവിശേഷതകളും

13-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ രാസ സ്വഭാവത്തിൽ ചില പ്രത്യേക പ്രവണതകൾ കാണാൻ കഴിയും. ഈ മൂലകങ്ങളുടെ ട്രൈ ക്ലോറൈഡുകളും ബ്രോമൈഡുകളും അയൊഡൈഡുകളും സഹസംയോജകവും ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാകുന്നതുമാണ്. ടെട്രാഹെഡ്രൽ $[M(OH)_4]^{-}$, ഒക്ടാഹെഡ്രൽ $[M(H_2O)_6]^{3+}$ എന്നിവ (ബോറോൺ ഒഴികെ) ജലീയമാധ്യമത്തിൽ നിലനിൽക്കുന്നു.

മോണോമെറിക് ട്രൈഹാലൈഡുകൾ ഇലക്ട്രോൺ ന്യൂനമായതിനാൽ ശക്തമായ ലൂയിസ് അമ്ലങ്ങളാണ്. ബോറോൺ ട്രൈഫ്ളൂറൈഡ് ലൂയിസ് അമ്ലമാണ്. ബോറോൺ ട്രൈഫ്ളൂറൈഡ് ലൂയിസ് ബേസായ NH_3 യുമായി സുഗമമായി പ്രവർത്തിച്ച് ബോറോണിന് ചുറ്റുമുള്ള അഷ്ടകം പൂർത്തിയാക്കുന്നു.

$$F_3B + :NH_3 \rightarrow F_3B \leftarrow NH_3$$

d ഓർബിറ്റലിന്റെ അഭാവം കൊണ്ട് ബോറോണിന്റെ പരമാവധി സഹസംയോജകത 4 ആകുന്നു. മറ്റ് മൂലകങ്ങൾക്ക് d ഓർബിറ്റൽ ഉള്ളതിനാൽ സഹസംയോജകത നാലിൽ കൂടുതൽ പ്രതീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. മിക്കവാറും മറ്റ് ലോഹഹാലൈഡുകൾ (ഉദാ: $AlCl_3$) ഹാലെജൻ സേതുവഴി (ഉദാ: Al_2Cl_6) ദ്വിതയീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഹാലൊജനിൽ നിന്നും ഇലക്ട്രോണുകളെ സ്വീകരിച്ചാണ് ഹാലൊജൻ സേതു തന്മാത്രകളിൽ ലോഹം അഷ്ടകം പൂർത്തീകരിച്ചിരിക്കുന്നത്.

പ്രശ്നം 11.3

ബോറോണിന് BF_6^{3-} അയോൺ രൂപീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നില്ല. വിശദമാക്കുക.

ഉത്തരം

d ഓർബിറ്റലുകളുടെ അഭാവം കൊണ്ട് ബോറോണിന് അതിന്റെ അഷ്ടകം വിപുലീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നില്ല. അതിനാൽ ബോറോണിന് അതിന്റെ പരമാവധി സഹസംയജകത 4 ലും കൂട്ടാൻ കഴിയുന്നില്ല.

11.3 ബോറോണിന്റെ ചില പ്രധാനപ്പെട്ട സംയുക്തങ്ങൾ

ബോറോണിന്റെ പ്രയോജനപ്രദമായ സംയുക്തങ്ങളാണ് ബൊറാക്സും ഓർത്തോബോറിക് അമ്ലവും ഡൈബൊറൈനും അവയുടെ രസതന്ത്രം ചുരുക്കി പഠിക്കാം.

11.3.1 ബൊറാക്സ്

ബോറോണിന്റെ ഏറ്റവും പ്രധാന സംയുക്തമാണ് ബൊറാക്സ് $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ എന്ന സൂത്രവാക്യമുള്ള ഇത് വെളുത്ത പാൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരവസ്തുവാണ്. യഥാർത്ഥത്തിൽ ഇതിൽ ടെട്രാന്യൂക്ലിയാർ യൂണിറ്റുകൾ $\left[B_4O_5\,(OH)_4\right]^{2-}$ ഉള്ളതിനാൽ ശരിക്കുമുള്ള സൂത്രവാക്യം $Na_2[B_4O_5\,(OH)_4].8H_2O$ എന്നാണ് ബൊറാക്സ് ജലത്തിൽ ലയിച്ച് ക്ഷാരലായനി ഉണ്ടാകുന്നു.

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3$$

ചൂടാകുമ്പോൾ ബൊറാക്സിന് ജലം നഷ്ടപ്പെടുകയും വീർത്ത് വരുകയും ചെയ്യുന്നു. വീണ്ടും ചൂടാക്കിയാൽ

ഒരു സുതാര്യദ്രാവകമായി മാറുകയും തുടർന്ന് ഖനീഭവിച്ച് ബൊറാക്സ് ബീഡ് എന്നറിയപ്പെടുന്ന ഗ്ലാസ് പോലുള്ള വസ്തു ഉണ്ടാകുന്നു.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \xrightarrow{\Delta} Na_2B_4O_7 \xrightarrow{\Delta} 2NaBO_2 + B_2O_3$$

സോഡിയം മെറ്റാ ബോറേറ്റ് ബോറിക് അൺഹൈഡ്രൈഡ്

ഒരുപാട് സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെ മെറ്റാ ബോറേറ്റുകൾക്ക് സവിശേഷമായ നിറമുണ്ട്. അതുകൊണ്ട് സംക്രമണ മൂലകങ്ങളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിന് ബൊറാക്സ് ബീഡ് ടെസ്റ്റ് ഉപയോഗിക്കാം. ഉദാ: CoO യും ബൊറാക്സും ഒരു പ്ലാറ്റിനം വലയത്തിൽ വച്ച് ചൂടാകുമ്പോൾ നീലനിറത്തിലുള്ള $Co(BO_2)_2$ ബീഡ് രൂപപ്പെടുന്നു.

11.3.2 ഓർത്തോബോറിക് ആസിഡ്

തൊട്ടാൽ സോപ്പുപോലെയുള്ള ഒരു വെളുത്ത പരൽ രൂപത്തിലുള്ള ഖരവസ്തുവാണ് ഓർത്തോബോറിക് ആസിഡ്, H_3BO_3. ജലത്തിൽ പരിമിതമായും എന്നാൽ ചൂട് വെള്ളത്തിൽ അധികമായും ഇത് ലയിക്കുന്നു. ബൊറാക്സിന്റെ ജലീയ ലായനിയെ അമ്ലീകരിച്ച് ഇത് നിർമ്മിക്കാം.

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O \rightarrow 2NaCl + 4B(OH)_3$$

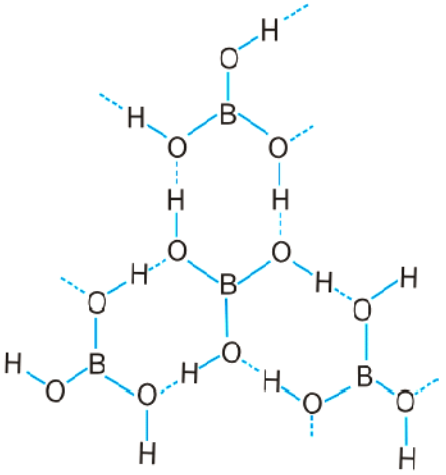
മിക്കവാറും ബോറോൺ സംയുക്തങ്ങളെ (ഹാലൈഡുകൾ ഹൈഡ്രൈഡുകൾ ആദിയായവ) ജലവിശ്ലേഷണം (ജലവുമായോ നേർപ്പിച്ച അമ്ലവുമായോ ഉള്ള രാസപ്രവർത്തനം) നടത്തിയും ഓർത്തോ ബോറിക് ആസിഡ് നിർമിക്കാം. ഇതിന് പാളീഘടനയാണുള്ളത്. ചിത്രം 11.1 കാണിച്ചിരിക്കുന്നത് പോലെ സമതല (planar)BO_3 യൂണിറ്റുകൾ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം വഴി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.

ബോറിക് ആസിഡ് വീര്യം കുറഞ്ഞ ഏകബേസിക അമ്ലമാണ്. ഇത് പ്രോട്ടോണിക അമ്ലമല്ല എന്നാൽ ഹൈഡ്രോക്സിലൽ അയോണിൽ നിന്നും ഇലക്ട്രോൺ ജോടി സ്വീകരിക്കുന്ന ലൂയിസ് അമ്ലമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

$$B(OH)_3 + 2HOH \rightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

370K ന് മുകളിൽ ചൂടാക്കുമ്പോൾ ഓർത്തോബോറിക് ആസിഡ് മെറ്റാബോറിക് അമ്ലമായി (HBO_2) മാറുന്നു. വീണ്ടും ചൂടാക്കുമ്പോൾ ബോറിക് ഓക്സൈഡ്, B_2O_3 ലഭിക്കുന്നു.

$$H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta} HBO_2 \xrightarrow{\Delta} B_2O_3$$



ചിത്രം 11. 1 ബോറിക് ആസിഡിന്റെ ഘടന; കുത്തുകളിട്ട വരകൾ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തെ പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്നു.

പ്രശ്നം 11.4

ബോറിക് ആസിഡ് വീര്യം കുറഞ്ഞ ആസിഡായി കരുതപ്പെടാൻ കാരണമെന്ത്?

ഉത്തരം

ബോറിക് അമ്ലത്തിന് സ്വയം H^- പുറന്തള്ളാൻ കഴിയുന്നില്ല എന്നതാണ് ഇതിനു കാരണം. ഇത് ജല തന്മാത്രയിൽ നിന്നും OH അയോണിനെ സ്വീകരിച്ച് അഷ്ടകം പൂർത്തിയാക്കുകയും അപ്രകാരം H^+ നെ പുറന്തള്ളുകയും ചെയ്യുന്നു.

11.3.3 ഡൈബോറേൻ, B_2H_6

അറിയപ്പെടുന്ന ബോറോൺ ഹൈഡ്രുകളിൽ ഏറ്റവും ലളിതമായതാണ് ഡൈബൊറേൻ. ഡൈഈഥൈൽ ഈതർ മാധ്യമത്തിൽ ബോറോൺ ട്രൈ ഫ്ളൂറൈഡ് $LiAlH_4$ മായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ച് ഇത് നിർമിക്കാം.

$$4BF_3 + 3\ LiAlH_4 \rightarrow 2B_2H_6 + 3LiF + 3AlF_3$$

സോഡിയം ബോറോ ഹൈഡ്രൈഡിനെ അയോഡിനുമായി ഓക്സീകരിച്ച് ഡൈബോറേൻ നിർമിക്കുന്നത് പരീക്ഷണശാലയിലെ ഉചിതമായ നിർമാണ രീതിയാണ്.

$$2NaBH_4 + I_2 \rightarrow B_2H_6 + 2NaI + H_2$$

BF_3, സോഡിയം ഹൈഡ്രൈഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ച് വ്യാവസായികമായ തോതിൽ ഡൈബോറേൻ നിർമിക്കാം.

$$2BF_3 + 6NaH \xrightarrow{450K} B_2H_6 + 6NaF$$

180 K തിളനിലയുള്ള, നിറമില്ലാത്ത വിഷമയമായ ഒരു വാതകമാണ് ഡൈബോറേൻ. അന്തരീക്ഷവായുവിൽ തുറന്നുവയ്ക്കുമ്പോൾ ഡൈബോറേൻ സ്വമേധയാ കത്തുന്നു. ഓക്സിജനിൽ ജ്വലിച്ച് ധാരാളം ഊർജം ഉൽസർജിക്കുന്നു.

$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O;$

$$\Delta_c H^V = -1976 \text{ kJ mol}^{-1}$$

മിക്കവാറും ഉന്നത ബോറേനുകളെല്ലാം വായുവിൽ സ്വമേധയാ കത്തും. ബോറേനുകൾ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് എളുപ്പത്തിൽ വിധേയമായി ബോറിക് അമ്ലം ലഭ്യമാകുന്നു.

$$B_2H_6(g) + 6H_2O(l) \rightarrow 2B(OH)_3(aq) + 6H_2(g)$$

ലൂയീസ് ബേസുകളുമായി (L) ഡൈബോറേൻ വിഘടനപ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന് വിധേയമായി ബോറേൻ യോഗജന്യം (adduct) ഉണ്ടാകുന്നു.

$$B_2H_6 + 2\ NMe_3 \rightarrow 2BH_3 \cdot NMe_3$$

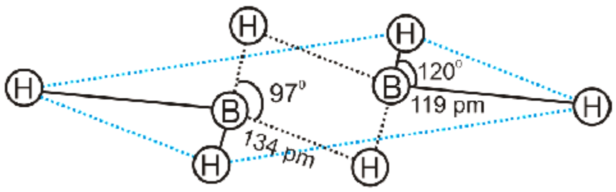
$$B_2H_6 + 2\ CO \rightarrow 2BH_3 \cdot CO$$

അമോണിയയുമായി ഡൈബോറേൻ പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ആദ്യം $B_2H_6.2NH_3$ യും (ഇതിനെ $[BH_2(NH_3)_2]^+ [BH_4]^-$ എന്ന സൂത്രവാക്യത്തിലെഴുതാം) വീണ്ടും ചൂടാക്കുമ്പോൾ, അകാർബണിക ബെൻസീൻ എന്നറിയപ്പെടുന്ന ബോറസീൻ, $B_3N_3H_6$ യും ഉണ്ടാകുന്നു.

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 3[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$$

$$\xrightarrow{Heat} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

ഡൈബോറേന്റെ ഘടന ചിത്രം 11.2(a) യിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. നാല് അഗ്രഭാഗ (terminal) ഹൈഡ്രജനും



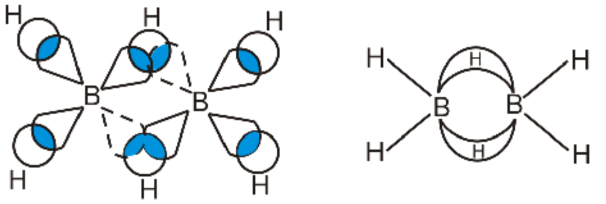
ചിത്രം *11.2(a)* B_2H_6 .....

