

UNIT - I

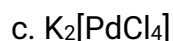
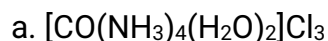
2 Mark questions

1. What are lanthanides?
2. Specify the oxidizing state of lanthanides.
3. Which lanthanides form stable +4 oxidation state?
4. Define the coordination number.
5. Define ligands.
6. What is an optical isomerism?
7. Give an example of an optical isomerism.
8. Define ionization isomerism.
9. Now give an example of ligand isomerism.
10. What is a Stereoisomerism?
11. Calculate the oxidation numbers of the metal atom in the following complex?
 - a. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
 - b. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})(\text{en})_2]^{2+}$

5 Marks questions

1. Explain the term Lanthanide contraction.
2. Discuss about the electronic configuration of lanthanides.
3. Give an account of the oxidation state of actinide elements.
4. Write notes on the position of lanthanum in the periodic table.
5. Specify the types of ligands.
6. Describe the geometrical isomerism of coordination compounds.
7. Write the formula for the below coordination compounds?

- a. Iron (III) hexacyanidoferrate (II)
 - b. Pentaaminechloridocobalt (III) chloride
 - c. Amminebromidochloridonitrito-N- platinatc (II)
8. For the following compounds write the IUPAC names.



10 Marks questions

1. Explain the separation of lanthanides by ion exchange method.
2. To describe the optical isomerism of square planar and octahedral compounds.
3. Describe the different types of structural isomerism with examples

1.1 Lanthanides and Actinides

f block elements are divided into two series, namely lanthanoids and actinoids. These block of elements are often referred to as **inner transition metals** because they provide a transition in the 6th and 7th row of the periodic table which separates the s block and the d block elements.

Lanthanides

Lanthanoids, also called lanthanides are 15 consecutive chemical elements in the periodic table from lanthanum to lutetium (atomic numbers 57–71). With scandium and yttrium, they make up the rare-earth metals. Their atoms have similar configurations and similar physical and chemical behaviour; the most common valencies are 3.

Location in the Periodic Table

In the periodic table, two additional rows below the main body of the table as parts of the table's sixth and seventh row (periods) are the lanthanides and the actinides.

Elements

The fifteen lanthanide elements start from Lanthanum (La) and further go with Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), and finally Lutetium (Lu).

Oxidation States

All lanthanide elements commonly have the +3 oxidation state. All of the lanthanides can form +2 complexes in solution.

Lanthanide Contraction

The atomic size or the ionic radii of tri positive lanthanide ions decrease steadily from La to Lu due to increasing nuclear charge and electrons entering inner (n-2) f orbital. This gradual decrease in the size with an increasing atomic number is called **lanthanide contraction**.

Consequences of Lanthanide Contraction

Following points will clearly depict the effect of lanthanide contraction:

- Atomic size
- Difficulty in the separation of lanthanides
- Effect on the basic strength of hydroxides
- Complex formation
- The ionization energy of d-block elements

1. Atomic size: Size of the atom of third transition series is nearly the same as that of the atom of the second transition series. For example: radius of Zr = radius of Hf & radius of Nb = radius of Ta etc.

2. Difficulty in the separation of lanthanides: As there is an only small change in the ionic radii of Lanthanides, their chemical properties are similar. This makes the separation of elements in the pure state difficult.

3. Effect on the basic strength of hydroxides: As the size of lanthanides decreases from La to Lu, the [covalent character](#) of the hydroxides increases and hence their basic strength decreases. Thus, La (OH)₃ is more basic and Lu(OH)₃ is the least basic.

4. Complex formation: Because of the smaller size but higher nuclear charge, tendency to form coordinate. Complexes increases from La³⁺ to Lu³⁺.

5. Electronegativity: It increases from La to Lu.

6. Ionization energy: Attraction of electrons by the nuclear charge is much higher and

hence ionization energy of 5d elements are much larger than 4d and 3d. In 5d series, all elements except Pt and Au have filled s-shell.

7. Formation of Complex: Lanthanides exhibiting 3+ oxidation state is the larger and hence low charge to radius ratio. This reduces the complex-forming ability of lanthanides compared to d-block elements. Still they, form complexes with strong chelating agents like EDTA, β -diketones, oxime etc. They do not form π -complexes.

Electronic Configuration of Lanthanides

Lanthanides of first f-block have a terminal [electronic configuration](#) of [Xe] 4f¹⁻¹⁴ 5d⁰⁻¹ 6s² of the fourteen lanthanides, promethium (Pm) with atomic number 61 is the only synthetic radioactive element. The energy of 4f and 5d electrons are almost close to each other and so 5d orbital remains vacant and the electrons enter into the 4f orbital.

Exceptions are in the case of gadolinium, Gd (Z = 64) where the electron enters the 5d orbital due to the presence of half-filled d-orbital and [lutetium](#) (Z = 71) enters the 5d orbital.

Actinides

Actinides are elements with atomic numbers from **90 to 103** following **element Actinium**. They include naturally occurring elements of thorium, protactinium and uranium and eleven transuranic i.e., artificially produced by nuclear reactions. Nevertheless, all actinides are radioactive. **The general electronic configuration of actinides is [Rn] 5f¹⁻¹⁴ 6d⁰⁻¹ 7s²**. Here [Rn] is the electronic configuration of the nearest noble gas which is Radium.

Electronic Configuration of Actinides

Actinides are the second series of elements of the f-block having a terminal electronic configuration of [Rn] 5f¹⁻¹⁴ 6d⁰⁻¹ 7s². The energy of 5f and 6d electrons are close to each other and so electrons enter into the 5f orbital.

Actinide Contraction

The atomic size/ ionic radii of tri positive actinides ions decrease steadily from Th to Lw due to increasing nuclear charge and electrons entering the inner (n-2) f orbital.

This gradual decrease in the size with an increasing atomic number is called **actinide contraction** like [lanthanide contraction](#). Because of the very poor shielding by 5f electrons, contraction is larger along the period.

Oxidation State of Actinides

Actinides show variable oxidation states because of the smaller energy gap between 5f, 6d and 7s orbitals. Though 3+ is the most stable oxidation state, other oxidation states are possible because of the good shielding of f-electrons.

The maximum oxidation state first increases up to the middle of the series and then decreases i.e. it increases from +4 for Th to +5, +6 and +7 for Pa, V and Np but decreases in the succeeding elements.

Separation lanthanides by ion exchange method

This is the most effective method now available for the separation of Lanthanide elements. The notable success of this method lies in the discovery of trans-uranium elements from atomic number 97 onwards.

Principle: Ion exchange resins are organic resins which contains exchangeable cations or anions. These are packed in a long column, a solution containing the ions to be separated is passed through the column. The various ions get exchanged with the corresponding ions in the resin. The ions which are now attached to the resin are held with the resin with different strength. These can be eluted with suitable solvents, when different ions are eluted step-by-step, depending upon the strength with which they are attached to the resin. The ions which is held less firmly is eluted first, the ion which is held more firmly is eluted next and so on. Thus the various ions may be separated.

Procedure:

In this method cation exchange resins which are usually organic compounds containing sulphonic acid or carboxylic acid groups are used. The column is packed with cation exchange resin (HR). The aqueous solution containing a mixture of tripositive Lanthanide ions is allowed to pass down the column. In the hydrogen ions from the acid group readily exchange with the trivalent Lanthanide ions.



Thus all the Lanthanide cations, Ln^{3+} are attached with the resins as LnR_3 . Since Lu^{3+} is the largest in size, it is attached to the resin less firmly, where, La^{3+} , the smallest, is attached to the resin more firmly. In order to remove Ln^{3+} ions, fixed as LnR_3 (solid) on the resin, the column is eluted. For elution buffer solution such as a mixture of ammonium citrate and citric acid or EDTA or hydroxybutyric acid is used. During elutions the less firmly held Lu is eluted out first followed by other members of the series in order of decreasing atomic numbers. Individual ions can thus be separated from one another.

1.2 Coordination Compounds

Coordination compounds are chemical compounds that consist of an array of anions or neutral molecules that are bound to a central atom via coordinate covalent

bonds. Coordination compounds are also referred to as **coordination complexes**. These molecules or ions that are bound to the central atom are referred to as ligands (also known as complexing agents).

Many coordination compounds contain a metallic element as the central atom and are therefore referred to as metal complexes. These types of coordination complex generally consist of a transition element as the central atom. It can be noted that the central atom in these complexes is called the coordination centre.

Central Atoms and Central Ions

In a co-ordination compound, the central ion which is attached to various ions or neutral molecule is called the **central atoms** and the **central ions**.

In coordination compounds, the central atoms or ions are typically Lewis Acids and can, therefore, act as electron-pair acceptors.

Ligands

The atoms, molecules, or ions that are bound to the coordination centre or the central atom/ion are referred to as **ligands**.

These ligands can either be a simple ion or molecule (such as Cl^- or NH_3) or in the form of relatively large molecules, such as ethane-1,2-diamine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$).