രണ്ട് ബോറോൺ ആറ്റങ്ങളും ഒരു പ്രതലത്തിലാണ്. ഈ പ്രതലത്തിന് മുകളിലും താഴെയുമായി രണ്ട് സേതു ഹൈഡ്രജനുകളും (bridging hydrogens) ഉണ്ട്. നാല് അഗ്രഭാഗ B-H ബന്ധനങ്ങൾ സാധാരണ ദ്വികേന്ദ്ര-ദ്വിഇലക്ട്രോൺ ബന്ധനങ്ങളും അതേ സമയം രണ്ട് സേതു (B-H-B) ബന്ധനങ്ങൾ വ്യത്യസ്തവും ചിത്രം 11.2 (b) യിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നപോലെ ത്രികേന്ദ്ര-ദ്വിഇലക്ട്രോൺ ബന്ധനമെന്നും വിശദീകരിക്കാവുന്നതാണ്.

ബോറോൺ ഹൈഡ്രൈഡോബോറേറ്റുകളുടെ ഒരു ശ്രേണിതന്നെ രൂപീകരിക്കുന്നുണ്ട്. ഇതിൽ ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ടത്. ചതുഷ്ഫലകീയ $[BH_4]^-$ അയോണാണ്. നിരവധി ലോഹങ്ങളുടെ ടെട്രാഹൈഡ്രിഡോ ബൊറേറ്റുകൾ അറിയപ്പെടുന്നുണ്ട്. ലോഹഹൈഡ്രൈഡുകളെ ഡൈഈതൈൽ ഈതറിൽ B_2H_6 മായി പ്രവർത്തിപ്പിച്ച് ബോറോ ഹൈഡ്രൈഡുകൾ എന്നുകൂടി അറിയപ്പെടുന്ന, ലിഥിയത്തിന്റെയും സോഡിയത്തിന്റെയും ടെട്രാഹൈഡ്രിഡോ ബോറേറ്റുകൾ നിർമിക്കുന്നു.

$$2MH + B_2H_6 \rightarrow 2\ M^+\ [BH_4]^- \qquad (M = Li \text{ or } Na)$$

കാർബണിക സംശ്ലേഷണ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ



ചിത്രം .11.2(b) *ഡൈബോറേനിലെ ബന്ധനം. ഓരോ ബോറോൺ ആറ്റവും ബന്ധനത്തിനായി sp^3 സങ്കരം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഓരോ B ആറ്റത്തിലും നാല് sp^3 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകളിൽ ഇലക്ട്രോൺ ഇല്ലാത്തത് കുത്തിട്ട വരകളാൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. അഗ്രഭാഗം B-H ബന്ധനങ്ങൾ സാധാരണ ദ്വികേന്ദ്ര-ദ്വിഇലക്ട്രോൺ ബന്ധനങ്ങളാണ്. എന്നാൽ രണ്ട് സേതു ബന്ധനങ്ങൾ (bridge bonds) ത്രികേന്ദ്ര-ദ്വിഇലക്ട്രോൺ ബന്ധനങ്ങളാണ്. ത്രികേന്ദ്ര-ദ്വിഇലക്ട്രോൺ സേതുബന്ധനങ്ങളെ ബനാന ബന്ധനങ്ങൾ എന്നും അറിയപ്പെടുന്നു.*

നിരോക്സീകാരിയായി $LiBH_4$ ഉം $NaBH_4$ ഉം ഉപയോഗിക്കുന്നുണ്ട്. മറ്റ് ലോഹബോറോ ഹൈഡ്രൈഡുകളുടെ നിർമാണത്തിനുള്ള പ്രാരംഭവസ്തുവായും ഇവ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

11.4 ബോറോണിന്റെയും അലൂമിനിയത്തിന്റെയും അവയുടെ സംയുക്തങ്ങളുടെയും ഉപയോഗങ്ങൾ

കഠിന ഘരവും ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കവും കുറഞ്ഞ സാന്ദ്രതയും കുറഞ്ഞ വൈദ്യുതചാലകതയും ബോറോണിന്റെ സവിശേഷതകളായതിനാൽ അതിന് ഒരുപാട് പ്രയോഗസാധ്യതകൾ ഉണ്ട്. വെടിയുണ്ടയേൽക്കാത്ത വസ്ത്രങ്ങളുണ്ടാക്കുന്നതിനും വിമാന നിർമാണത്തിനാവശ്യമായ ഭാരം കുറഞ്ഞ വിവിധ ഘടകങ്ങൾ നിർമിക്കുന്നതിനും ബോറോൺ നാരുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ന്യൂട്രോണുകളെ ആഗിരണം ചെയ്യാനുള്ള ബോറോൺ-10 (^{10}B) ഐസോടോപ്പിന്റെ കഴിവ് കാരണം അണുവ്യവസായത്തിൽ ലോഹബൊറൈഡുകൾ പ്രതിരോധ കവചങ്ങളായും നിയന്ത്രണദണ്ഡുകളായും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഗ്ലാസ് വൂൾ, ഫൈബർ ഗ്ലാസ്, താപപ്രതിരോധ ശേഷിയുള്ള ഗ്ലാസുകൾ (ഉദാ: പൈറെക്സ്) എന്നിവ വ്യാവസായികമായി നിർമിക്കുവാൻ ബോറാക്സും ബോറിക് അമ്ലവും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ലോഹങ്ങളെ വിളക്കിച്ചേർക്കുന്നു. പ്രക്രിയയിൽ ഫ്ളക്സായി ബോറാക്സ് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഔഷധ സോപ്പുകളുണ്ടാക്കാനും പോറലുണ്ടാകാത്ത കറപിടിക്കാത്ത താപത്തെ പ്രതിരോധിക്കുന്ന മിനുസപ്രതലമുള്ള കളിമൺ വസ്തുക്കളുണ്ടാക്കാനും ബോറാക്സ് ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഓർത്തോ ബോറിക് അമ്ലത്തിന്റെ ജലീയ ലായനി അണുനാശിനി ആയി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഉയർന്ന ടെൻസയിൽ ശക്തിയുള്ള വെള്ളിനിറമുള്ള ലോഹമാണ് അലൂമിനിയം. ഇതിന് ഉയർന്ന വിദ്യുത്ചാലകതയും താപചാലകതയും ഉണ്ട്. ഭാരതുലനത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ കോപ്പറിന്റെ ഇരട്ടി വിദ്യുത്ചാലകതയാണ് അലൂമിനിയത്തിനുള്ളത്. വ്യവസായത്തിലും നിത്യജീവിതത്തിലും അലൂമിനിയം വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നു. Cu, Mn, Mg, Si, Zn എന്നിവയുമായി അലൂമിനിയം ലോഹസങ്കരങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. അലൂമിനിയത്തിനും അവയുടെ സങ്കരങ്ങൾക്കും പൈപ്പ്, ട്യൂബുകൾ, ദണ്ഡുകൾ, വയറുകൾ, തകിടുകൾ, നേർത്തപാളികൾ എന്നീ രൂപങ്ങൾ കൊടുക്കാൻ കഴിയുന്നതുകൊണ്ട് ഉപകരണങ്ങൾ നിർമിക്കുന്നതിനും പൊതിയുന്നതിനും നിർമാണവ്യവസായത്തിലും വിമാനവ്യവസായത്തിലും ഗതാഗത വ്യവസായത്തിലും ഉപയോഗിക്കുന്നു. അലൂമിനിയത്തിന്റെയും സംയുക്തങ്ങളുടെയും വിഷമയ സ്വഭാവം കാരണം അവയുടെ ഗാർഹിക ഉപയോഗം ഗണ്യമായി കുറച്ചിട്ടുണ്ട്.

11.5 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങൾ: കാർബൺ കുടുംബം

കാർബൺ (C), സിലിക്കൺ (Si), ജെർമേനിയം (Ge), ടിൻ (Sn), ലെഡ് (Pb), ഫ്ളെറോവിയം (Fl)എന്നിവയാണ് 14-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ അംഗങ്ങൾ. ഭൂവൽക്കത്തിലെ മൂലകങ്ങളുടെ സമ്പുഷ്ടിയിൽ 17-ാം സ്ഥാനമാണ് കാർബണിന്. പ്രകൃതിയിൽ സ്വതന്ത്ര രൂപത്തിലും സംയോജിത അവസ്ഥയിലും ഇത് കാണപ്പെടുന്നു. കൽക്കരി, ഗ്രാഫൈറ്റ്, വജ്രം എന്നീ രൂപങ്ങളിൽ മൂലകാവസ്ഥയിലും ലോഹകാർബണേറ്റുകൾ, ഹൈഡ്രോകാർബണുകൾ, വായുവിൽ 0.03% കാർബൺ ഡയോക്സൈഡ് വാതകം എന്നീ സംയോജിതാവസ്ഥകളിലും കാർബൺ കാണപ്പെടുന്നു. ലോകത്തിലെ ഏറ്റവും ബഹുമുഖമായ ഉപയോഗങ്ങളുള്ള മൂലകമാണ് കാർബൺ എന്ന് ഉറപ്പിച്ച് പറയാം. മറ്റ് മൂലകങ്ങളായ ഡൈഹൈഡ്രജൻ, ഡൈ ഓക്സിജൻ, ക്ലോറിൻ, സൾഫർ എന്നിവയുമായി സംയോജിച്ച് ജീവനുള്ള കോശജാലിക മുതൽ മരുന്നുകൾ പ്ലാസ്റ്റിക്കുകൾ വരെയുള്ള വിസ്മയകരമായ പദാർഥങ്ങൾ കാർബൺ രൂപീകരിക്കുന്നു. കാർബണിക രസതന്ത്രം കാർബൺ സംയുക്തങ്ങളെക്കുറിച്ച് പ്രതിപാദിക്കുന്നു. എല്ലാ ജീവജാലങ്ങളുടെയും ഒരു അടിസ്ഥാന ഘടകമാണ് കാർബൺ. പ്രകൃതിയിൽ കാണപ്പെടുന്ന കാർബണിന് ^{12}C , ^{13}C എന്നീ സ്ഥിരതയുള്ള രണ്ട് ഐസോടോപ്പുകൾ ഉണ്ട്. ഇവ കൂടാതെ ^{14}C എന്ന മൂന്നാമതൊരു സമസ്ഥാനികം (ഐസോടോപ്പ്) കൂടി കാർബണിനുണ്ട്. 5770 വർഷം അർധായുസ് ഉള്ള റേഡിയോ ആക്ടീവതയുള്ള സമസ്ഥാനികമാണിത്. റേഡിയോ കാർബൺ ഡേറ്റിങ്ങിന് ഇത് ഉപയോഗിക്കുന്നു. സിലിക്കാരൂപത്തിലും സിലി

പട്ടിക 11.3 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ അറ്റോമികവും, ഭൗതികവുമായ സവിശേഷതകൾ

സവിശേഷത		മൂലകം				
		കാർബൺ C	സിലിക്കൺ Si	ജെർമേനിയം Ge	ടിൻ Sn	ലെഡ് Pb
അറ്റോമികനമ്പർ		6	14	32	50	82
അറ്റോമികഭാരം ($g\ mol^{-1}$)		12.01	28.09	72.60	118.71	207.2
ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം		$[He]2s^2 2p^2$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$
സഹസംയോജകആരം/pm[a]		77	118	122	140	146
അയോണിക ആരം M^{4+}/pm[b]		–	40	53	69	78
അയോണിക ആരം M^{2+}/pm[b]		–	–	73	118	119
അയോണീകരണ എൻഥാൽപി/ $kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_i H_1$	1086	786	761	708	715
	$\Delta_i H_2$	2352	1577	1537	1411	1450
	$\Delta_i H_3$	4620	3228	3300	2942	3081
	$\Delta_i H_4$	6220	4354	4409	3929	4082
ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റിവിറ്റി[c]		2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
സാന്ദ്രത[d]/$g\ cm^{-3}$		3.51[e]	2.34	5.32	7.26[f]	11.34
ദ്രവണാങ്കം/K		4373	1693	1218	505	600
തിളനില/K		–	3550	3123	2896	2024
ഇലക്ട്രിക്കൽ റെസിസ്റ്റിവിറ്റി/ ഓം സെ.മീ (293 K)		10^{11}–10^{14}	50	50	10^{-5}	2×10^{-5}

[a] M^{IV} ഓക്സീകരണാവസ്ഥയുടേത്; [b] 6–കോ-ഓർഡിനേഷൻ; [c] പോളിങ് സ്കെയിൽ; [d] 293 K; [e] വജ്രത്തിന്റേത്; ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെ സാന്ദ്രത, 2.22 ആണ്; [f] β-രൂപം (സാധാരണ താപനിലയിൽ സ്ഥിരതയുള്ളത്)

ക്കേറ്റ് രൂപത്തിലും കാണപ്പെടുന്ന സിലിക്കൺ ഭൂവൽക്കത്തിൽ കാണപ്പെടുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ ലഭ്യതയിൽ (27.7 % മാസിൽ) രണ്ടാം സ്ഥാനത്താണ്. സിമന്റ്, ഗ്ലാസ്, സെറാമിക്കുകൾ എന്നിവയുടെ ഒരു പ്രധാന ഘടകമാണ് സിലിക്കൺ. അൽപാംശമായി മാത്രമേ ജെർമേനിയം കാണപ്പെടുന്നുള്ളൂ. കാസിറ്ററൈറ്റ് (SnO_2) ആയി ടിന്നും ഗലീനയായി (PbS) ലെഡും കാണപ്പെടുന്നു.

കൃത്രിമമായി നിർമിച്ച റേഡിയോ ആക്ടീവ് മൂലകമാണ് ഫ്ളെറോവിയം. അത്യധികം ശുദ്ധമായ ജെർമേനിയവും സിലിക്കണും ട്രാൻസിസ്റ്ററുകളും അർധചാലക ഉപകരണങ്ങളും നിർമിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

ഫ്ളെറോവിയത്തിന്റെ പ്രതീകം Fl എന്നാണ്. അതിന്റെ അറ്റോമിക നമ്പർ 114 ഉം അറ്റോമികഭാരം 289 ഗ്രാം/മോളും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^2 7p^2$. ഉം ആണ്. ഇത് വളരെക്കുറഞ്ഞ അളവിൽ മാത്രമേ ഉൽപ്പാദിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളൂ. അർധായുസ്സ് വളരെക്കുറവായതിനാൽ ഇതിന്റെ രസതന്ത്രം കൂടുതലായി മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടില്ല. 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളിൽ ഫ്ളെറോവിയം ഒഴികെയുള്ളവയുടെ പ്രധാന ഭൗതികവും അറ്റോമികവും ആയ സവിശേഷതകളും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസവും പട്ടിക 11.3 ൽ നൽകിയിരിക്കുന്നു. ചില അറ്റോമികവും ഭൗതികവും രാസികവുമായ സവിശേഷതകൾ ചുവടെ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു.

11.5.1 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമ ഷെൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^2 എന്നതാണ്. ഈ ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങളിലെ അന്തർഭാഗ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസവും വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

11.5.2 സഹസംയോജക ആരം

C മുതൽ Si, വരെ സഹസംയോജക ആരത്തിൽ ഗണ്യമായ വർധനവുണ്ട്, അതിനുശേഷം Si മുതൽ Pb വരെ കുറഞ്ഞ വർധനവ് മാത്രമേ കാണപ്പെടുന്നുള്ളൂ. ഭാരമേറിയ അംഗങ്ങളിലുള്ള പൂർണമായും നിറഞ്ഞ d , f ഓർബിറ്റലുകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ് ഇതിന് കാരണം.

11.5.3 അയോണീകരണ എൻഥാൽപി

14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ഒന്നാം അയോണീകരണ എൻഥാൽപി 13-ാം ഗ്രൂപ്പ് അംഗങ്ങളേക്കാൾ കൂടുതലാണ്. ആന്തര ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സ്വാധീനം ഇവിടെയും പ്രകടമാണ്. പൊതുവെ അയോണീകരണ എൻഥാൽപി ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് പോകുന്തോറും കുറയുന്നു. Si മുതൽ Sn വരെ $\Delta_i H$ ചെറുതായി കുറയുന്നതും Sn മുതൽ Pb വരെ ചെറിയ അളവിൽ $\Delta_i H$ കൂടുന്നതും ഇടയ്ക്കുള്ള d, f ഓർബിറ്റലുകളുടെ ദുർബല ഷീൽഡിങ്ങ് പ്രഭാവത്തിന്റെയും ആറ്റത്തിന്റെ വലിപ്പ വർധനവിന്റെയും അനന്തരഫലമാണ്.

11.5.4 വിദ്യുത് ഋണത

ഈ ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങളുടെ വലിപ്പക്കുറവു കാരണം 13-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളേക്കാൾ സ്വൽപം കൂടുതൽ വിദ്യുത് ഋണത ഇവയ്ക്കുണ്ട്. Si മുതൽ Pb വരെയുള്ള മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ ഋണതയുടെ വില ഏകദേശം തുല്യമാണ്.

11.5.5 ഭൗതിക ഗുണങ്ങൾ

14-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ എല്ലാ അംഗങ്ങളും ഖരങ്ങളാണ്. കാർബണും സിലിക്കണും അലോഹങ്ങളും ജെർമേനിയം ഉപലോഹവും അതേസമയം ടിന്നും ലെഡും ദ്രവണാങ്കം കുറഞ്ഞ മൃദുലോഹങ്ങളുമാണ്. 14-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ദ്രവണാങ്കവും തിളനിലയും 13-ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളേക്കാൾ വളരെ കൂടുതലാണ്.

11.5.6 രാസഗുണങ്ങൾ

ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും രാസപ്രക്രിയാശീലതാപ്രവണതകളും

14- ാം ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളുടെ ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിൽ നാല് ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. +4 , +2 എന്നിവയാണ് ഈ മൂലകങ്ങൾ സാധാരണ പ്രകടിപ്പിക്കുന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ. കാർബൺ നെഗറ്റീവ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥയും കാണിക്കുന്നുണ്ട്. ആദ്യ നാല് അയോണീകരണ എൻഥാൽപികളുടെ തുക വളരെ കൂടുതലായതിനാൽ +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള സംയുക്തങ്ങൾ സഹസംയോജകമാണ്. ഭാരം കൂടിയ അംഗങ്ങളിൽ Ge<Sn<Pb എന്നീ ക്രമത്തിൽ +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കാനുള്ള പ്രവണത വർധിക്കുന്നു. ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിലെ ns^2 ഇലക്ട്രോണുകളുടെ രാസബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നതിനുള്ള കഴിവില്ലായ്മയാണ് ഇതിന് കാരണം. ഈ രണ്ട് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളുടെയും ആപേക്ഷിക സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴോട്ട് പോകുന്തോറും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. കാർബണും സിലിക്കണും മിക്കവാറും +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ പ്രകടിപ്പിക്കുന്നു. +4 അവസ്ഥയിൽ ജെർമേനിയം സ്ഥിരതയുള്ള സംയുക്തങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നു, എന്നാൽ +2 അവസ്ഥയിൽ വളരെക്കുറച്ച് സംയുക്തങ്ങൾ മാത്രമേ ഉള്ളൂ. ടിൻ രണ്ട് ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും സംയുക്തങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. (2+ ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ Sn നിരോക്സീകാരിയാണ്.) +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ലെഡ് സംയുക്തങ്ങൾ സ്ഥിരതയുള്ളതും +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയുമാണ്. ചതുർ സംയോജകതാവസ്ഥയിൽ ഒരു തന്മാത്രയിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും 8 ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. (ഉദാ: CCl_4 ലെ കാർബൺ) ഇലക്ട്രോൺ പര്യാപ്ത (*electron precise*) തന്മാത്രകളായതിനാൽ അവ ഇലക്ട്രോൺ സ്വീകാരിയോ ഇല

ക്ട്രോൺ ദാതാവോ ആയിരിക്കുമെന്ന് പ്രതീക്ഷിക്കുന്നില്ല. കാർബണിന് സംയോജകത 4 നേക്കാൾ കൂടുതലാക്കാൻ കഴിയുന്നില്ലെങ്കിലും മറ്റുള്ളവയ്ക്ക് അതിന് സാധിക്കും. *d* ഓർബിറ്റലുകളുടെ സാന്നിധ്യമാണ് ഇതിന് കാരണം. ഇക്കാരണത്താൽ അവയുടെ ഹാലൈഡുകൾ ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാവുകയും ദാതാക്കളിൽ നിന്നും ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ സ്വീകരിച്ച് സങ്കുലങ്ങൾ രൂപീകരിക്കാനുള്ള പ്രവണത കാണിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉദാഹരണമായി SiF_6^{2-}, $[GeCl_6]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$ എന്നീ ഉപവർഗങ്ങൾ നിലനിൽക്കുന്നുണ്ട്, അവയിലെ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന്റെ സങ്കരണം sp^3d^2.

(i) ഓക്സിജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത

ഓക്സിജനിൽ ചൂടാക്കിയാൽ ഇവയെല്ലാം ഓക്സൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. അവയ്ക്ക് യഥാക്രമം MO, MO_2 എന്നീ സൂത്രവാക്യങ്ങളുള്ള മോണോക്സൈഡ്, ഡൈയോക്സൈഡ് എന്നീ പ്രധാനപ്പെട്ട രണ്ടുതരം ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ട്. SiO ഉയർന്ന താപനിലയിൽ മാത്രം കാണപ്പെടുന്നു. ഉയർന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ള ഓക്സൈഡുകൾ സാധാരണയായി താഴ്ന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലുള്ളതിനേക്കാൾ അമ്ലതയുള്ളവയാണ്. CO_2, SiO_2, GeO_2 ഇവ അമ്ലീയവും അതേസമയം SnO_2, PbO_2 എന്നിവ ഉഭയധർമിയുമാണ്. മോണോക്സൈഡുകളിൽ CO ഉദാസീനവും GeO അമ്ലീയവും SnO, PbO എന്നിവ ഉഭയധർമിയുമാണ്.

പ്രശ്നം 11.5

14-ാം ഗ്രൂപ്പ് അംഗങ്ങളിൽ നിന്നും തിരഞ്ഞെടുക്കുക.

(i) ഏറ്റവും കൂടിയ അമ്ലത്വമുള്ള ഡയോക്സൈഡ് രൂപീകരിക്കുന്നത്.

(ii) സാധാരണയായി +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ കാണപ്പെടുന്നത്.

(iii) അർധചാലകമായി ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നത്.

Solution

(i) കാർബൺ (ii) ലെഡ്

(iii) സിലിക്കൺ, ജെർമേനിയം

(ii) ജലവുമായുള്ള ക്രിയാശീലത

കാർബൺ, സിലിക്കൺ, ജെർമേനിയം എന്നിവ ജലവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നില്ല. ടിൻ നീരാവിയെ വിഘടിപ്പിച്ച് ഡൈയോക്സൈഡും ഡൈഹൈഡ്രജനും രൂപീകരിക്കുന്നു.

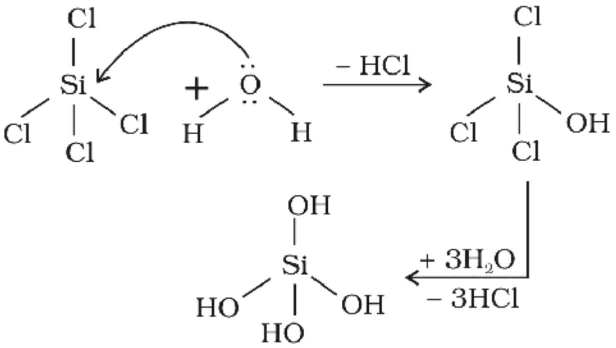
$$Sn + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} SnO_2 + 2H_2$$

സംരക്ഷണ ഓക്സൈഡ് പാളി രൂപീകരിക്കുന്നതിനാൽ ലെഡുമായി ജലം പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നില്ല.

(iii) ഹാലൊജനുമായുള്ള ക്രിയാശീലത

MX_2, MX_4 എന്നീ സൂത്രവാക്യമുള്ള ഹാലൈഡുകൾ (ഇവിടെ X = F, Cl, Br, I) രൂപീകരിക്കാൻ ഈ മൂലകങ്ങൾക്ക് കഴിയും. കാർബൺ ഒഴികെ മറ്റെല്ലാ അംഗങ്ങളും അനുയോജ്യമായ സാഹചര്യങ്ങളിൽ ഹാലൊജനുമായി നേരിട്ട് പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ഹാലൈഡുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. MX_4 സംയുക്തങ്ങൾ കൂടുതലും സഹസംയോജകങ്ങളാണ്. ഈ ഹാലൈഡുകളിലെ കേന്ദ്ര ആറ്റം sp^3 സങ്കരണത്തിന് വിധേയമാവുകയും തന്മാത്രയ്ക്ക് ചതുർകം രൂപവുമാണുള്ളത്. SnF_4, PbF_4 എന്നിവ ഇതിന് അപവാദവും അയോണിക സ്വഭാവവുമുള്ളതാണ്. PbI_4 നിലനിൽക്കുന്നില്ല. ഇതിനു കാരണം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. രാസപ്രവർത്തനത്തിൽ ആദ്യം ഉണ്ടാകുന്ന Pb—I ബന്ധനത്തിന് $6s^2$ ഇലക്ട്രോൺ ജോഡിയെ ഒറ്റതിരിച്ച് ലെഡ് ആറ്റത്തിന് നാല് അയുഗ്മ ഇലക്ട്രോണുകൾ നിലനിൽക്കത്തക്ക രീതിയിലേക്ക് ഉത്തേജിപ്പിക്കാൻ ആവശ്യമായ ഊർജം ഉൽസർജിക്കാൻ സാധിക്കുന്നില്ല. ഭാരം കൂടിയ അംഗങ്ങളായ Ge മുതൽ Pb വരെയുള്ളവയ്ക്ക് MX_2 സൂത്രവാക്യമുള്ള ഹാലൈഡുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. ഡൈഹാലൈഡുകളുടെ സ്ഥിരത ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് കൂടി വരുന്നു. താപീയസ്ഥിരതയും രാസസ്ഥിരതയും പരിഗണിച്ചാൽ GeX_4, GeX_2 വിനേക്കാൾ സ്ഥിരതയുള്ളതും അതേസമയം PbX_2, PbX_4 നേക്കാൾ സ്ഥിരതയുള്ളതുമാണ്. CCl_4 ഒഴികെ മറ്റെല്ലാ ടെട്രാ ക്ലോറൈഡുകളും ജലവുമായി സുഗമമായി ജലവിശ്ലേഷണത്തിന് വിധേയമാകുന്നു. കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിലെ *d* ഓർബിറ്റലിന് ജലത്തിലെ ഓക്സിജനിൽ നിന്നും ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണിനെ ഉൾക്കൊള്ളാൻ കഴിയുന്നതിനാലാണ് ഇത് സാധ്യമാകുന്നത്.

$SiCl_4$ ഉദാഹരണമായെടുത്ത് ജലവിശ്ലേഷണം മനസ്സിലാക്കാവുന്നതാണ്. സിലിക്കണിലെ *d* ഓർബിറ്റൽ ജലത്തിൽ നിന്നും ഏകാന്ത ജോടികളെ സ്വീകരിച്ച് $Si(OH)_4$ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രകാരം രൂപീകരിക്കപ്പെടുന്നു.



സിലിസിക് ആസിഡ്

പ്രശ്നം 11.6

$[SiF_6]^{2-}$ നിലനിൽക്കുന്നുണ്ട്. എന്നാൽ $[SiCl_6]^{2-}$ കാണപ്പെടുന്നില്ല. സാധ്യമായ കാരണങ്ങൾ നൽകുക.

ഉത്തരം

മുഖ്യ കാരണങ്ങൾ:

(i) Si^{4+} ന്റെ വലിപ്പ പരിമിതി കാരണം ആറ് വലിയ ക്ലോറൈഡ് അയോണുകളെ അതിന് ഉൾക്കൊള്ളാൻ കഴിയുന്നില്ല.