Coordination Number

The **coordination number** of the central atom in the coordination compound refers to the total number of sigma bonds through which the ligands are bound to the coordination centre.

For example, in the coordination complex given by $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, the coordination number of nickel is 4.

Oxidation Number

The oxidation number of the central atom can be calculated by finding the charge associated with it when all the electron pairs that are donated by the ligands are removed from it.

For example, the oxidation number of the platinum atom in the complex $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ is +4.

Ligands The surrounding atoms, ion and molecule around the central transition metal

ion are known as Ligands. They act as Lewis base and donate electron pairs to transition metal ion thus a dative bond is formed between ligands and the transition metal ion. Hence these compounds are coordination complexes.

Types of Ligands

Based on the nature of the bond between the ligand and the central atom, ligands are classified as follows:

- Anionic ligands: CN^- , Br^- , Cl^-
- Cationic ligands: NO^+
- Neutral ligands: CO , H_2O , NH_3

Ligands can be further classified as:

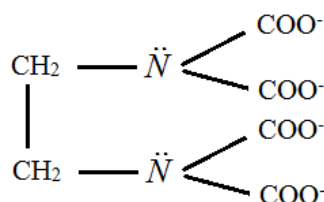
Unidentate Ligands

The ligands which only have one atom that can bind to the coordination centre are called unidentate ligands. Ammonia (NH_3) is a great example of a unidentate ligand. Some common unidentate are Cl^- , H_2O etc.

Bidentate Ligands

Ligands which have the ability to bind to the central atom via two separate donor atoms, such as ethane-1,2-diamine, are referred to as bidentate ligands.

Oxalate ion is a bidentate as it can bond through two atoms to the central atom in a coordination compound and Ethane-1, 2-diamine:



Polydentate Ligands

Some ligands have many donor atoms that can bind to the coordination centre. These ligands are often referred to as polydentate ligands.

A great example of a polydentate ligand is the EDTA⁴⁻ ion (ethylene diamine tetra acetate ion), which can bind to the coordination centre via its four oxygen atoms and two nitrogen atoms.

Chelate Ligand

When a polydentate ligand attaches itself to the same central metal atom through two or more donor atoms, it is known as a chelate ligand. The atoms that ligate to the metal ion are termed as the denticity of such ligands.

Ambidentate Ligand

Some ligands have the ability to bind to the central atom via the atoms of two different elements.

For example, the SCN^- ion can bind to a ligand via the nitrogen atom or via the sulfur atom. Such ligands are known as ambidentate ligands.

IUPAC Nomenclature of Coordination Compounds

Rules For Naming Coordination Compound

The standard rules that must be followed in the nomenclature of coordination compounds are described below.

1. The ligands are always written before the central metal ion in the naming of complex coordination complexes.
2. When the coordination centre is bound to more than one ligand, the names of the ligands are written in an alphabetical order which is not affected by the numerical prefixes that must be applied to the ligands.
3. When there are many monodentate ligands present in the coordination compound, the prefixes that give insight into the number of ligands are of the type: di-, tri-, tetra-, and so on.
4. When there are many polydentate ligands attached to the central metal ion, the prefixes are of the form bis-, tris-, and so on.
5. The names of the anions present in a coordination compound must end with the letter 'o', which generally replaces the letter 'e'. Therefore, the sulfate anion must be written as 'sulfato' and the chloride anion must be written as 'chlorido'.
6. The following neutral ligands are assigned specific names in coordination compounds: NH_3 (ammine), H_2O (aqua or aquo), CO (carbonyl), NO (nitrosyl).
7. After the ligands are named, the name of the central metal atom is written. If the complex has an anionic charge associated with it, the suffix '-ate' is applied.
8. When writing the name of the central metallic atom in an anionic complex, priority is given to the Latin name of the metal if it exists (with the exception of mercury).
9. The oxidation state of the central metal atom/ion must be specified with the help of roman numerals that are enclosed in a set of parentheses.
10. If the coordination compound is accompanied by a counter ion, the cationic entity must be written before the anionic entity.

Examples of Naming Coordination Compounds

Some examples of the nomenclature of coordination compounds can be found below.

- $K_4[Fe(CN)_6]$: Potassium hexa cyanide ferrate (II)
- $[Ni(CN)_4]^{-2}$: Tetra cyanie Nickelate (II) ion.
- $[Zn(OH)_4]^{-2}$: Tetra hydroxide zincate (II) ion.
- $[Ni(CO)_4]$: Tetra carbonyl Nickel (0).

Methods of detecting complex formation:

1.3 Isomerism in Coordination Compounds

Two or more compounds that have the same chemical formula but a different arrangement of atoms are known as isomers. Due to this difference in the arrangement of atoms, coordination compounds pre-dominantly exhibit two types of isomerism namely, **structural isomerism and stereo-isomerism**.

Structural Isomerism

Structural isomerism is exhibited by the coordination compounds having the same chemical formula but a different arrangement of atoms. These are further divided into four types:

Linkage Isomerism

Linkage isomerism is exhibited by coordination compounds having Ambidentate ligands.

For example $[Co(NH_3)_5NO]SO_4$ and $[Co(NH_3)_5ONO]SO_4$

Coordination Isomerism

Incoordination isomerism, the interchange of ligands between cationic and anionic entities of different metal ions present in coordination compounds takes place.

For example: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ and $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Ionisation Isomerism

Ionisation isomerism arises when the counter ion in a complex salt which is a potential ligand replaces the ligand.

For example: $[Co(NH_3)_5(SO_4)]Br$ and $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$.

Hydrate Isomerism

Solvate isomers are a special case of ionisation isomerism in which compounds differ depending on the number of the water molecule directly bonded to the metal ion.

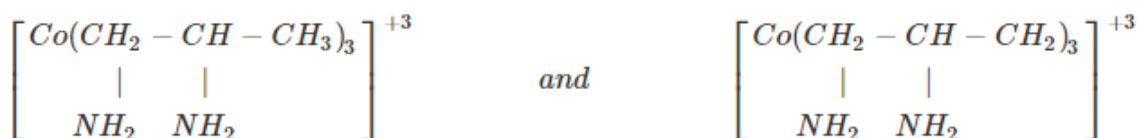
For example:

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ligand Isomerism

In this type, ligands show isomerism.

For Example:



Stereoisomerism

Coordination compounds which have the same chemical and chemical bonds but have different spatial arrangement are known as stereoisomers. These are further divided into optical isomerism and geometrical isomerism.

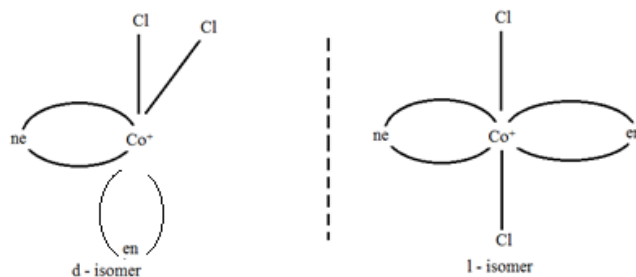
Optical Isomerism in Coordination Compounds

The isomer which forms non-super imposable mirror image is known as optical isomers or enantiomers. These are of two types

- The isomer that rotates plane-polarized light towards clockwise direction is dextro or 'd' or '+' isomer.
- The isomer that rotates plane-polarized light to anti-clockwise direction is leavo isomer or 'l', '-' isomer.

The equimolar mixture of 'd' and 'l' isomer is known as the racemic mixture.

Example of Optical Isomerism:



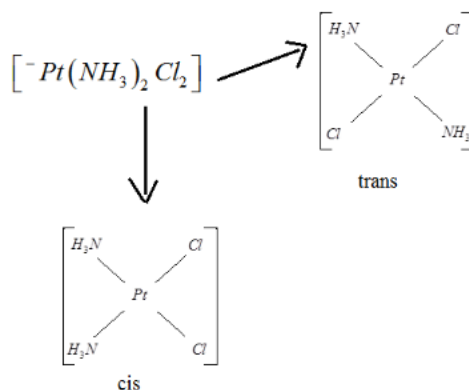
Geometrical Isomerism

Geometrical isomerism is observed in heteroleptic complexes (complexes with more than one type of ligands) due to different possible geometric arrangements of the ligands.

This behaviour is mainly observed in coordination compounds having coordination numbers equal to 4 and 6. Geometrical isomerism of complexes with **coordination number 4**:

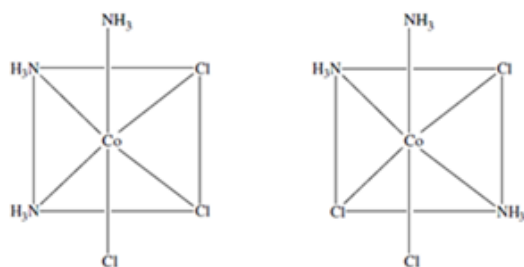
- ML₄ tetrahedral complexes do not show cis-trans isomerism since ligands are in different directions.
- MABCD has 3 geometrical isomers. 2-cis and 1-trans.
- MA₂B₂ complex shows cis and trans isomers.