(ii) ക്ലോറൈഡ് അയോണിലെ ഏകാന്തജോടിയും Si^{4+} അയോണും തമ്മിലുള്ള പാരസ്പര്യം വളരെ ശക്തമായതല്ല.

11.6 കാർബണിന്റെ അസാധാരണ സവിശേഷതകളും പ്രധാന പ്രവണതകളും

മറ്റ് ഗ്രൂപ്പുകളിലെ ഒന്നാം അംഗത്തെപ്പോലെ കാർബണും ഗ്രൂപ്പിലെ മറ്റ് അംഗങ്ങളിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തത പുലർത്തുന്നു. d - ഓർബിറ്റലുകളുടെ ലഭ്യതയില്ലായ്മ, ഉയർന്ന അയൊണീകരണ എൻഥാൽപി, ഉയർന്ന വിദ്യുത്ഋണത, വലിപ്പക്കുറവ് എന്നിവയാണിതിന് കാരണം.

കാർബണിൽ *s*, *p* എന്നീ ഓർബിറ്റലുകൾ മാത്രമേ ബന്ധനത്തിനായി ലഭിക്കുന്നുള്ളൂ എന്നതിനാൽ നാല് ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളെ മാത്രമേ അതിനു ചുറ്റും ഉൾക്കൊള്ളാൻ കഴിയൂ. ഇത് കാർബണിന്റെ സംയോജകത നാലായി പരിമിതപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. അതേസമയം മറ്റ് അംഗങ്ങൾക്ക് d - ഓർബിറ്റലുകളുള്ളതിനാൽ സംയോജകത ഉയർത്താൻ കഴിയും.

വലിപ്പക്കുറവുള്ളതും വിദ്യുത് ഋണത കൂടിയതുമായ ആറ്റങ്ങളുമായും സ്വയവും $p\pi$ $p\pi$ ബഹുബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകരിക്കാനുള്ള അനന്യമായ കഴിവ് കാർബണിനുണ്ട്. C=C, C ≡ C,C=O, C = S, C ≡ N.ഇവ ബഹുബന്ധനത്തിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്. ഓർബിറ്റലുകളുടെ വലിപ്പം വളരെ കൂടിയതിനാലും വ്യാപിച്ചിരുന്നതിനാലും ഫലപ്രദമായ അതിവ്യാപനം നടക്കാൻ സാധ്യതയില്ലാത്തതിനാൽ ഭാരം കൂടിയ മൂലകങ്ങൾ $p\pi$ $p\pi$ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കുന്നില്ല.

സഹസംയോജക ബന്ധനം വഴി ആറ്റങ്ങൾ പരസ്പരം ബന്ധിച്ച് ശൃംഖലകളും വളയങ്ങളും രൂപീകരിക്കാനുള്ള പ്രവണത കാർബണിനുണ്ട്. ഈ സ്വഭാവത്തെ കാറ്റിനേഷൻ (catenation) എന്ന് വിളിക്കുന്നു. C—C ബന്ധനം വളരെ പ്രബലമായതിനാലാണ് ഇതു സംഭവിക്കുന്നത്. ഗ്രൂപ്പിൽ ചുവടേക്ക് പോകുന്തോറും വലിപ്പം കൂടുന്നതിനാലും വിദ്യുത് ഋണത കുറയുന്നതിനാലും ശൃംഖലനത്തിനുള്ള പ്രവണത കുറയുന്നു. അവയുടെ ബന്ധന എൻഥാൽപി വിലയിൽ നിന്ന് ഇത് വ്യക്തമായി മനസ്സിലാക്കാവുന്നതാണ്. C >> Si > Ge ≈ Sn എന്നതാണ് ശൃംഖലനത്തിന്റെ ക്രമം. ലെഡ് ശൃംഖലനം പ്രകടിപ്പിക്കുന്നില്ല.

വിന്യാസം	ബന്ധന എൻഥാൽപി/ kJ mol^{-1}
C—C	348
Si—Si	297
Ge—Ge	260
Sn—Sn	240

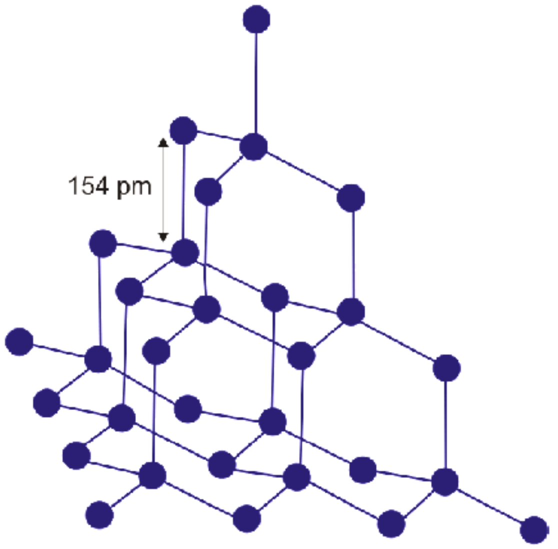
ശൃംഖലനം, $p\pi-p\pi$ ബന്ധന രൂപീകരണം എന്നീ സവിശേഷതകൾ കാരണം കാർബണിന് രൂപാന്തരങ്ങൾ പ്രകടിപ്പിക്കാനുള്ള കഴിവുണ്ട്.

11.7 കാർബണിന്റെ രൂപാന്തരങ്ങൾ

പരൽ രൂപത്തിലും അമോർഫസ് രൂപത്തിലുമുള്ള നിരവധി രൂപാന്തരങ്ങൾ കാർബണിനുണ്ട്. വജ്രവും (diamond) ഗ്രാഫൈറ്റും കാർബണിന്റെ അറിയപ്പെടുന്ന രണ്ട് പരൽ രൂപങ്ങളാണ്. എച്ച്.ഡബ്ല്യൂ. ക്രോട്ടോ, ഇ. സ്മാളീ, ആർ.എഫ്. കേൾ എന്നിവർ 1985 ൽ കാർബണിന്റെ മൂന്നാമതൊരു രൂപമായ ഫുള്ളറീൻ കണ്ടുപിടിച്ചു. ഈ കണ്ടുപിടുത്തത്തിന് 1996 ൽ അവർക്ക് നോബൽ സമ്മാനം നൽകുകയുണ്ടായി.

11.7.1 വജ്രം

ഇതിന് പരൽ ജാലികയാണുള്ളത്. വജ്രത്തിന്റെ ഓരോ കാർബണും Sp^2 സങ്കരണത്തിന് വിധേയമായി ചതുർക്കരീതിയിൽ മറ്റ് നാല് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടെ സങ്കരണ ഓർബിറ്റലുകളുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു. C–C ബന്ധന ദൈർഘ്യം 154 pm ആണ്. കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടെഅയവില്ലാത്ത ത്രിമാന ശൃംഖലാ രൂപത്തിൽ അതിന്റെ ഘടന വ്യാപിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഘടനയിൽ (ചിത്രം - 11.3) ജാലികയിലാകമാനം ദിശാ കേന്ദ്രീകൃത സഹസംയോപക ബന്ധനങ്ങളാണുള്ളത്.



ചിത്രം 11.3 വജ്രത്തിന്റെ ഘടന

വ്യാപകമായ സഹസംയോജക ബന്ധനത്തെ വിഘടിപ്പിക്കുക ദുഷ്കരമായതിനാൽ ഭൂമിയിലെ ഏറ്റവും കാഠിന്യമേറിയ വസ്തുവാണ് വജ്രം. കാഠിന്യമുള്ള ഉപകരണങ്ങളുടെ മൂർച്ച കൂട്ടാനുള്ള ഉരകല്ലായും അച്ചുകളുണ്ടാക്കുന്നതിനും വൈദ്യുത ബൾബുകൾക്കാവശ്യമായ ടങ്ങ്സ്റ്റൺ ഫിലമെന്റ് വ്യാപകമായി നിർമിക്കുന്നതിനും വജ്രം ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പ്രശ്നം 11.7

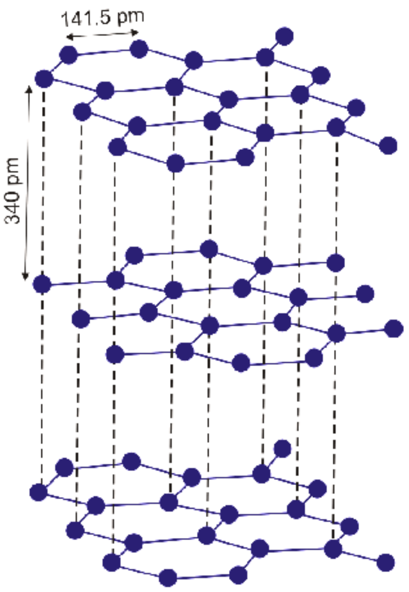
വജ്രം സംയോജകമാണെങ്കിലും അതിന് ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കമാണുള്ളത്. എന്തുകൊണ്ട്?

ഉത്തരം

ശക്തിയേറിയ C—C ബന്ധനങ്ങളുൾപ്പെടെ ത്രിമാന ശൃംഖലാ ഘടനയിലെ ബന്ധനങ്ങളെ വിഘടിപ്പിക്കുവാൻ പ്രയാസകരമായതിനാൽ വജ്രത്തിന് ഉയർന്ന ദ്രവണാങ്കമാണുള്ളത്.

11.7.2 ഗ്രാഫൈറ്റ്

ഗ്രാഫൈറ്റിന് പാളീഘടനയാണുള്ളത്. വാൻ ഡെർവാൾ ബലം മുഖേനയാണ് പാളികളെ പരസ്പരം പിടിച്ച് നിർത്തിയിരിക്കുന്നത്. പാളികൾ തമ്മിൽ 340pm അകലമുണ്ട്. ഓരോ പാളികളും രൂപപ്പെട്ടിരിക്കുന്നത് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടെ സമതലീയ ഷഡ്ഭുജ വലയങ്ങളാലാണ്. പാളികളിൽ C—C ബന്ധദൈർഘ്യം 141.5 pm ആകുന്നു. ഷഡ്ഭുജ വലയങ്ങളിലെ ഓരോ കാർബൺ ആറ്റങ്ങളും sp^2 സങ്കരണത്തിന് വിധേയമായി തൊട്ടടുത്ത മൂന്ന് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുമായി മൂന്ന് സിഗ്മാ ബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നു. നാലാമത്തെ ഇലക്ട്രോൺ ഒരു പൈ (π) ബന്ധനം രൂപീകരിക്കുന്നു.

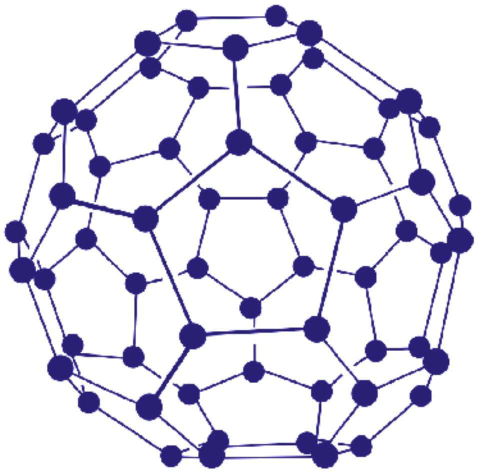


ചിത്രം 11.4 ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെ ഘടന

മുഴുവൻ പ്രതലത്തിലും ഇലക്ട്രോണുകൾ വികേന്ദ്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോണുകൾ ചലനാത്മകവും അതിനാൽത്തന്നെ പാളിയിലൂടെ വൈദ്യുതിയെ കടത്തിവിടുകയും ചെയ്യുന്നു. പാളികൾക്കിടയിലൂടെ സുഗമമായി വേർപെടുന്നതിനാൽ ഇത് വളരെ മൃദുവും സ്നിഗ്ദ്ധവുമാണ്. ഇക്കാരണത്താൽ, എണ്ണ സ്നേഹകമായി ഉപയോഗിക്കാൻ കഴിയാത്ത ഉയർന്ന ഊഷ്മാവിൽ പ്രവർത്തിക്കുന്ന യന്ത്രങ്ങളിൽ ഖരരൂപത്തിലുള്ള സ്നേഹകമായി ഗ്രാഫൈറ്റ് ഉപയോഗിക്കുന്നു.

11.7.3 ഫുള്ളറീനുകൾ

ഹീലിയം, ആർഗൺ തുടങ്ങിയ അലസവാതങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യത്തിൽ വൈദ്യുത സ്ഫുലിംഗത്തിൽ ഗ്രാഫൈറ്റ് ചൂടാക്കി ഫുള്ളറീനുകൾ നിർമിക്കുന്നു. ബാഷ്പീകരിക്കപ്പെട്ട ചെറിയ C^n തൻമാത്രകൾ സാന്ദ്രീകരിച്ചുണ്ടായ കരിയായ വസ്തുവിൽ പ്രധാനമായും C_{60} കുറഞ്ഞ തോതിൽ C_{70} യും അൽപാംശമായി 350 വരെയും അതിന് മുകളിലും ഇരട്ട സംഖ്യയിൽ കാർബൺ അടങ്ങിയിട്ടുള്ള ഫുള്ളറീനുകൾ ഉൾക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നു. നിർവിഘ്നമായ ഘടനയുള്ളതിനാലും കാർബണിന്റെ രൂപാന്തരങ്ങളിൽ ഏറ്റവും ശുദ്ധമായത് ഫുളറീനുകൾ ആണ്. ഫുള്ളറീൻ 'കൂട്' പോലെയുള്ള തന്മാത്രകൾ ആണ്. C_{60} തന്മാത്രയ്ക്ക് സോക്കർ പന്തിന്റെ ആകൃതിയാണുള്ളത്. അതിനെ **ബക്ക്മിൻസ്റ്റർ ഫുള്ളറീൻ** (Buckminster Fullerene) എന്ന് വിളിക്കുന്നു. (ചിത്രം. 11.5).



ചിത്രം 11.5 C_{60} ബക്ക്മിൻസ്റ്റർ ഫുള്ളറീന്റെ ഘടന: തന്മാത്രയ്ക്ക് സോക്കർ പന്തിന്റെ (കാൽപന്ത്) ആകൃതിയാണെന്നത് ശ്രദ്ധിക്കുക.

ഇതിൽ ഇരുപത് ആറ് അംഗവലയങ്ങളും പന്ത്രണ്ട് അഞ്ചംഗ വലയങ്ങളും ഉൾക്കൊള്ളുന്നു. ഒരു ആറംഗ വലയം ആറംഗ വലയങ്ങളുമായോ അഞ്ചംഗ വലയങ്ങളുമായോ സംയോജിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. എന്നാൽ അഞ്ചംഗ

വലയത്തിന് ആറംഗ വലയവുമായി മാത്രമേ സംയോജിക്കാൻ കഴിയൂ. എല്ലാ കാർബൺ ആറ്റങ്ങളും തുല്യവും sp^2 സങ്കരണത്തിന് വിധേയമാവുകയും ചെയ്യുന്നു. ഓരോ കാർബൺ ആറ്റവും മറ്റ് മൂന്ന് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുമായി മൂന്ന് സിഗ്മ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കുന്നു. ഓരോ കാർബൺ ആറ്റത്തിലും അവശേഷിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോൺ തന്മാത്രാ കക്ഷീയങ്ങളിൽ (Molecular Orbitals) വികേന്ദ്രീകരിച്ച് തന്മാത്രയ്ക്ക് അറ്റോമിക സ്വഭാവം നൽകുന്നു. പന്തിന്റെ ആകൃതിയിലുള്ള തന്മാത്രയുടെ 60 അഗ്രങ്ങളിലും C-C ബന്ധന ദൈർഘ്യം യഥാക്രമം 143.5pm ഉം 138.3p ഉള്ള ഏകബന്ധനവും ദ്വിബന്ധനവും അടങ്ങിയ ഓരോ കാർബൺ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നു. ഗോളാകൃതിയിലുള്ള ഫുള്ളറീനുകളെ ബക്കി പന്തുകൾ *(bucky balls)* എന്നും വിളിക്കപ്പെടുന്നു.

താപഗതികമായി ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള കാർബണിന്റെ രൂപാന്തരമാണ് ഗ്രാഫൈറ്റ് അതിനാൽ പൂജ്യം എന്ന വിലയാണ് ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെ $\Delta_f H^V$ യ്ക്ക് നൽകിയിരിക്കുന്നത്. വജ്രം, ഫുള്ളറീൻ, (C_{60}) ഇവയുടെ $\Delta_f H^V$ യഥാക്രമം 1.90kJmol^{-1} ഉം38.1mol^{-1}, ഉം ആണ്.

കാർബൺ മൂലകത്തിന്റെ വിവിധ രൂപങ്ങളായ കാർബൺ ബ്ലാക്ക്, കോക്ക് (coke), ചാർക്കോൾ എന്നിവയെല്ലാം ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെയോ ഫുള്ളറീനിന്റെയോ ശുദ്ധമല്ലാത്ത രൂപങ്ങളാണ്. പരിമിതമായ വായുവിന്റെ സാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ഹൈഡ്രോകാർബണുകളെ കത്തിക്കുമ്പോൾ കാർബൺ ബ്ലാക്ക് ലഭിക്കുന്നു. മരമോ കൽക്കരിയോ ഉയർന്ന് താപനിലയിൽ വായുവിന്റെ അസാന്നിദ്ധ്യത്തിൽ ചൂടാക്കുമ്പോൾ യഥാക്രമം ചാർക്കോളും കോക്കും ലഭിക്കുന്നു.

11.7.4 കാർബണിന്റെ ഉപയോഗങ്ങൾ

പ്ലാസ്റ്റിക് വസ്തുക്കളിൽ ഗ്രാഫൈറ്റ് നാരുകൾ ആഴ്ത്തിയിറക്കിയാൽ ഉറപ്പുകൂടിയ ഭാരം കുറഞ്ഞ മിശ്രിത വസ്തു (composite) രൂപംകൊള്ളുന്നു. ഈ മിശ്രിതവസ്തുക്കൾ ടെന്നിസ് ബാറ്റുകൾ, മത്സ്യബന്ധനത്തിനുള്ള ദണ്ഡുകൾ, വിമാനങ്ങൾ, ചെറുവള്ളങ്ങൾ ഇവയുടെ നിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നു. നല്ല ഒരു ചാലകമായതിനാൽ ഗ്രാഫൈറ്റ് ബാറ്ററിയിലെ ഇലക്ട്രോഡായും വ്യാവസായിക വൈദ്യുതവിശ്ലേഷണങ്ങളിലും ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഗ്രാഫൈറ്റുകൊണ്ട് നിർമിക്കുന്ന ക്രൂസിബിളുകൾ (crucibles) നേർപ്പിച്ച അമ്ലങ്ങളുമായും ക്ഷാരങ്ങളുമായും പ്രവർത്തിക്കുന്നില്ല. നിരവധി രന്ധ്രങ്ങളുള്ളതിനാൽ ഉത്തേജിതകരി (activated charcoal) വിഷമയ വാതകങ്ങളെ അധിശോഷണം ചെയ്യാനും ജൈവമാലിന്യങ്ങളെ നീക്കം ചെയ്യുന്നതിനായി ജല അരിപ്പകളിലും വായു ശുദ്ധീകരണികളിൽ ഗന്ധം നിയന്ത്രിക്കുന്നതിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു. കറുത്ത മഷിയിലെ കറുത്ത വർണമായും മോട്ടോർവാഹന ടയറുകളിൽ ഇടകലർത്തുന്ന (filter) വസ്തുവായും കരി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ലോഹസംസ്കരണത്തിൽ നിരോക്സീകാരിയായും ഇന്ധനമായും കോക്ക് ഉപയോഗിക്കുന്നു. വജ്രം ഒരു അമൂല്യ കല്ലായി ആഭരണനിർമാണത്തിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു. കാരറ്റിലാണ് ഇതിന്റെ ഗുണമേന്മ അളക്കുന്നത് (ഒരു കാരറ്റ് 1 കാരറ്റ് = 200 മി.ഗ്രാം).

11.8 കാർബണിന്റെയും സിലിക്കണിന്റെയും ചില പ്രധാന സംയുക്തങ്ങൾ

കാർബണിന്റെ ഓക്സൈഡുകൾ

കാർബണിന്റെ രണ്ട് പ്രധാനപ്പെട്ട ഓക്സൈഡുകളാണ് കാർബൺ മോണോക്സൈഡും CO കാർബൺ ഡയോക്സൈഡും CO_2.

11.8.1 കാർബൺ മോണോക്സൈഡ്

നിയന്ത്രിത അളവിൽ ഓക്സിജനുമായോ വായുവുമായോ കാർബണിന് നേരിട്ട് ഓക്സീകരണം നടന്ന് കാർബൺ മോണോക്സൈഡ് ലഭ്യമാകുന്നു.

$$2C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2CO(g)$$

ഫോമിക് അമ്ലത്തെ ഗാഢ സൾഫ്യൂറിക് അമ്ലമുപയോഗിച്ച് 373 K നിർജലീകരണം നടത്തി കുറഞ്ഞ അളവിൽ ശുദ്ധമായ CO നിർമിക്കാം.

$$HCOOH \xrightarrow[\text{conc. } H_2SO_4]{373\text{K}} H_2O + CO$$

ചൂട് കാർബണിന് മുകളിലൂടെ നീരാവി കടത്തിവിട്ട് വ്യാവസായികമായി CO നിർമിക്കാം. ഇങ്ങനെ ഉണ്ടാകുന്ന CO യുടെയും H_2 ന്റെയും മിശ്രിതത്തെ ജലവാതകം (water gas) എന്നും സിന്തസിസ് വാതകം (synthesis gas) എന്നും

$$C(s) + H_2O(g) \xrightarrow{473-1273K} \underbrace{CO(g) + H_2(g)}_{\text{ജലവാതകം}}$$

നീരാവിക്ക് പകരം വായുവാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നതെങ്കിൽ CO ന്റെയും N_2 വിന്റെയും ഒരു മിശ്രിതം രൂപപ്പെടുന്നു. ഇതിനെ പ്രൊഡ്യൂസർ വാതകം എന്ന് വിളിക്കുന്നു.

$$2C(s) + O_2(g) + 4N_2(g) \xrightarrow{1273\text{K}} \underbrace{2CO(g) + 4N_2(g)}_{\text{പ്രൊഡ്യൂസർ വാതകം}}$$

ജലവാതകവും പ്രൊഡ്യൂസർ വാതകവും വളരെ പ്രാധാന്യമുള്ള വ്യാവസായിക ഇന്ധനങ്ങളാണ്. ജലവാതകത്തിലും പ്രൊഡ്യൂസർ വാതകത്തിലും അടങ്ങിയ കാർബൺ മോണോക്സൈഡ് വീണ്ടും ജ്വലനത്തിന് വിധേയമായി താപം ഉൽസർജിച്ച് കൊണ്ട് കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡായി മാറുന്നു.

നിറമില്ലാത്തതും മണമില്ലാത്തതും പൊതുവെ അലേയവുമായ വാതകമാണ് കാർബൺ മോണോക്സൈഡ്. ഇത് ശക്തിയേറിയ ഒരു നിരോക്സീകാരിയാണ്. ക്ഷാരലോഹങ്ങളുടെയും ക്ഷാരീയമൃത്തികാലോഹങ്ങളുടെയും അലൂമിനിയത്തിന്റെയും ചില സംക്രമണ മൂലകങ്ങളുടെയും ഓക്സൈഡുകൾ ഒഴിച്ച് മിക്കവാറും എല്ലാ ഓക്സൈഡുകളെയും ഇത് നിരോക്സീകരിക്കുന്നു. ഓക്സൈഡ് അയിരുകളിൽ നിന്ന് ലോഹം സംസ്കരിച്ചെടുക്കുന്നതിനായി കാർബൺ മോണോക്സൈഡിന്റെ ഈ സവിശേഷത പ്രയോജനപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.

$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \xrightarrow{\Delta} 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

$$ZnO(s) + CO(g) \xrightarrow{\Delta} Zn(s) + CO_2(g)$$

CO തന്മാത്രയിൽ കാർബണിനും ഓക്സിജനും ഇടയിൽ ഒരു സിഗ്മാ ബന്ധനവും രണ്ട് പൈ ബന്ധനവുമുണ്ട്, :C ≡ O: . കാർബണിലെ ഏകാന്തജോഡിയുടെ സാന്നിധ്യത്താൽ CO തന്മാത്ര ഒരു ദാതാവായി പ്രവർത്തിക്കുകയും ചില ലോഹങ്ങളുമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് **ലോഹകാർബണൈലുകൾ** (metal carbonyls) രൂപീകരിക്കുന്നു. **ഹീമോഗ്ലോബിനുമായി ചേർന്ന് സങ്കുലസംയുക്തമുണ്ടാക്കുന്നതാണ്** CO യുടെ വിഷകരഗുണത്തിന്റെ കാരണം. CO ഹീമോഗ്ലോബിൻ സങ്കുലസംയുക്തത്തിന് ഓക്സിജൻ-ഹീമോഗ്ലോബിൻ സങ്കുലസംയുക്തത്തേക്കാൾ 300 മടങ്ങ് സ്ഥിരതയുണ്ട്. ഇതിനാൽ ചുവന്ന രക്താണുക്കളിലുള്ള ഹീമോഗ്ലോബിന്റെ ഓക്സിജൻ വാഹകശേഷി തടയപ്പെടുകയും അന്തിമമായി മരണം സംഭവിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

11.8.2 കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ്

കാർബണോ കാർബൺ അടങ്ങിയ ഇന്ധനങ്ങളോ അധികം വായുവിൽ ജ്വലനം നടത്തി ഇതിനെ നിർമിക്കാം.

$$C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\Delta} CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

കാൽസ്യം കാർബണേറ്റിനെ നേർപ്പിച്ച HCl മായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ച് പരീക്ഷണശാലയിൽ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് നിർമിക്കാം.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

ചുണ്ണാമ്പ് കല്ല് ചൂടാക്കി വാണിജ്യാടിസ്ഥാനത്തിൽ CO_2 നിർമിക്കാം.

കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡിന് നിറവും ഗന്ധവും ഇല്ല. ഇതിന്റെ ജലത്തിലെ കുറഞ്ഞ ലേയത്വം ഇതിന്റെ ജൈവ-രാസ പ്രാധാന്യവും ഭൗമ-രാസ പ്രാധാന്യവും വർധിപ്പിക്കുന്നു. ജലവുമായി ചേർന്ന് ഇത് ശക്തികുറഞ്ഞ ദ്വിബേസിക അമ്ലമായ കാർബോണിക് അമ്ലം H_2CO_3 രൂപീകരിക്കുന്നു. ഈ അമ്ലം രണ്ട് സ്റ്റെപ്പുകളായി വിഘടിക്കുന്നു.

$$H_2CO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3(aq) + H_3O^{-}(aq)$$

$$HCO_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^{-}(aq)$$

H_2CO_3/HCO_3^- ഉഭയപ്രതിരോധിവ്യൂഹം രക്തത്തിന്റെ pH, 7.26 നും 7.42 നും ഇടയിൽ നിലനിർത്താൻ സഹായിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ അമ്ലസ്വഭാവം നിമിത്തം ആൽക്കലികളുമായി സംയോജിച്ച് ലോഹകാർബണേറ്റുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു.

അന്തരീക്ഷത്തിൽ ഏകദേശം ~0.03 % വ്യാപ്ത ശതമാനത്തിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡ് മാറ്റപ്പെടുന്നത് പ്രകാശസംശ്ലേഷണം എന്ന പ്രക്രിയ വഴിയാണ്. ഈ പ്രക്രിയ വഴി ഹരിതസസ്യങ്ങൾ കാർബൺ ഡൈഓക്സൈഡിനെ ഗ്ലൂക്കോസ് പോലുള്ള അന്നജമാക്കി മാറ്റുന്നു. ആകെയുള്ള രാസമാറ്റത്തെ ചുവടെ പ്രതിനിധീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.