Example:



ML₆ octahedral complex does not show geometrical isomerism. MA₂B₄ complex shows cis-trans isomerism.

Example: [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺



MA3B3 complex shows facial-meridional isomerism.

UNIT - II

2 Mark Questions

1. What is secondary valency?
2. What is crystal field stabilization energy?
3. What is the John Teller effect?
4. Specify the color of the transition metal ion.
5. Define EAN.
6. Define co-ordination number.
7. State two postulates of VB theory.
8. Define the stability constant.
9. What are labile complexes ?
10. What are inert complexes?

5 Mark Questions

1. What are the salient features of Werner's coordination theory?
2. Explain the Sidwick's theory with an example.
3. How does the charge of a ligand affect the stability of the complex?
- 4 write notes on Ligand field theory .
5. Explain the kinetic and thermal stability of complexes..

10 Mark Questions

1. Explain with an example the molecular orbital theory of complex formation.
2. Describe the crystal field splitting in square planar and octahedral complexes.
3. Describe the factors that affect the stability of coordination complexes.

2.1 Theories of co-ordination Compounds

Werner's Theory

Alfred Werner in 1898 proposed Werner's theory explaining the structure of coordination compounds. **Werner's Experiment:** By mixing AgNO_3 (silver nitrate) with $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, all three chloride ions got converted to AgCl (silver chloride). However, when AgNO_3 was mixed with $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, two moles of AgCl were formed. Further, on mixing $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ with AgNO_3 , one mole of AgCl was formed. Based on this observation, the following Werner's theory was postulated:

Postulates of Werner's Theory

- The central metal atom in the coordination compound exhibits two types of valency, namely, primary and secondary linkages or valencies.
- Primary linkages are ionizable and are satisfied by the negative ions.
- Secondary linkages are non-ionizable. These are satisfied by negative ions. Also, the secondary valence is fixed for any metal and is equal to its coordination number.
- The ions bounded by the secondary linkages to the metal exhibit characteristic spatial arrangements corresponding to different coordination numbers.

Difference between Primary and Secondary Valency in Coordination Compounds Werner's Theory

Primary valency

These are ionisable

Satisfied by charged ions

Primary valency does not help in the structure of complex

It can also function as a secondary valence

Secondary valency

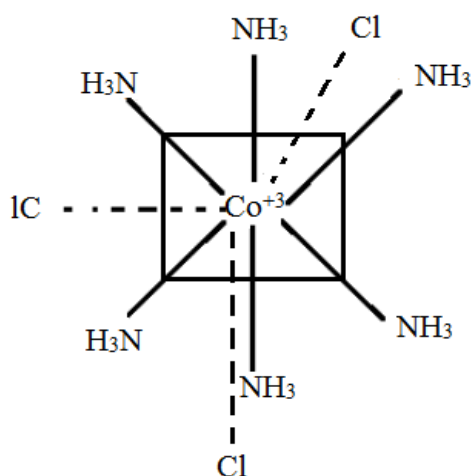
These are Non-ionizable

Satisfied by ligands

Secondary valency helps in structure

It cannot function as a primary valency

Example: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ is Werner's complex.



Such spatial arrangement is termed as coordination polyhedra. The terms inside the square brackets are coordination complexes and the ions outside the square brackets are counter-ions.

Limitations of Werner's Theory

1. It fails to explain the magnetic, colour and optical properties shown by coordination compounds.
2. It failed to explain the reason why all elements don't form coordination compounds.
3. It failed to explain the directional properties of bonds in coordination compounds.
4. This theory does not explain the stability of the complex
5. This theory could not explain the nature of complexes.

Sidgwick's electronic theory

The Sidgwick's electronic theory explains the formation of coordination compounds. According to this theory, coordinate bonds are formed when the ligands

donate the electron pairs to the central metal ion.

a. Four ammonia molecules donate four electron pairs to Cu^{2+} ion to form the complex cuprammonium ion, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

b. Six CN^- ligands donate six electron pairs to Fe^{2+} and Fe^{3+} ion to form the complex ion ferrocyanide, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and ferricyanide, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-}$.

Effective Atomic Number Rule

Effective Atomic Number Rule is proposed by Sidgwick. The total number of electrons passed by central transition metal ion after the donation of electrons by the ligand is an effective atomic number. A complex is stable if the effective atomic number is equal to the atomic number of nearest inert gas.

Example: Calculate the effective atomic number of the following complexes:

- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

1. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Number of electrons in $\text{Fe}^{2+} = 24$

Number of electrons by Six $\text{CN} = 2 \times 6 = 12$

Total number of electrons possessed by $\text{Fe}^{2+} = 24 + 12$

Therefore, the effective atomic number = 36.

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Number of electrons in $\text{Co}^{3+} = 24$

Number of electrons by Six $\text{NH}_3 = 2 \times 6 = 12$

Total number of electrons possessed by $\text{Co}^{3+} = 24 + 12$

Therefore, the effective atomic number = 36.

Valence Bond Theory (VB)

Many approaches have been put forth to explain the nature of bonding in coordination compounds. One of them is the Valence Bond (VB) Theory. The Valence Bond Theory was developed in order to explain chemical bonding using the method of quantum

mechanics. This theory primarily focuses on the formation of individual bonds from the atomic orbitals of the participating atoms during the formation of a molecule.

According to the valence bond theory, Electrons in a molecule occupy atomic orbitals rather than molecular orbitals. The atomic orbitals overlap on the bond formation and the larger the overlap the stronger the bond. The metal bonding is essentially covalent in origin and metallic structure involves resonance of electron-pair bonds between each atom and its neighbors.

Postulates of Valence Bond Theory

The important postulates of the valence bond theory are listed below.

1. Covalent bonds are formed when two valence orbitals (half-filled) belonging to two different atoms overlap on each other. The electron density in the area between the two bonding atoms increases as a result of this overlapping, thereby increasing the stability of the resulting molecule.
2. The presence of many unpaired electrons in the valence shell of an atom enables it to form multiple bonds with other atoms. The paired electrons present in the valence shell do not take participate in the formation of chemical bonds as per the valence bond theory.
3. Covalent chemical bonds are directional and are also parallel to the region corresponding to the atomic orbitals that are overlapping.
4. Sigma bonds and pi bonds differ in the pattern that the atomic orbitals overlap in, i.e. π bonds are formed from sidewise overlapping whereas the overlapping along the axis containing the nuclei of the two atoms leads to the formation of sigma bonds.

Number of Orbitals and Types of Hybridization

According to VBT theory the metal atom or ion under the influence of ligands can use its $(n-1)d$, ns , np , or ns , np , nd orbitals for hybridization to yield a set of equivalent orbitals of definite geometry such as octahedral, tetrahedral, square planar and so on. These hybrid orbitals are allowed to overlap with ligand orbitals that can donate electron pairs for bonding.

Coordination Number	Type of Hybridisation	Distribution of Hybrid Orbitals in Space
4	sp^3	Tetrahedral
4	dsp^2	Square planar
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal
6	sp^3d^2	Octahedral

6	d^2sp^3	Octahedral
---	-----------	------------

Limitations of Valence Bond Theory

The shortcomings of the valence bond theory include

- Failure to explain the tetravalency exhibited by carbon
- No insight offered on the energies of the electrons.
- The theory assumes that electrons are localized in specific areas.
- It does not give a quantitative interpretation of the thermodynamic or kinetic stabilities of coordination compounds.
- No distinction between weak and strong ligands.
- No explanation for the colour exhibited by coordination compounds.

Crystal Field Theory (CFT)

Crystal field theory describes the net change in crystal energy resulting from the orientation of d orbitals of a transition metal cation inside a coordinating group of anions also called ligands.

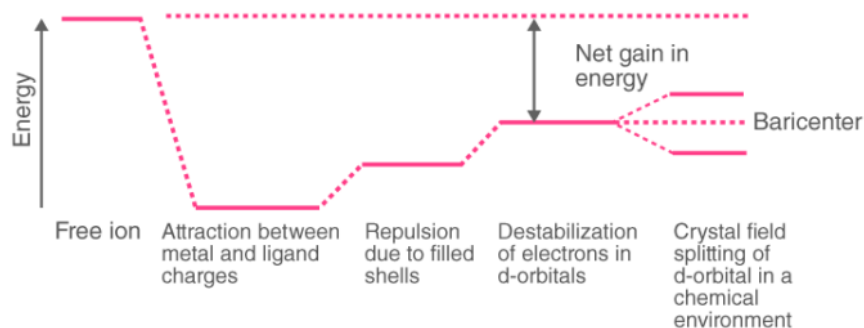
A major feature of transition metals is their tendency to form complexes. A complex may be considered as consisting of a central metal atom or ion surrounded by a number of ligands. The interaction between these ligands with the central metal atom or ion is subject to crystal field theory.