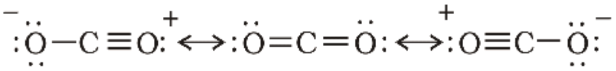
$$6CO_2 + 12H_2O \xrightarrow[\text{Chlorphyll}]{h\nu} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O$$

ഈ പ്രക്രിയ വഴി സസ്യങ്ങൾ സ്വയം ഭക്ഷണം നിർമിക്കുകയും മൃഗങ്ങൾക്കും മനുഷ്യർക്കും ഇത് ഉപയോഗപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. CO യെപ്പോലെ CO_2 വിഷകാരിയല്ല. അശ്മക ഇന്ധനങ്ങൾ കത്തുന്നതിലുണ്ടായ വർധനവും സിമന്റ് നിർമാണത്തിൽ ചുണ്ണാമ്പ് കല്ല് വിഘടിക്കുന്നതിലൂടെയും സമീപകാലത്തായി അന്തരീക്ഷത്തിൽ CO_2 ന്റെ അളവിലുള്ള വർധനവ് കാണുന്നു. ഇത് ഹരിതഗൃഹപ്രഭാവം കൂടുന്നതിനും ഗുരുതര പ്രത്യാഘാതങ്ങൾ ഉണ്ടാകത്തക്ക രീതിയിൽ അന്തരീക്ഷതാപം വർധിക്കുന്നതിനും ഇടയാക്കുന്നു.

ദ്രവീകരിച്ച CO_2 പെട്ടെന്ന് വികസിക്കാൻ ഇടയായാൽ ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള കാർബൺ ഡൈ ഓക്സൈഡ് (ഡ്രൈ ഐസ്) ലഭിക്കും. ഐസ്ക്രീമിന്റെയും മറ്റ് ശീതീകരിച്ച ഭക്ഷ്യവസ്തുക്കളുടെയും ശീതീകാരിയായി ഡ്രൈ ഐസ് ഉപയോഗിക്കുന്നു. പാനീയങ്ങൾ കാർബണേറ്റ് ചെയ്യുന്നതിനും വാതക CO_2 വ്യാപകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഘനമുള്ളതും ജ്വലനവിരോധിയുമായതിനാൽ അഗ്നിശമനികളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നു. വളരെയധികം CO_2 യൂറിയയുടെ നിർമാണത്തിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

CO_2 തന്മാത്രയിൽ കാർബൺ ആറ്റം *sp* സങ്കരണത്തിലാണ്. കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ രണ്ട് *sp* സങ്കരണ

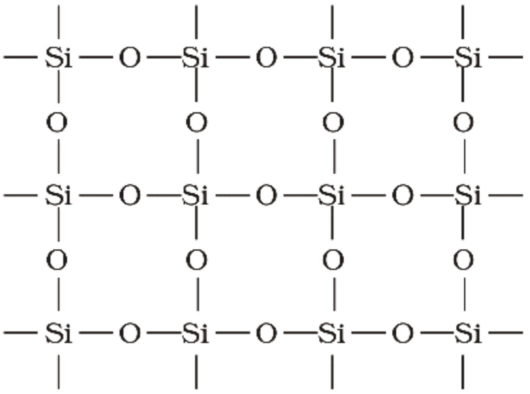
ഓർബിറ്റലുകൾ അതിവ്യാപനം നടന്ന് രണ്ട് സിഗ്മാബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. അതേസമയം തന്നെ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ മറ്റ് രണ്ട് ഇലക്ട്രോണുകൾ ഓക്സിജനാറ്റവുമായ് $p\pi-p\pi$ ബന്ധനം രൂപീകരിക്കുന്നു. ഇത് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം ഇല്ലാത്ത രേഖീയ രൂപമാകുന്നതിലേക്ക് (രണ്ട് C–O ബന്ധനങ്ങൾക്കും തുല്യ നീളം 115 pm) നയിക്കുന്നു. അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ ചുവടെ നൽകിയിരിക്കുന്നു.



കാർബൺഡൈഓക്സൈഡിന്റെ അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ

11.8.3 സിലിക്കൺ ഡൈഓക്സൈഡ്, SiO_2

ഭൂവൽക്കത്തിന്റെ 95% ഉം സിലിക്കയും സിലിക്കേറ്റുകളാലും നിർമിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. സിലിക്കൺ ഡൈ ഓക്സൈഡിനെയാണ് സിലിക്ക എന്നറിയപ്പെടുന്നത്. ഇത് വ്യത്യസ്ത പരലീകൃത രൂപങ്ങളിൽ കാണപ്പെടുന്നു. സിലിക്കയുടെ ചില പരലീകൃത രൂപങ്ങളാണ് ക്വാർട്ട്സ്, ക്രിസ്റ്റോബാലയിറ്റ്, ട്രൈഡയമിറ്റ് എന്നിവ, ഇവ അനുയോജ്യമായ താപനിലയിൽ പരസ്പരം മാറ്റപ്പെടുന്നു. ഒരു സഹസംയോജക ത്രിമാനശൃംഖലാഖരപദാർഥമാണ് സിലിക്കൺ ഡൈ ഓക്സൈഡ്. ഇതിൽ സിലിക്കൺ ആറ്റം ചതുഷ്ക്കരീതിയിൽ നാല് ഓക്സിജനാറ്റവുമായി സഹസംയോജകബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ചിത്രം 11.6 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഓരോ ഓക്സിജനാറ്റവും രണ്ട് സിലിക്കൺ ആറ്റങ്ങളുമായി സഹസംയോജകബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ ഓരോ മൂലയും മറ്റൊരു ചതുഷ്ക്കവുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഒന്നിടവിട്ട് സിലിക്കൺ, ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്ന എട്ട് ആറ്റങ്ങളുള്ള വലിയ ഒരു പരലീകൃത തന്മാത്രയായിട്ടാണ് ഇതിനെ പരിഗണിക്കുന്നത്.



ചിത്രം 11. 6 സിലിക്കൺ ഡൈ ഓക്സൈഡിന്റെ പരലീകൃത ഘടന

ഉയർന്ന Si—O ബന്ധന എൻഥാൽപിമൂലം സാധാരണ രൂപത്തിൽ ഏറെക്കുറെ രാസപ്രവർത്തനക്ഷമമല്ല. ഉയർന്ന താപനിലയിലും ഇത് ഹാലൊജൻ, ഡൈഹൈഡ്രജൻ, മിക്ക ആസിഡുകളും ലോഹങ്ങൾ എന്നിവയുടെ പ്രവർത്തനങ്ങളെയും പ്രതിരോധിക്കുന്നു. എന്നിരുന്നാലും ഇവ HF, NaOH എന്നിവയുമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നു.

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

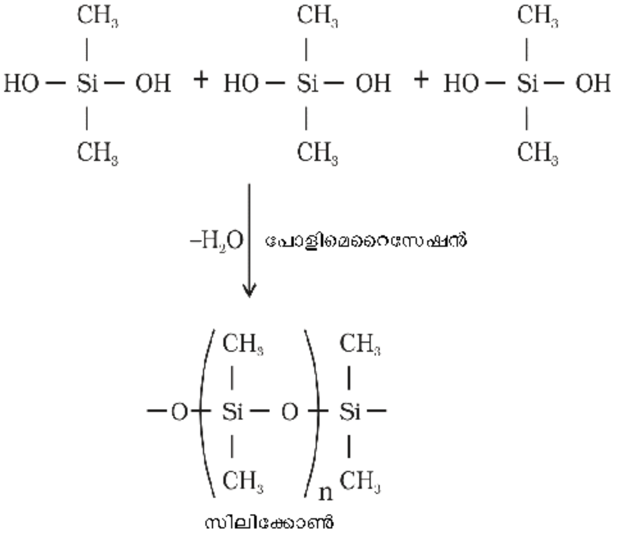
$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

പീസോ ഇലക്ട്രിക് വസ്തുക്കൾ നിർമിക്കുവാൻ ക്വാർട്സ് വളരെയധികം ഉപയോഗിക്കുന്നു, കൂടാതെ വളരെ കൃത്യതയുള്ള ക്ലോക്കുകൾ, ആധുനിക റേഡിയോകൾ, ടെലിവിഷൻ സംപ്രേഷണം മൊബൈൽ റേഡിയോ വാർത്താവിനിമയം എന്നിവയിലും ഉപയോഗിക്കുന്നു. സിലിക്കാജെല്ലിനെ നിർജലീകാരകമായും വർണലേഖന രീതിയിൽ സംരക്ഷണ പദാർഥമായും ഉൽപ്രേരകമായും ഉപയോഗിക്കുന്നു. സിലിക്കയുടെ ഒരു അക്രിസ്റ്റലീയ രൂപമായ കിസിൽഗർ, അരിച്ചുമാറ്റൽ പ്ലാന്റുകളിലും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

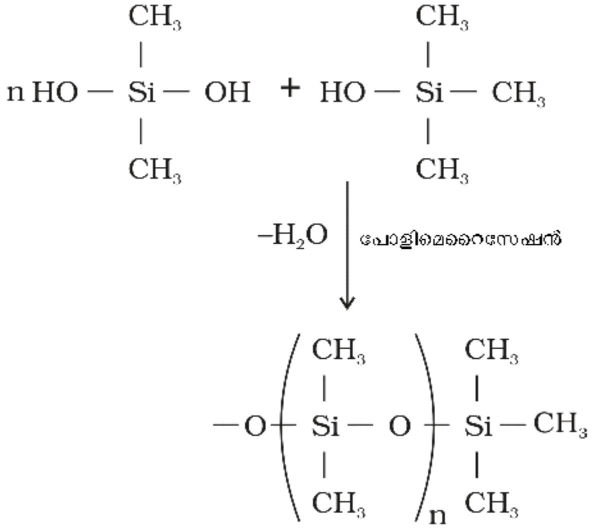
11.8.4 സിലിക്കോണുകൾ

ഇവ $-(R_2SiO)-$ ആവർത്തന യൂണിറ്റുകളായിട്ടുള്ള ഓർഗാനൊ സിലിക്കൺ ബഹുലകങ്ങളുടെ ഒരു കൂട്ടമാണ്. സിലിക്കോണുകളുടെ വ്യാവസായിക നിർമാണത്തിൽ ആരംഭവസ്തുവായി ഉപയോഗിക്കുന്നവയാണ് ആൽക്കയിൽ അഥവാ അറയിൽ അദേശിത സിലിക്കോൺ ക്ലോറൈഡുകൾ $R_nSiCl_{(4-n)}$. ഇവിടെ R എന്നത് ആൽക്കൈൽ അഥവാ അറൈൽ ഗ്രൂപ്പിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. 573K താപനിലയിൽ കോപ്പർ എന്ന ഉൽപ്രേരകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ മീഥൈൽ ക്ലോറൈഡ്, സിലിക്കണുമായി പ്രവർത്തിച്ച് വ്യത്യസ്ത ഇനത്തിലുള്ള മീഥൈൽ ആദേശിതവും $MeSiCl_3$, Me_2SiCl_2, Me_3SiCl, എന്നീ സൂത്രവാക്യങ്ങളോടും കൂടിയ ക്ലോറൊസിലേനുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ചെറിയ അളവിൽ Me_4Si ഉണ്ടാവുന്നു. ഡൈമീഥൈൽ ക്ലോറൊസിലേന്റെ ജലവിഘടനത്തിനെ തുടർന്ന് സാന്ദ്രീകരണ ബഹുലകീകരണത്തിന് വിധേയമായി നേർ ശൃംഖലാബഹുലകങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നു.

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[570\ K]{Cu\ \text{പൊടി}} (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} (CH_3)_2Si(OH)_2$$



ഒരു ബഹുലകശൃംഖലയുടെ നീളം നിയന്ത്രിക്കുന്നത് $(CH_3)_3SiCl_4$ യൂണിറ്റുകളെ കൂട്ടിച്ചേർത്താണ്. ഇത് ശൃംഖലയുടെ വളർച്ചയെ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിധത്തിൽ തടയുന്നു.



ജലത്തെ പ്രതിരോധിക്കുന്ന ധ്രുവീകൃതമല്ലാത്ത ആൽക്കയിൽ ഗ്രൂപ്പുകളാൽ സിലിക്കോണുകൾ ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇവയ്ക്ക് പൊതുവെ ഉയർന്ന താപസ്ഥിരതയും ഉയർന്ന ഡൈ ഇലക്ട്രിക് സ്ട്രെങ്ങ്തും ഓക്സിഡേഷനോടും രാസവസ്തുക്കളോടും ഉയർന്ന പ്രതിരോധവും ഉള്ളവയാണ്. ഇത് വഴുവഴുപ്പുള്ള വസ്തുക്കളും വൈദ്യുത പ്രതിരോധകങ്ങളും ജലപ്രതിരോധവസ്ത്രങ്ങളും നിർമിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. ജൈവവ്യവസ്ഥകളുമായി ചേർന്നു പോകുന്നതിനാൽ ശസ്ത്രക്രിയകളിലും ശരീരസൗന്ദര്യം വർധിപ്പിക്കുന്നതിനും ഉപയോഗിക്കുന്നു.

പ്രശ്നം 11.8

സിലിക്കോണുകൾ എന്നാൽ എന്ത്?

ഉത്തരം

ലളിതമായ സിലിക്കോണുകൾ $\left(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\right)_n$ യൂണിറ്റുകളുടെ ശൃംഖലകളാണ്, ഇതിൽ സിലിക്കണിന്റെ ബാക്കിവരുന്ന ബന്ധനസ്ഥാനങ്ങളിൽ ആൽക്കയിൽ ഗ്രൂപ്പുകളോ, ഫിനയിൽ ഗ്രൂപ്പുകളോ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. ഇവ ജലവിരോധി സ്വഭാവം ഉള്ളവയാണ്.