Crystal field theory was established in 1929 treats the interaction of metal ion and ligand as a purely electrostatic phenomenon where the ligands are considered as point charges in the vicinity of the atomic orbitals of the central atom. Development and extension of crystal field theory taken into account the partly covalent nature of bonds between the ligand and metal atom mainly through the application of molecular orbital theory. Crystal field theory often termed as ligand field theory.

Overview of Crystal Field Theory

In order to understand clearly the crystal field interactions in transition metal complexes, it is necessary to have knowledge of the geometrical or spatial disposition of d orbitals. The d-orbitals are fivefold degenerate in a free gaseous metal ion. If a spherically symmetric field of negative ligand filed charge is imposed on a central metal ion, the d-orbitals will remain degenerate but followed by some changes in the energy of free ion.

A summary of the interactions is given below.



Crystal Field Splitting

Crystal field theory was proposed which described the metal-ligand bond as an ionic bond arising purely from the electrostatic interactions between the metal ions and ligands. Crystal field theory considers anions as point charges and neutral molecules as dipoles.

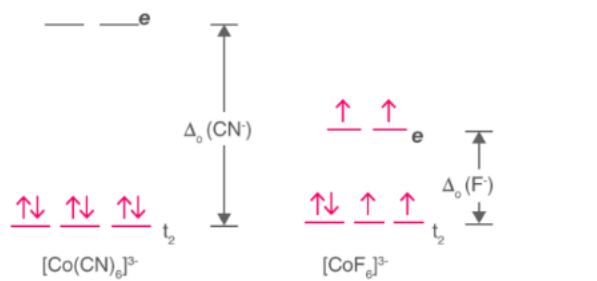
When transition metals are not bonded to any ligand, their d orbitals are degenerate that is they have the same energy. When they start bonding with other ligands, due to different symmetries of the d orbitals and the inductive effect of the ligands on the electrons, the d orbitals split apart and become non-degenerate.

High Spin and Low Spin

The complex with the greater number of unpaired electrons is known as the high spin complex, the low spin complex contains the lesser number of unpaired electrons. High spin complexes are expected with weak field ligands whereas the crystal field splitting energy is small Δ . The opposite applies to the low spin complexes in which strong field ligands cause maximum pairing of electrons in the set of three t_2 atomic orbitals due to large Δ_o .

- **High spin** – Maximum number of unpaired electrons.
- **Low spin** – Minimum number of unpaired electrons.

Example: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ & $[\text{CoF}_6]^{3-}$



High Spin and Low Spin Complex

- $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ – Low spin complex
- $[\text{CoF}_6]^{3-}$ – High spin complex

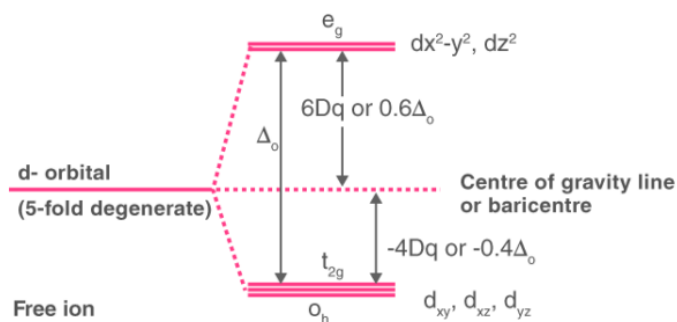
The pattern of the splitting of d orbitals depends on the nature of the crystal field. The splitting in various crystal fields is discussed below:

Crystal Field Splitting in Octahedral Complex

- In the case of an octahedral coordination compound having six ligands surrounding the metal atom/ion, we observe repulsion between the electrons in d orbitals and ligand electrons.
- This repulsion is experienced more in the case of $d_x^2-y^2$ and d_z^2 orbitals as they point towards the axes along the direction of the ligand.
- Hence, they have higher energy than average energy in the spherical crystal field.
- On the other hand, d_{xy} , d_{yz} , and d_{xz} orbitals experience lower repulsions as they are directed between the axes.
- Hence, these three orbitals have less energy than the average energy in the spherical crystal field.

Thus, the repulsions in octahedral coordination compound yield two energy levels:

- t_{2g} – set of three orbitals (d_{xy} , d_{yz} and d_{xz}) with lower energy
- e_g – set of two orbitals ($d_x^2-y^2$ and d_z^2) with higher energy



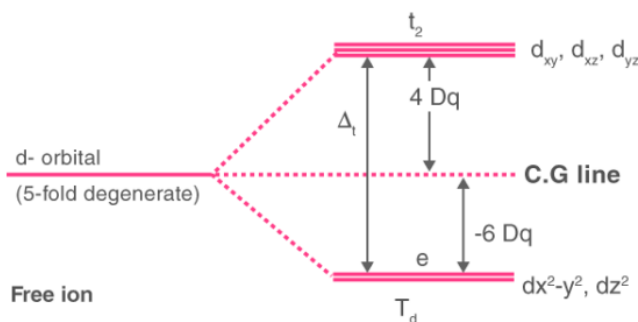
Crystal Field Splitting in Octahedral Complex

This splitting of degenerate level in the presence of ligand is known as crystal field splitting. The difference between the energy of t_{2g} and e_g level is denoted by " Δ_o " (subscript o stands for octahedral). Some ligands tend to produce strong fields thereby causing large crystal field splitting whereas some ligands tend to produce weak fields thereby causing small crystal field splitting.

Crystal Field Splitting in Tetrahedral Complex

The splitting of fivefold degenerate d orbitals of the metal ion into two levels in a tetrahedral crystal field is the representation of two sets of orbitals as T_d . The electrons in $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals are less repelled by the ligands than the electrons present in d_{xy} , d_{yz} , and d_{xz} orbitals. As a result, the energy of d_{xy} , d_{yz} , and d_{xz} orbital set are raised while that of the $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals are lowered.

- There are only four ligands in T_d complexes and therefore the total negative charge of four ligands and hence the ligand field is less than that of six ligands.
- The direction of the orbitals does not coincide with the directions of the ligands approach to the metal ion.



Crystal Field Splitting in Tetrahedral Complex

Thus, the repulsions in tetrahedral coordination compound yield two energy levels:

- t_2 - set of three orbitals (d_{xy} , d_{yz} and d_{xz}) with higher energy

- e – set of two orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) with lower energy

The crystal field splitting in a tetrahedral complex is intrinsically smaller in an octahedral field because there are only two thirds as many ligands and they have a less direct effect of the d orbitals. The relative stabilizing effect of e set will be $-6Dq$ and the destabilizing effect of t_2 set will be $+4Dq$

Square Planar Complexes

In a square planar, there are four ligands as well. However, the difference is that the electrons of the ligands are only attracted to the xyxy plane. Any orbital in the xy plane has a higher energy level. There are four different energy levels for the square planar (from the highest energy level to the lowest energy level): $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{z^2} , and both d_{xz} and d_{yz} .

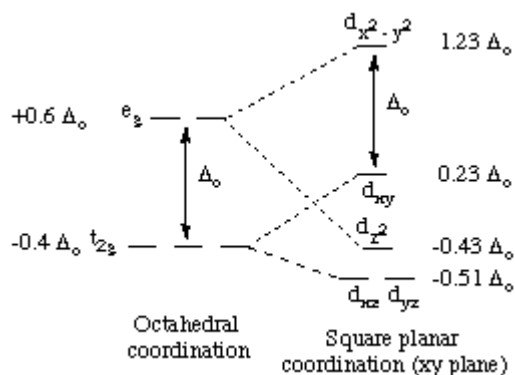


Figure : Splitting of the degenerate d-orbitals (without a ligand field) due to an square planar ligand field.

Crystal Field Stabilization Energy

In a chemical environment, the energy levels generally split as directed by the symmetry of the local field surrounding the metal ion. The energy difference between the e_g and t_{2g} levels is given as or $10Dq$. It states that each electron that goes into the lower t_{2g} level stabilizes the system by an amount of $-4Dq$ and the electron that goes into e_g level destabilizes the system by $+6Dq$. That is the t_{2g} is lowered by $4Dq$ and the e_g level is raised by $+6Dq$.

For example, the net change in energy for d^5 and d^{10} systems will be zero as shown below.

$$d^5 :- 3(-4Dq) + 2(+6Dq) = -12Dq + 12Dq = 0$$

$$d^{10} :- 6(-4Dq) + 4(+6Dq) = -24Dq + 24Dq = 0$$

The decrease in energy caused by the splitting of the energy levels is called the "Ligand Field Stabilization Energy (LFSE)".

Magnetic Properties of Complexes

The complex in which central transition metal ion has unpaired electrons is Paramagnetic.