11.8.5 സിലിക്കേറ്റുകൾ

വളരെയധികം സിലിക്കേറ്റ് ധാതുക്കൾ പ്രകൃതിയിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. ചില ഉദാഹരണങ്ങളാണ് ഫെൽഡ്സ്പാർ, സിയോലൈറ്റ്, മൈക്ക, ആസ്ബറ്റോസ് എന്നിവ. ഇവയുടെ അടിസ്ഥാന ഘടനായൂണിറ്റായ SiO_4^{4-} ൽ (ചിത്രം 11.7) ചതുഷ്കരീതിയിൽ

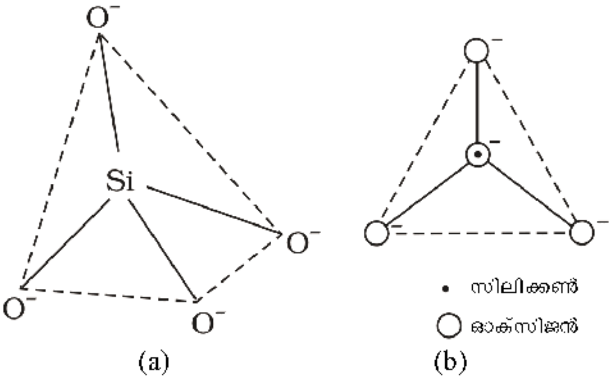


Fig. 11.7 *(a)* SiO_4^{4-} ആനയോണിന്റെ ചതുർഷ്ഘടന; *(b)* SiO_4^{4-} യൂണിറ്റിന്റെ പ്രതിനിധാനം

ഓരോ സിലിക്കൺ ആറ്റവും നാല് ഓക്സിജനാറ്റവുമായി ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു. ഓരോ സിലിക്കേറ്റ് യൂണിറ്റുകളും അവയുടെ ഓരോ മൂലകളിലെയും ഓക്സിജനാറ്റങ്ങളിലൂടെ 1, 2, 3, 4 എന്ന രീതിയിൽ മറ്റ് സിലിക്കേറ്റ് യൂണിറ്റുകളുമായി ചേർന്ന്, ശൃംഖല, വലയ, പാളികൾ അഥവാ ത്രിമാന ഘടനകൾ രൂപപ്പെടുത്തുന്നു. സിലിക്കേറ്റ് ഘടനയിലെ നെഗറ്റീവ് ചാർജ് ലോഹ അയോണുകളിലെ പോസിറ്റീവ് ചാർജിനാൽ നിർവീര്യമാക്കപ്പെടുന്നു. എല്ലാ നാല് മൂലകളും മറ്റ് ചതുഷ്കയൂണിറ്റുകളുമായി പങ്കുവെച്ചാൽ ത്രിമാന സംവിധാനം ഉണ്ടാകുന്നു.

മനുഷ്യനിർമിതമായ രണ്ട് പ്രധാനപ്പെട്ട സിലിക്കേറ്റുകളാണ് ഗ്ലാസ്, സിമന്റ് എന്നിവ.

11.8.6 സിയോലൈറ്റുകൾ

സിലിക്കൺ ഡൈ ഓക്സൈഡിന്റെ ത്രിമാന ശൃംഖല യിൽനിന്ന് ചില സിൽക്കൺ ആറ്റങ്ങളെ മാറ്റി അലൂമി നിയം ആറ്റങ്ങൾ സ്ഥാനം പിടിച്ചാൽ ലഭിക്കുന്ന നെഗ റ്റീവ് ചാർജുള്ള ഘടനയെ അലൂമിനോസിലിക്കേറ്റുകൾ എന്നറിയപ്പെടുന്നു. Na^+, K^+, Ca^{2+} തുടങ്ങിയ കാറ്റയോ ണുകൾ നെഗറ്റീവ് ചാർജിനെ സമീകരിക്കുന്നു. ഇവയ്ക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ് ഫ്ളട്സ്പാർ സിയോലൈറ്റ് എന്നി വ. പെട്രോകെമിക്കൽ വ്യവസായത്തിൽ ഹൈഡ്രോ കാർബണുകളുടെ ക്രാക്കിങ്ങിലും ഐസോമറൈസേ ഷനിലും സിയോലൈറ്റുകളെ ഉൽപ്രേരകങ്ങളായി ഉപ യോഗിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി ZSM-5 (ഒരുതരം സിയോലൈറ്റ്) ആൽക്കഹോളുകളെ നേരിട്ട് ഗ്യാസോ ലീനാക്കി മാറ്റുന്നു. ഹൈഡ്രേറ്റഡ് സിയോലൈറ്റുകളെ കഠിനജലത്തിന്റെ, കഠിനത നീക്കം ചെയ്യുന്ന അയോൺ വിനിമയകാരികളായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.

സംഗ്രഹം

ലോഹങ്ങൾ, അലോഹങ്ങൾ, ഉപലോഹങ്ങൾ എന്നീ തരത്തിലുള്ള എല്ലാ ലോഹങ്ങളും ഉൾക്കൊള്ളുന്നു എന്നതിനാൽ ***p*-ബ്ലോക്കിന്** പീരിയോഡിക്ക് ടേബിളിൽ പ്രത്യേക സ്ഥാനമുണ്ട്. പീരിയോഡിക് ടേബിളിലെ 13 മുതൽ 18 വരെ, ഏഴ് ഗ്രൂപ്പുകളിലെ മൂലകങ്ങൾ ഈ ബ്ലോക്കിൽ ഉൾപ്പെടുന്നു. ഇവയുടെ ബാഹ്യതമ ഇല ക്ട്രോൺ വിന്യാസം ns^2np^{1-6} എന്നാണ് (He ഒഴികെ). **അകത്തേ കേന്ദ്ര** ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിലെ വ്യത്യാസം അവയുടെ ഭൗതിക, രാസഗുണങ്ങളെ വളരെയധികം സ്വാധീനിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി ധാരാളം വ്യത്യാസങ്ങൾ അവയുടെ ഗുണങ്ങളിൽ കണ്ടുവരുന്നു. ഗ്രൂപ്പ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളോട് ഒപ്പം തന്നെ, മറ്റ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളും ഈ മൂലകങ്ങൾ കാണിക്കുന്നു, ഈ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ എന്നത് ആകെ സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തിൽ നിന്നും രണ്ടിന്റെ വ്യത്യാസം കാണിക്കുന്നവയാണ്. ഭാരം കുറഞ്ഞ മൂലകങ്ങൾക്ക് ഗ്രൂപ്പ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കൂടുതൽ സ്ഥിരത നൽകുമ്പോൾ, ഭാരം കൂടിയ മൂലക ങ്ങൾക്ക് ക്രമേണ താഴ്ന്ന ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളവായി വരുന്നു. വലിപ്പത്തിന്റെയും d ഓർബിറ്റലിന്റെ ലഭ്യതയുടെയും ഒരു കൂടിചേർന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി ഈ മൂലകങ്ങൾക്ക് π- ബന്ധനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനുള്ള കഴിവ് നൽകുന്നു. ചെറിയ മൂലകങ്ങൾ $p\pi–p\pi$ ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുമ്പോൾ വലിയമൂ ലകങ്ങൾ $d\pi–p\pi$ ബന്ധനങ്ങളും $d\pi–d\pi$ ബന്ധനങ്ങളും ഉണ്ടാക്കുന്നു. *d* ഓർബിറ്റലുകളുടെ അഭാവം രണ്ടാം പീരിഡ് മൂലകങ്ങളുടെ പരമാവധി സഹസംയോജകത നാലായി പരിവിധിപെടുത്തുമ്പോൾ ഭാരം കൂടിയ മൂല കങ്ങൾക്ക് ഈ പരിധി ഉയർത്തുന്നതിന് കഴിയുന്നു.

13-ാം ഗ്രൂപ്പിൽ ബോറോൺ ഒരു പ്രത്യേകതരത്തിലുള്ള അലോഹമാകുമ്പോൾ മറ്റെല്ലാ അംഗങ്ങളും ലോഹങ്ങളാണ്. നാല് ഓർബിറ്റലുകളും മൂന്ന് ഇലക്ട്രോണുകളും ഉപയോഗിച്ചുള്ള സഹസംയോജക ബന്ധനം ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) **ഇലക്ട്രോൺ അപര്യാപ്തതയുള്ള** ബോറോൺ സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നതിലേക്ക് നയി ക്കുന്നു. ഈ അപര്യാപ്തത അവയെ ഒരു നല്ല ഇലക്ട്രോൺ സ്വീകാരിയാക്കുന്നു. അതിനാൽ ബോറോൺ സംയുക്തങ്ങൾ നല്ല **ലൂയിസ് അമ്ലങ്ങളായി** പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ബോറോൺ ഡൈ ഹൈഡ്രജനുമായി സഹ സംയോജക തന്മാത്രാസംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഇവയിൽ ഏറ്റവും ചെറിയ സംയുക്തമാണ് **ഡൈബോറേൻ**, B_2H_6. ഡൈബോറേനിൽ രണ്ട് ബോറോൺ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ രണ്ട് **സേതു** ഹൈഡ്രജനാറ്റങ്ങൾ കാണ പ്പെടുന്നു. ഈ സേതുബന്ധനങ്ങളെ **മൂന്ന് കേന്ദ്ര-രണ്ട് ഇലക്ട്രോൺ ബന്ധനങ്ങളായി** പരിഗണിക്കുന്നു. ബോറോണിന്റെ ഡൈഓക്സിജനുമായിട്ടുള്ള പ്രധാന സംയുക്തങ്ങളാണ് **ബോറിക്കാസിഡും ബോറാക്സും**. ബോറിക്കാസിഡ് ഒരു തീവ്രത കുറഞ്ഞ ഏക ബേസികതയുള്ള ഒരു ആസിഡാണ്, ഇത് OH^- അയോണുക ളിൽനിന്ന് ഇലക്ട്രോണുകളെ സ്വീകരിക്കുന്നതിനാൽ ഒരു ലൂയിസ് ആസിഡായി വർത്തിക്കുന്നു. $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$ എന്ന സൂത്രവാക്യമുള്ള വെളുത്ത പരലീകൃത ഖരപദാർഥമാണ് ബോറാക്സ്. സംക്ര മണ ലോഹങ്ങൾക്ക് **ബോറാക്സ് ബീഡ് പരിശോധന** തനതായ നിറങ്ങൾ നൽകുന്നു.

അലൂമിനിയം +3 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുമ്പോൾ, ഭാരം കൂടിയ മൂലകങ്ങളിലേക്ക് വരുമ്പോൾ, അതായത് ഗ്രൂപ്പിൽ താഴേക്ക് വരുമ്പോൾ +1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ ക്രമേണ സ്ഥിരതയുള്ളതാകുന്നു. **ഇത് നിഷ്ക്രിയ ജോടി പ്രഭാവത്തിന്റെ അനന്തരഫലമായിട്ടുള്ളതാണ്.**

നാല് സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളെയും ($2s^22p^2$) സഹസംയോജക ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടുത്തുന്ന അലോഹമൂലകമാണ് കാർബൺ. ഇത് **കാറ്റിനേഷൻ** എന്ന സ്വഭാവഗുണം കാണിക്കുന്നു, കൂടാതെ കാർബൺ

ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ C–C ഏകബന്ധനത്തിലൂടെയും C=C, ദ്വിബന്ധനത്തിലൂടെയും C≡C ത്രിബന്ധനത്തിലൂടെയും വ്യത്യസ്ത തരത്തിലുള്ള ശൃംഖലകളും വലയങ്ങളും ഉണ്ടാക്കാനുള്ള കഴിവും കാർബണിനുണ്ട്. കാറ്റിനേഷൻ എന്ന സ്വഭാവഗുണം പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നതിനുള്ള കഴിവ് ഗ്രൂപ്പിൽ മുകളിൽനിന്നും താഴേക്ക് വരുന്തോറും ഇത്തരത്തിൽ കുറഞ്ഞുവരുന്നു C>>Si>Ge ≃ Sn > Pb. രൂപാന്തരത്വ സ്വഭാവം കാണിക്കുന്നതിന് ഏറ്റവും നല്ല ഉദാഹരണമാണ് കാർബൺ, കാർബണിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട മൂന്ന് രൂപാന്തരങ്ങളാണ്, **വജ്രം, ഗ്രാഫൈറ്റ്, ഫുള്ളറീൻസ്** എന്നിവ. കാർബൺ കുടുംബം പൊതുവെ +4 , +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നുണ്ടെങ്കിലും +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ സഹസംയോജക സ്വഭാവമുള്ളതാണ്. വലിയ മൂലകങ്ങൾക്ക് +2 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ കാണിക്കുന്നതിനുള്ള പ്രവണത കൂടുതലാണ്. ലെഡിന് +2 ഓക്സീകരണാവവസ്ഥയിൽ സ്ഥിരത ഉണ്ടെങ്കിലും +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിൽ ഇത് ശക്തിയേറിയ ഓക്സീകാരിയാണ്. കാർബണിന് നെഗറ്റീവ് ഓക്സീകരണാവസ്ഥയിലും നിലനിൽക്കാൻ കഴിയും. കാർബൺ പ്രധാനപ്പെട്ട രണ്ട് ഓക്സൈഡുകൾ ഉണ്ടാക്കുന്നു CO , CO_2 . ഇതിൽ CO_2 അമ്ലതയുള്ളതും CO ന് പ്രത്യേക ഗുണം ഇല്ലാത്തതുമാണ്. CO ന് കാർബണാറ്റത്തിൽ ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ഇത് ലോഹ **കാർബണൈലുകൾ** നൽകുന്നു. ഓക്സിഹീമോഗ്ലോബിനേക്കാൾ കാർബണൈൽ ഹീമോഗ്ലോബിന് സ്ഥിരത കൂടുതലാകയാൽ കാർബൺ മോണോക്സൈഡ് ഒരു മാരകവിഷമാണ്. CO_2 ന്റെ വർധന **ഹരിതഗേഹ പ്രവാഹത്തിന്** കാരണമാകുന്നു. ഇത് അന്തരീക്ഷ താപനില വർധിക്കുന്നതിനും മറ്റ് ഹാനികരമായ വിഷയങ്ങൾക്കും കാരണമാകും. **സിലിക്ക, സിലിക്കേറ്റുകൾ, സിലിക്കോണുകൾ** എന്നിവ സാങ്കേതിക വ്യാവസായിക പ്രാധാന്യമുള്ള സംയുക്തങ്ങളാണ്.