1. The complex in which central transition metal ion has no unpaired electrons is diamagnetic.
2. The magnetic moment of a complex is calculated by the spin only formula

$$M = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$$

BM = Bohr Magneton

The magnetic moment of complex compounds depends upon:

- Type of hybridization.
- The oxidation state of central transition metal ion.
- The number of unpaired electrons.

Colour of Complexes

Complexes in which central transition metal ion contains unpaired electrons shows colour. It is 'd – d' transition. The colour of complexes depends upon:

Number of unpaired electrons in transition metal ion

- Nature of ligands
- The oxidation state of central transition metal ion
- The wavelength of light absorbed and emitted
- The proportion of ligands in the coordination sphere

Example: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{en}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{en}]^{2+}$ – Green Pale blue

John-Teller effect (Distortion in d^9 configuration): Any non linear molecule in a degenerate electronic state will be unstable and will undergo some kind of distortion while which lower its symmetry and split the the degenerate state. This is called John teller effect.

Let us consider Cu^{2+} ion which has 9 electrons in its 3d orbital, this ion when present at the centre of an octahedral complex. It will have one vacant orbital in eg level. According to John teller effect such a system cannot be a perfect octahedron it will be distorted in some way.

significance: This effect helps us in understanding the the structure of some coordination complexes.

Molecular Orbital Theory

The Molecular Orbital Theory (often abbreviated to MOT) is a theory on chemical bonding developed at the beginning of the twentieth century by F. Hund and R. S. Mulliken to describe the structure and properties of different molecules. The valence-bond theory failed to adequately explain how certain molecules contain two or more equivalent bonds whose bond orders lie between that of a single bond and that of a double bond, such as the bonds in resonance-stabilized molecules. This is where the molecular orbital theory proved to be more powerful than the valence-bond theory (since the orbitals described by the MOT reflect the geometries of the molecules to which it is applied).

Features of Molecular Orbital Theory

- The atomic orbitals overlap to form new orbitals called **molecular orbitals**. When two atomic orbitals overlap they lose their identity and form new orbitals called **molecular orbitals**.
- The electrons in the molecules are filled in the new energy states called the Molecular orbitals similar to the electrons in an atom being filled in an energy state called atomic orbitals.
- The probability of finding the electronic distribution in a molecule around its group of nuclei is given by the molecular orbital.
- The two combining atomic orbitals should possess energies of comparable value and similar orientation. For example, 1s can combine with 1s and not with 2s.
- The number of molecular orbitals formed is equal to the number of atomic orbitals combining.
- The shape of molecular orbitals formed depends upon the shape of the combining atomic orbitals.

According to the Molecular Orbital Theory, the filling of orbitals takes place according to the following rules:

- Aufbau's principle: Molecular orbitals are filled in the increasing order of energy levels.
- Pauli's exclusion principle: In an atom or a molecule, no two electrons can have the same set of four quantum numbers.
- Hund's rule of maximum multiplicity: Pairing of electrons doesn't take place until all the atomic or molecular orbitals are singly occupied.

Ligand field theory(LFT)

The crystal field theory regards the bonding in complexes as purely electrostatics (ionic). It takes no account of possible covalent bonding in complexes, but the physical

measurements such as electron spin resonance, NMR and nuclear quadrupole resonance suggest that there is some measurement of covalent bonding also in complexes. It is because of this reason that a kind of modified form of CFT has been suggested in which some parameters are empirically adjusted to allow for covalence in complexes without explicitly introducing covalence into CFT. This modified form of CFT is often called ligand field theory. However, LFT is sometimes also used as a general name for the whole gradation of theories from CFT to the molecular orbital theory. Cotton and Wilkinson have called LFT, adjusted crystal field theory ACFT. LFT is therefore a combination of Crystal Field and MO theories. While accepting the electrostatic attraction between the ligands and the metal ions, it allows for some covalent bonding between the orbitals of the metallic iron and the orbital of the ligand. Depending upon the nature of the metal ion and the ligand the bonding orbitals maybe of covalent type, where in the electrons are shared approximately equally between the ligands and the metal or may represent ionic bonding by concentrating more electron density on the ligands. The LFT is a theory of origin of splitting of (i) orbitals of splitting of inner orbitals of ions be there for chemical environment and (ii) the consequences of such a splitting.

2.2 Stability of Metal Complexes

The stability of metal complex generally means that it exists under favorable conditions without undergoing decomposition and has a considerable shelf life period. The term stability of metal complex cannot be generalized since the complex may be stable to one reagent/condition and may decompose in presence of another reagent/condition. The stability of metal complexes can be explained with the help of two different aspects, namely, thermodynamic stability and kinetic stability.

1. Thermodynamic stability

Thermodynamic stability of a complex refers to its tendency to exist under equilibrium conditions. It determines the extent to which the complex will be formed or be converted into another complex at the point of equilibrium. In other words, thermodynamic stability of complexes is the measure of tendency of a metal ion to selectively form a specific metal complex and is directly related to the metal-ligand bond energies. The thermodynamic stability of complexes is represented by formation constant. The formation constant is also known as stability constant, which is the equilibrium constant obtained for the formation metal complex.

2. Kinetic stability

Kinetic stability is related to the reactivity of the metal complexes in solution and deals with the rate of the reaction, its activation energy, etc. Kinetic stability is also related to how fast a compound reacts rather than how stable it is. It aids in determining the rate at which the reaction occurs to establish the equilibrium.

Relation between thermodynamic and kinetic stabilities

Complexes which undergo extremely rapid ligand substitution reaction are referred to as labile complexes, and complexes that undergo extremely slow ligand substitution reaction are referred to as inert complexes. Sometimes the thermodynamic and kinetic stabilities of complexes are parallel to one another, but often they do not. One of the suitable examples for thermodynamically stable and kinetically inert complex is $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ as it undergoes ligand substitution reaction very rapidly. On the other hand, the cobalt complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ is thermodynamically unstable but kinetically inert. The complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ is thermodynamically unstable since the complex was observed to decompose very rapidly with rate in the order of 10^{-4} in acidic solution. However, no ligand substitution reaction is found when the complex is kept in acidic solution for several days; hence the complex is kinetically inert. From the above two examples, it can be interpreted that the stability of a complex mainly depends upon the conditions, and it is always recommended to specify the conditions such as pH, temperature, etc. while mentioning the stability of the complex. In brief, it is not necessary for a stable complex to be inert and an unstable complex to be labile.

Consider the three complexes $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, and $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. All the complexes are thermodynamically stable, but kinetically they behave in a different manner. The rate of exchange can be measured when carbon-14-labelled cyanide ions are reacted with metal complexes in solution. It indicates that $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ is labile, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ is less labile, and $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ is inert and proves that not all stable complexes are inert and vice versa.

Factors affecting the stability of metal complexes

There are several factors that can affect the stability of the metal complexes, which include:

1. Nature of the central metal ion
2. Nature of the ligand
3. Chelating effect
4. Macrocyclic effect
5. Resonance effect
6. Steric effect or steric hindrance

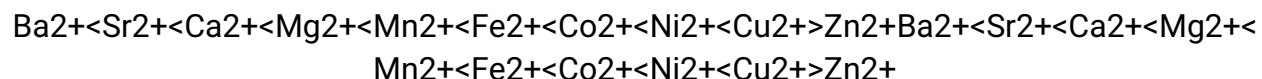
1. Nature of central metal ion

i) Charge on metal cation

In metal cations, higher oxidation state forms more stable complex than lower oxidation states with ligands such as NH_3 , H_2O , etc. Even few exceptions are there like CO , PMe_3 , o-phenanthroline, bipyridyl, CN^- , which form more stable complex with lower oxidation state metals.

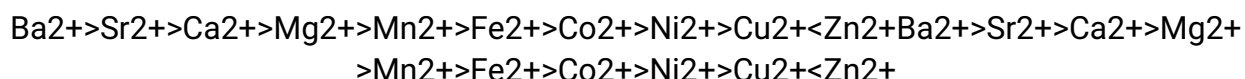
ii) Size of central metal cation

The stability of metal complex increases with decrease in size of the metal cations. For M^{2+} ions, the general trend in stability for complexes is



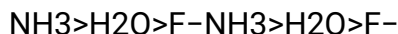
This trend in stability is known as Irving-Williams series.

This order of stability is also in good agreement with the charge to radius ratio concept because the radii decrease from Ba^{2+} to Cu^{2+} and then increased to Zn^{2+} . The order of size of dipositive ions is

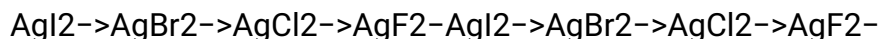


2. Nature of ligands

Basic character of ligands: The greater is the basic character of ligand, the more easily it can donate its lone pair of electrons to the central metal ion and hence greater is the complex stability. In 3D-series metal ion, order of stability of complex with NH_3 , H_2O , and F^- is:



The nature of metal-ligand bond also affects the stability of metal complexes. The higher the covalent character, the greater will be the complex stability. For example, the stabilities of silver complexes have different halide ligands which are in the following order:

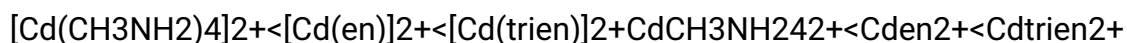


Ligands having vacant p- or d-orbital tend to form π bond and hence form stable complexes with metals. Ligands that are capable of forming such π bond are CO , CN^- , alkene, phenanthroline, etc.

3. The chelate effect

The chelate effect is that the complexes resulting from coordination of metal ions with the chelating ligand are thermodynamically much more stable than the complexes with non-chelating ligands. Chelating ligands are molecules which can bind to single metal ion through several bonds and are also called as multidentate ligands. Simple (and common) examples include ethylenediamine and oxalate. Non-chelating ligands are ligands that bond to just one site, such as chloride, cyanide, and water.

The chelate effect can be understood by comparing the reaction of a metal ion, respectively, with a chelating ligand and with a monodentate ligand having similar/comparable donating groups. During the comparison study, the number of coordination should be maintained equal in both the cases, for example, the value obtained while adding a bidentate ligand is compared with the value obtained for two monodentate ligands. For example, coordination of metal ion with chelating ligand 2,2'-bipyridine can be compared with that of monodentate pyridine ligand. Another such comparison can be made between coordination behavior of chelating 1,2-diaminoethane (ethylenediamine = en) and monodentate ammonia. Such comparison studies revealed that the metal complex formed from chelating ligands are thermodynamically more stable than the complex formed from monodentate ligand. For example, formation of complexes from hydrated cadmium ion, $[Cd(H_2O)_4]^{2+}$ with methylamine (CH_3NH_2), ethylenediamine (en) and triethylenetetramine (trien), and their stability is in the following order:



4. Resonance effect

Resonance increases the stability of the complexes. For example, acetylacetonate anion ligand shows resonance, and as a result it forms stable complexes upon reacting with metal ion. The ligand-metal π bonding increases the delocalization of electrons compared to free enolate as shown below and leads to increased stability.

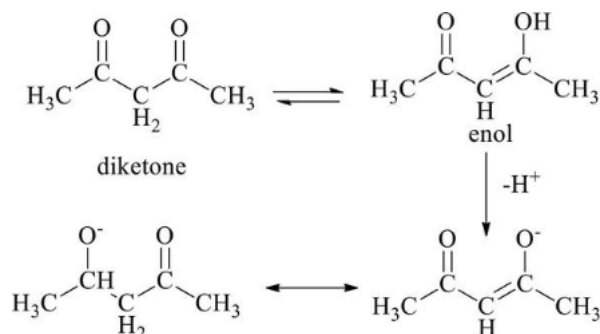


Figure 1. Resonance structure of acetylacetonate ligand.

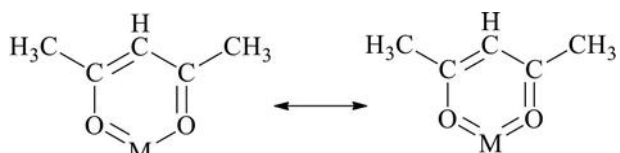
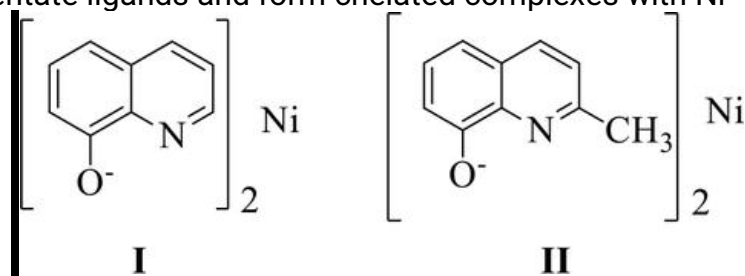


Figure 2. Acetylacetonate-metal complex.

5. Steric effect

The presence of bulky substituents in the ligands can affect the stability of the metal complex, and this type of destabilization of metal complex due to bulkiness of the

substituent is called as steric effect . For example, consider the ligand 8-hydroxy quinoline and its methyl substituted derivative 2-methyl-8-hydroxy quinolone. Both are bidentate ligands and form chelated complexes with Ni^{2+} ion as shown in Figure 3.



Chelating complexes of Ni(II) ion showing steric effect.

The complex (II) is less stable than complex (I) because of bulky group attached to an atom adjacent to donor atom which cause a steric hindrance and lower the stability of the complex.

UNIT-V

2 Mark questions

1. What are hydrides?
2. State two uses of hydrides.
3. What is the reason for the hypersensitivity of salt type hydrides?
4. What are borides?
5. Give two main uses of borides.
6. What are carbides?
7. How is boron carbide made?
8. What are nitrides?
9. Explain the benefits of nitrides.
10. How are nitrides classified?
11. Define post precipitation.

5 Mark questions

1. Draw a note about Metallic Hydrides.
2. How are borides made?
3. What are the main properties of borides.
4. Explain the properties of carbides with examples.
5. What are the main uses of carbides?
6. What are selective precipitants? Give an example.

10 Mark questions

1. What are interstitial nitrides? How are they originated? What are their notable properties ?.
2. Classify hydrides and give general properties of each type.
3. What are co-precipitation and post- precipitation? Explain by example.

5.1 BINARY COMPOUNDS

Hydrides

They are binary compounds of hydrogen with other elements whose electronegativity is lower than that of hydrogen. According to this definition the term hydride is not used to compounds like H_2O , H_2S , NH_3 , PH_3 , HF , HCl , HBr etc.,. This term is not used for the binary compounds of hydrogen with non metals.

Classification

The hydrides are classified according to the electronegativity of the elements which form the hydrides, Paneth classified the hydrides as follows:

1. Salt like hydrides
2. Volatile or Covalent hydrides
3. Metallic hydrides and
4. Polymeric hydride

Gibbs classified the hydrides as follows:

1. Salt-like or Saline hydrides

2. volatile or Covalent hydrides

3. Metallic hydrides and

4. Polymeric hydrides

1. Salt-like or Saline hydrides: They are also called electrovalent hydrides. Only elements with very low electronegativity values can transfer electron to the hydrogen atom and form salt-like hydrides. The elements of IA, IIA, and IIIA form hydrides of this type having the composition MH_x where x is the group valency of the metal.

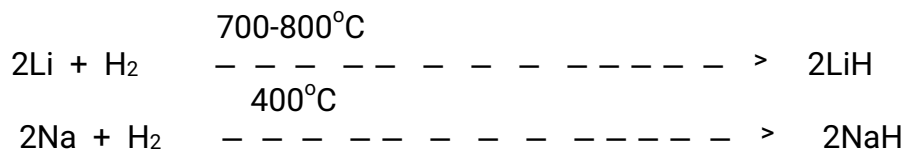
2. Volatile or Covalent hydrides: These hydrides are formed by the highly electronegative elements by sharing of electrons with hydrogen. They have the general formula $XH_{(8-n)}$ where n is the group number of the element. The metal belonging to the IIIB, IV B, VB, VIB and VII B groups form this type of hydrides.

3. Metallic hydrides or Interstitial hydrides: The transition elements and rare earth metals combine with hydrogen to produce hydrides which are metallic in appearance. They do not possess definite composition. In this hydrides the hydrogen atoms seem to occupy the interstices of the metals. Hence they are called the interstitial hydrides.

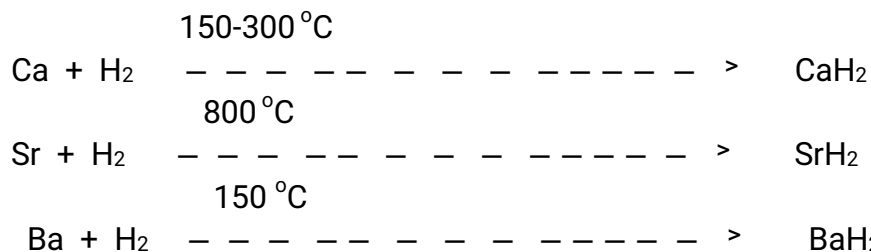
4. Polymeric hydrides Complex hydrides or Polynuclear hydrates: In polymeric hydrides two or more metal atoms are linked by hydrogen bridges. Examples are the complex hydrides of the type $LiAlH_4$, $LiBH_4$.

PREPARATION

1. Preparation of Salt-like hydrides: a) Hydrides of alkali metals (IA): They are easily obtained by direct reaction between the pure metals and hydrogen at suitable temperatures (150°C to 800°C).