പരിശീലനചോദ്യങ്ങൾ

11.1 ഓക്സീകരണാവസ്ഥകളിലെ വ്യതിയാനക്രമം ചർച്ച ചെയ്യുക.
(i) B മുതൽ Tl വരെ (ii) C മുതൽ Pb വരെ

11.2 $TlCl_3$ യുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ BCl_3 യുടെ ഉയർന്ന സ്ഥിരതയെ എങ്ങനെ വിശദീകരിക്കും ?

11.3 ബോറോൺ ട്രൈഫ്ളൂറൈഡ് ഒരു ലൂയിസ് ആസിഡായി വർത്തിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ട്?

11.4 BCl_3 , CCl_4 എന്നീ സംയുക്തങ്ങളെ പരിഗണിക്കുക. ഇവ ജലവുമായി എങ്ങനെ പ്രവർത്തിക്കും? ന്യായീകരിക്കുക.

11.5 ബോറിക് ആസിഡ് ഒരു പ്രോട്ടിക് ആസിഡാണോ? വിശദമാക്കുക.

11.6 ബോറിക് അമ്ലം ചൂടാക്കുമ്പോൾ എന്ത് സംഭവിക്കുമെന്ന് വിശദമാക്കുക.

11.7 BF_3 , BH_4^- എന്നിവയുടെ ഘടന വിവരിക്കുക. ഇവയിൽ ബോറോണിന്റെ ഹൈബ്രിഡൈസേഷൻ എഴുതുക.

11.8 അലൂമിനിയത്തിന്റെ ഉഭയധർമിസ്വഭാവം ന്യായീകരിക്കുന്ന രാസപ്രവർത്തനങ്ങൾ എഴുതുക.

11.9 ഇലക്ട്രോൺ അപര്യാപ്തത സംയുക്തങ്ങൾ എന്താണ്? BCl_3 യും $SiCl_4$ ഉം ഇലക്ട്രോൺ അപര്യാപ്ത സംയുക്തങ്ങളാണോ? വിശദീകരിക്കുക.

11.10 CO_3^{2-} , HCO_3^- എന്നിവയുടെ അനുരൂപീകരണ ഘടനകൾ വരയ്ക്കുക.

11.11 (a) CO_3^{2-} (b) ഡയമണ്ട്
(c) ഗ്രാഫൈറ്റ് എന്നിവയിലെ കാർബണിന്റെ സങ്കരണം എന്ത്?

11.12 ഡയമണ്ടിന്റെയും ഗ്രാഫൈറ്റിന്റെയും ഗുണധർമങ്ങളിലെ വ്യത്യാസങ്ങൾ അവയുടെ ഘടനകളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വിശദീകരിക്കുക.

11.13 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രസ്താവനകളെ സാധൂകരിക്കുക. ബന്ധപ്പെട്ട രാസസമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

- ലെഡ്(II) ക്ലോറൈഡ് ക്ലോറിനുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് $PbCl_4$ ഉണ്ടാകുന്നു.
- ലെഡ്(IV) ക്ലോറൈഡ് ചൂടാക്കിയാൽ വളരെ അസ്ഥിരമാകും.
- ലെഡ് PbI_4 എന്ന ഒരു അയൊഡൈഡ് രൂപീകരിക്കുന്നില്ല.

11.14 BF_3 (130 pm), BF_4^- (143 pm) എന്നിവയിലെ ബന്ധനദൈർഘ്യങ്ങൾ വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുന്നതിന്റെ കാരണങ്ങൾ നിർദേശിക്കുക.

11.15 B–Cl ബന്ധനത്തിന് ഒരു ഡൈപ്പോൾ മൊമന്റ് ഉണ്ടെങ്കിലും BCl_3 തന്മാത്രയുടെ ഡൈപ്പോൾ മൊമന്റ് പൂജ്യമായിരിക്കുന്നതെന്തുകൊണ്ടെന്ന് വിശദീകരിക്കുക.

11.16 അലുമിനിയം ട്രൈഫ്ളൂറൈഡ് നിർജല HF ൽ ലയിക്കുന്നില്ല, എന്നാൽ അതിൽ NaF ചേർക്കുമ്പോൾ ലയിക്കുന്നു. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന ലായനിയിലൂടെ BF_3 വാതകം കടത്തിവിടുമ്പോൾ അലുമിനിയം ട്രൈഫ്ളൂറൈഡ് അവക്ഷിപ്തപ്പെടുന്നു. കാരണം വ്യക്തമാക്കുക.

11.17 എന്തുകൊണ്ടാണ് CO വിഷകരമായിരിക്കുന്നതെന്ന് വിശദമാക്കുക.

11.18 CO_2 ന്റെ അമിത അളവ് ആഗോളതാപനത്തിന് കാരണമാകുന്നത് എങ്ങനെ?

11.19 ഡൈബോറെയ്ന്റെയും ബോറിക് ആസിഡിന്റേയും ഘടനകൾ വിവരിക്കുക.

11.20 താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളിൽ എന്ത് സംഭവിക്കുമെന്ന് വ്യക്തമാക്കുക.

(a) ബൊറാക്സിനെ ശക്തമായി ചൂടാക്കുന്നു.
(b) ജലത്തിലേക്ക് ബോറിക് ആസിഡ് ചേർക്കുന്നു.
(c) അലുമിനിയത്തെ നേർപ്പിച്ച NaOH – മായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു.
(d) BF_3 അമോണിയയുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു.

11.21 താഴെപ്പറയുന്ന പ്രവർത്തനങ്ങളെ വിശദമാക്കുക.

(a) സിലിക്കണിനെ മീതൈൽ ക്ലോറൈഡുമായി കോപ്പറിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഉന്നത താപനിലയിൽ ചൂടാക്കുന്നു.
(b) സിലിക്കൺ ഡയോക്സൈഡിനെ ഹൈഡ്രജൻ ഫ്ളൂറൈഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു.
(c) CO നെ ZnO ചേർത്ത് ചൂടാക്കുന്നു.
(d) ഹൈഡ്രേറ്റഡ് അലുമിനയെ ജലീയ NaOH ലായനി ചേർത്ത് പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നു.

11.22 കാരണം വ്യക്തമാക്കുക.

(i) ഗാഢ നൈട്രിക് ആസിഡിനെ ഒരിടത്തുനിന്നും മറ്റൊരിടത്തേയ്ക്കു മാറ്റുവാൻ അലുമിനിയം പാത്രങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കാം.
(ii) നേർപ്പിച്ച NaOH ഉം അലുമിനിയം ചീളുകളും ചേർന്ന മിശ്രിതം ഓവുചാൽ തുറക്കുന്നതിനായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.
(iii) ഗ്രാഫൈറ്റ് ഒരു സ്നേഹകമായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.
(iv) ഡയമണ്ട് ഒരു ഉരകല്ലായി ഉപയോഗിക്കുന്നു.
(v) വിമാനഭാഗങ്ങൾ നിർമിക്കുന്നതിനായി അലുമിനിയം സങ്കരങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നു.
(vi) അലുമിനിയം പാത്രങ്ങൾ രാത്രി മുഴുവൻ വെള്ളത്തിൽ സൂക്ഷിക്കരുത്.
(vii) വൈദ്യുത പ്രസരണ കേബിളുകൾ നിർമിക്കുവാൻ അലുമിനിയം വയർ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

11.23 കാർബൺ മുതൽ സിലിക്കൺ വരെ അയോണീകരണ ഊർജത്തിൽ ഒരു വലിയ കുറവുണ്ടാകുന്നതെന്തുകൊണ്ടെന്ന് വിശദമാക്കുക.

11.24 അലുമിനിയവുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഗാലിയത്തിന്റെ അറ്റോമിക ആരം കുറവാണെന്നത് എങ്ങനെ വിശദീകരിക്കും?

11.25 എന്താണ് രൂപാന്തരങ്ങൾ? കാർബണിന്റെ രൂപാന്തരങ്ങളായ ഡയമണ്ട്, ഗ്രാഫൈറ്റ് എന്നിവയുടെ ഘടനകൾ വരയ്ക്കുക. ഈ രണ്ടു രൂപാന്തരങ്ങളുടെ ഭൗതികഗുണധർമങ്ങളിൽ അവയുടെ ഘടനയ്ക്കുള്ള സ്വാധീനമെന്ത്?

11.26 (a) താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഓക്സൈഡുകളെ അസിഡിക്, ബേസിക്, നിർവീര്യം, ഉഭയധർമി എന്നിങ്ങനെ തരംതിരിക്കുക.

$CO, B_2O_3, SiO_2, CO_2, Al_2O_3, PbO_2, Tl_2O_3$

(b) അവയുടെ സ്വഭാവങ്ങൾ വ്യക്തമാക്കുന്നതിന് അനുയോജ്യമായ രാസസമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

11.27 ചില രാസപ്രവർത്തനങ്ങളിൽ താലിയം അലുമിനിയത്തോട് സാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നു, എന്നാൽ മറ്റു ചിലതിൽ അത് ഗ്രൂപ്പ് 1 ലോഹങ്ങളോട് സാദൃശ്യം കാണിക്കുന്നു. ഈ പ്രസ്താവനയെ തെളിവുകൾ സഹിതം വിശദമാക്കുക.

11.28 X എന്ന ലോഹത്തെ സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിപ്പിച്ചപ്പോൾ ഒരു വെളുത്ത അവക്ഷിപ്തം (A) ഉണ്ടായി, ഇത് അധികം സോഡിയം ഹൈഡ്രോക്സൈഡ് ചേർക്കുമ്പോൾ ഒരു ലേയസങ്കുലം (B) നൽകുന്നു. (A) എന്ന സംയുക്തം നേർപ്പിച്ച HCl ൽ ലയിച്ച് (C) എന്ന സംയുക്തം ഉണ്ടാകുന്നു. (A) എന്ന സംയുക്തം ശക്തമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ (D) ലഭിക്കുന്നു. ഇത് ലോഹനിഷ്കർഷണത്തിന് ഉപയോഗിക്കുന്നു. (X), (A), (B), (C), (D) എന്നിവ ഏതെന്ന് കണ്ടെത്തുക. അവയുടെ അസ്ഥിത്വത്തിന് ഉപോൽബലകമായ അനുയോജ്യമായ സമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

11.29 (a) അലസജോടി പ്രഭാവം (b) രൂപാന്തരത്വം (c) കാറ്റനേഷൻ
എന്നിവ എന്തെന്ന് വ്യക്തമാക്കുക.

11.30 ഒരു തരം ലവണമായ X, താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഫലങ്ങൾ നൽകുന്നു.

(i) അതിന്റെ ജലീയ ലായനി ലിറ്റ്മസിൽ ക്ഷാരഗുണം കാണിക്കുന്നു.

(ii) ശക്തമായി ചൂടാക്കുമ്പോൾ അത് വീർക്കുകയും ഗ്ലാസുപോലെയുള്ള Y എന്ന വസ്തുവായി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു.

(iii) X ന്റെ ചൂടുള്ള ലായനിയിൽ ഗാഢ H_2SO_4 ചേർക്കുമ്പോൾ Z എന്ന ഒരു ആസിഡിന്റെ വെളുത്ത പരലുകൾ വേർതിരിയപ്പെടുന്നു.

രാസസമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക. X, Y, Z എന്നിവ തിരിച്ചറിയുക.

11.31 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയുടെ സമീകൃത സമവാക്യങ്ങൾ എഴുതുക.

(i) $BF_3 + LiH \rightarrow$ (iv) $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$

(ii) $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$ (v) $Al + NaOH \rightarrow$

(iii) $NaH + B_2H_6 \rightarrow$ (vi) $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$

11.32. CO യുടേയും CO_2 വിന്റെയും വ്യാവസായിക ഉൽപ്പാദനത്തിനും പരീക്ഷണശാലാനിർമാണത്തിനും ഓരോ രീതികൾ എഴുതുക.

11.33 ബൊറാക്സിന്റെ ജലീയലായനി .... ആണ്.

(a) നിർവീര്യം (b) ഉഭയധർമി

(c) ബേസിക് (d) അസിഡിക്

11.34 ബോറിക് ആസിഡ് ബഹുലകമായതിന് കാരണം .... ആണ്.

(a) അതിന്റെ അസിഡിക് സ്വഭാവം (b) ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം

(c) അതിന്റെ ഏകബേസിക സ്വഭാവം (d) അതിന്റെ ഘടന

11.35 ഡൈബോറെയ്നിലെ ബോറോണിന്റെ ഹൈബ്രിഡൈസേഷൻ .... ഇനമാണ്.

(a) *sp* (b) sp^2 (c) sp^3 (d) dsp^2

11.36 കാർബണിന്റെ രൂപാന്തരങ്ങളിൽ തെർമോഡയനമിക് സ്ഥിരത കൂടിയത് ഏതിനാണ്?

(a) ഡയമണ്ട് (b) ഗ്രാഫൈറ്റ്

(c) ഫുള്ളറീനുകൾ (d) കൽക്കരി

11.37 14-ാം ഗ്രൂപ്പിലെ മൂലകങ്ങൾ – ഇതിൽ ശരി/തെറ്റ് കണ്ടുപിടിക്കുക.

(a) +4 ഓക്സീകരണാവസ്ഥ മാത്രം കാണിക്കുന്നു.

(b) +2, +4 എന്നീ ഓക്സീകരണാവസ്ഥകൾ കാണിക്കുന്നു.

(c) M^{2-}, M^{4+} എന്നീ അയോണുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു.

(d) M^{2+}, M^{4-} എന്നീ അയോണുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു.

11.38 വ്യാവസായികമായി സിലിക്കോണുകൾ നിർമിക്കുമ്പോൾ പ്രാരംഭ വസ്തു $RSiCl_3$ ആണെങ്കിൽ ലഭിക്കുന്ന ഉൽപ്പന്നത്തിന്റെ ഘടന എഴുതുക.