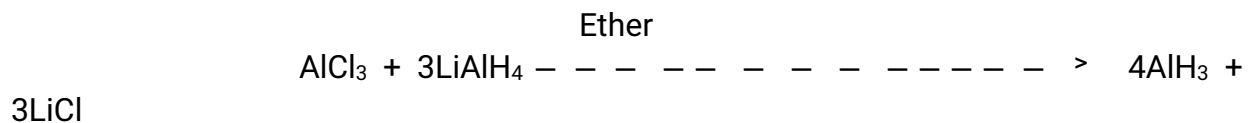
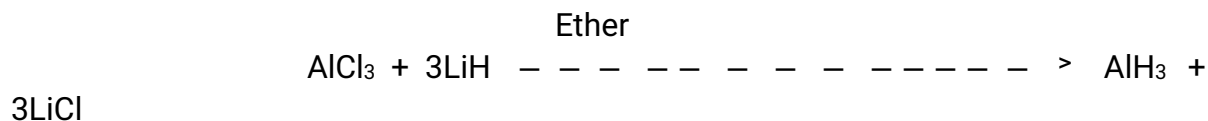


b) Hydrides of alkaline earth metals: They are also prepared in the same manner as alkali hydrides are prepared.

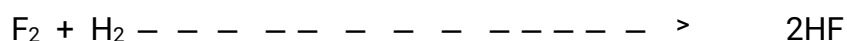


c) Hydrides of IIIA groups: Aluminium hydride is prepared by treating an etherial

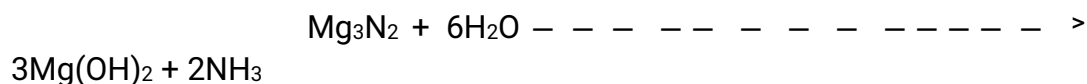
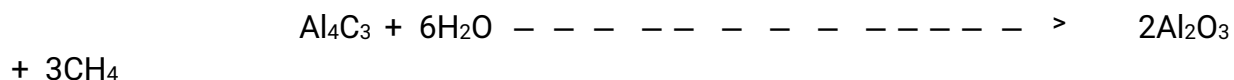
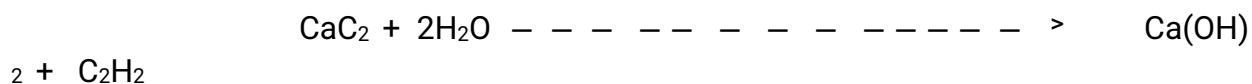
solution of aluminium chloride with lithium hydride of lithium aluminium hydride.



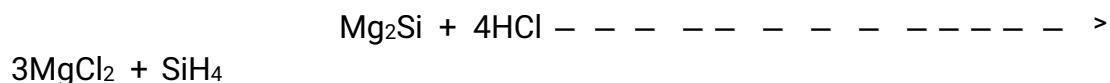
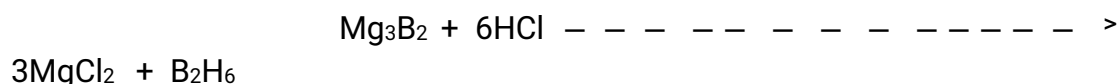
2. Preparation of covalent hydrides: i) By the direct combination of element with hydrogen.



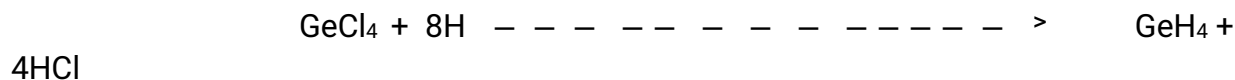
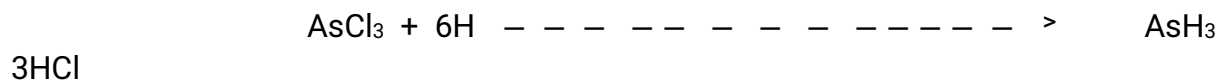
ii) By the action of water on borides, carbides, nitrides and silicides of metals.



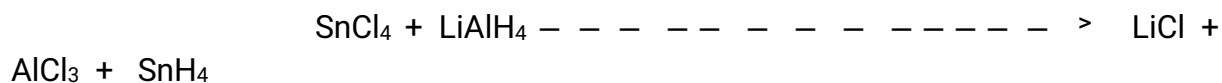
iii) By the action of dilute acids on borides, carbides, nitrides and silicides of metals.

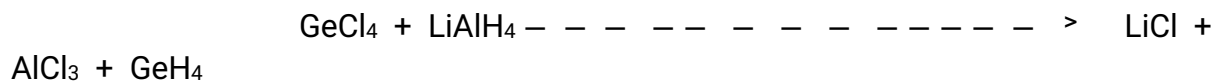


iv) By the action of hydrogen on a metal or its compounds.



v) By the reduction of suitable halide with Lithium aluminium hydride.

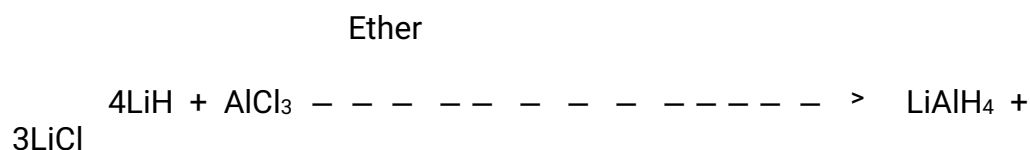




3. Preparation of metallic hydrides: The metallic hydrides are obtained by occlusion or adoption or hydrogen at moderate or high temperatures. For example palladium adsorbs 900 volumes of hydrogen. Similarly other metals adsorb hydrogen forming metallic hydrides.

Metallic hydrides are also obtained by adsorption of hydrogen on a metal which is made cathode during electrolysis.

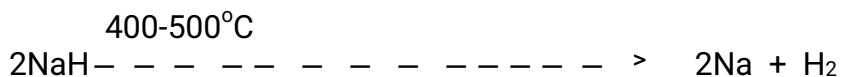
4. Preparation of polymeric hydrides: When lithium hydride is treated with aluminium chloride in ether lithium aluminium hydride is obtained.



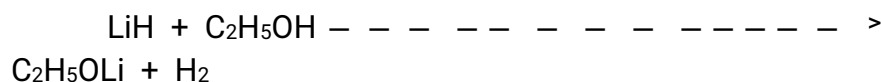
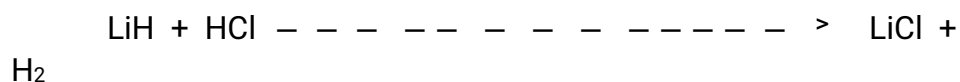
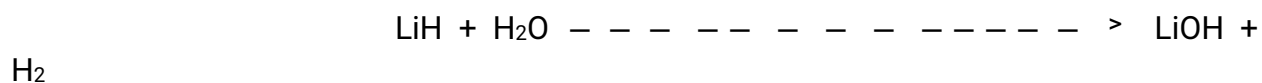
PROPERTIES

1. Properties of Salt-like hydrides: They are white or colourless crystalline substances. They are generally insoluble in ordinary solvents at room temperature.

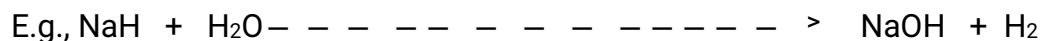
i) They are decomposed at high temperatures



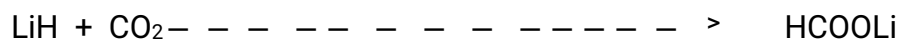
ii) They react with water dilute acids, alcohols etc. liberating hydrogen gas.



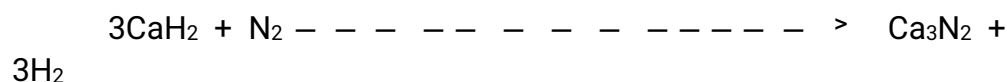
This reaction shows the saline hydrides are highly reactive. This is because the parent acid of MH salts viz., H₂ is exceedingly weak (Remember the parent acid of Cl⁻ is HCl). Thus H and its salts i.e., saline hydrides react instantly and completely with any substance affording even the minutest traces of H⁺ such as water.



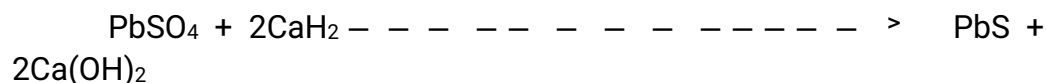
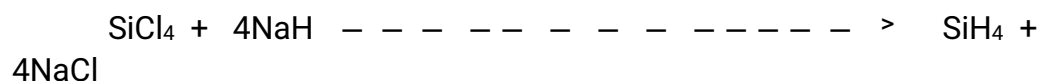
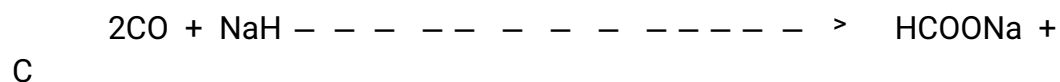
iii) They combine with carbon dioxide forming formates.



iv) Alkaline earth metal hydrides react with nitrogen forming their nitrides. Alkali metal hydrides do not react with nitrogen.



v) They are powerful reducing agents especially at high temperatures.



2. Properties of covalent hydrides: The covalent hydrides possess low melting and boiling points. They are volatile. They are non-conductors indicating covalent bonding in their molecules. They also show partial ionic character. Some of the hydrides contain bridging hydrogens; eg., boron hydrides. The boron hydrides are called boranes.

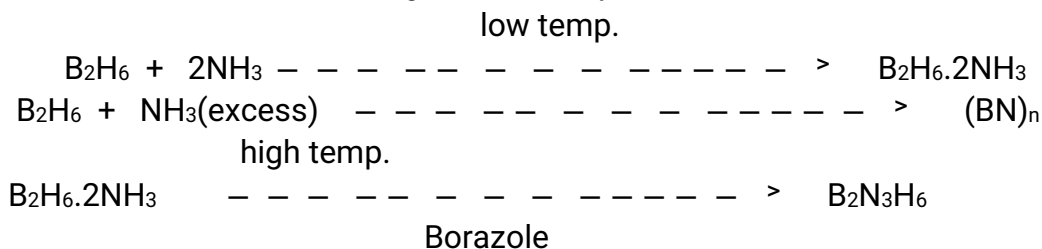
i) The boranes are volatile and decompose to boron and hydrogen at right heat.

ii) The boranes are decomposed by aqueous alkalis.

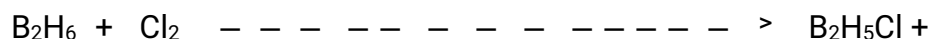
iii) The boranes are decomposed by water liberating hydrogen.

iv) The boranes are oxidized by Oxygen and they explode in air.

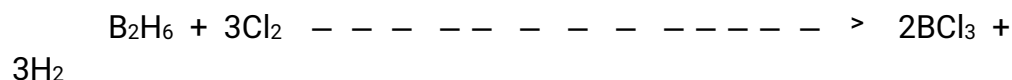
v) The boranes react with ammonia to give different products.



vi) Boranes react with halogens under controlled conditions.



HCl



vii) Boranes react with halogen acids to give chloroborides.

Properties of Metallic hydrides: i) The metallic hydrides possess metallic properties such as hardness lustre and the electrical conductivity.

ii) These hydrides are strong reducing agents. This suggest that the hydrogen is present in the atomic state.

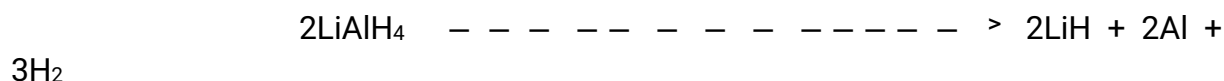
iii) The quantity of hydrogen present in the metallic hydrides does not be exact stoichiometric relation.

iv) Formation of metallic hydrides may be accompanied by absorption or evolution of heat.

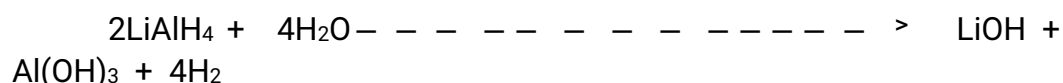
4. Properties of polymeric hydrides: Lithium aluminium hydride is a good example for this.

i) It is a colourless solid which is stable to air.

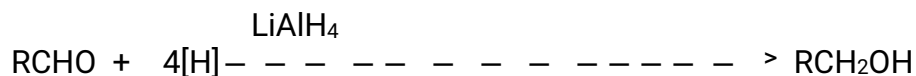
ii) It decomposes on heating.



iii) It is decomposed by water and the reaction is violent.



iv) It dissolves in ether and the solution is a powerful reducing agent. It reduces aldehyde to alcohol.



v) It is used for the preparation of the hydrides of silicon, tin, boron, aluminium and germanium.

USES

1. The uses of primary volatile hydrides such as H_2O , halogen acids (HCl, HBr etc.,) are well known.

2. The salt-like hydrides are used Claisen condensation and Aldol condensation.
3. The salt-like hydrides are hydrolysed by water and readily yield large quantities of hydrogen.
4. Calcium hydride is used to determine traces of water in organic compounds.
5. Boron hydrides are very much important as fuel or fuel additives.
6. Some of the covalent hydrides are used as reducing agents in metallurgy.
7. Diborane is used as a catalyst for polymerization reaction. It is used as reducing agent and for welding torches.
8. The metallic hydrides are used in the manufacturing of vacuum tubes, catalytically active metals and their reducing agents in metallurgy.
9. Lithium aluminium hydride is used for the preparation of silicon, tin and other important hydrides.
10. LiAlH_4 is used as a reducing agent in organic chemistry.

BORIDES

Borides refers to the binary compounds of boron with a less electronegative element E.g, metals. Binary compounds of boron with hydrogen, halogen, oxygen, sulphur, nitrogen or carbon are not considered as borides.

CLASSIFICATION

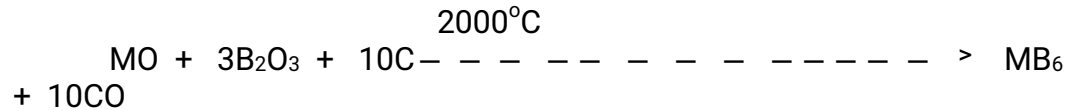
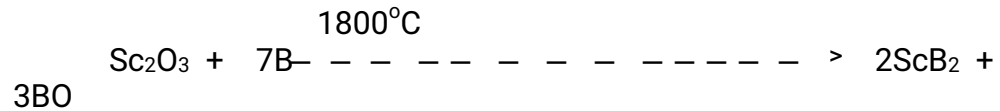
Majority of known borides are those of transition metals, most of the borides have metallic properties. Thus borides cannot be classified as in the case of hydrides, nitrides and carbides. The majority of the borides are interstitial compounds. On the basis of compositions, they may be classified as MB , MB_2 , MB_4 , MB_6 , M_2B , M_3B_2 and M_3B_4 types. Such a classification has some basis in structural arrangement also.

PREPARATION

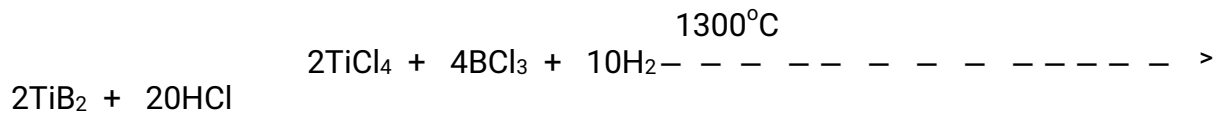
1. By direct combination of elements.



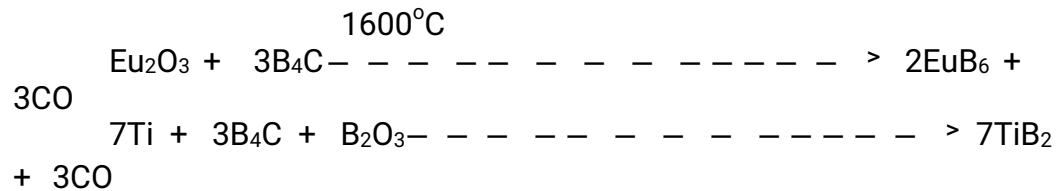
2. By reduction of a metal oxide with boron or boron trioxide and carbon.



3. By co-reduction with hydrogen: A mixture of boron halide and a volatile metal halide is heated in an atmosphere of hydrogen.



4. By reduction of metal oxide with boron carbide: This is a large scale method.



PROPERTIES

Most of the borides have metallic properties. The metallic borides have high melting point, extreme hardness and high electrical conductivity most diborides MB_2 are paramagnetic but ZrB_2 diamagnetic.

1. With oxidizing agents: The metal borides are inert towards oxidizing agents (except Mg_3B_2 and MnB). Many are stable in air even at high temperatures. Strong oxidizing agents such as chlorine, fluorine, nitric acid or hydrogen peroxide decompose the borides.

2. With acids: The borides are not attacked by acids such as hydrochloric acid, hydrochloric acid and dilute sulphuric acid. However concentrated sulphuric acid and concentrated nitric acid decompose the borides.

3. With alkalis: Most borides do not react with alkali. A few e.g., TiB_2 , ZrB_2 , NB_2 , NbB_2 , Mo_2B_5 and MnB_2 react slowly.

4. With halogens: Fluorine react with borides of all types. The other halogens are less reactive.

In general metal borides are chemically inert except under oxidizing condition.

USES

1. Commercial borides refractory are powders.
2. Transition metal borides like TiB_2 , ZrB_2 and CrB_2 are used as turbine blades, rocket nozzles and combustion chamber liners.
3. They are used to make crucibles, thermocouple sheaths, tuyres and higher temperature reactor vessels.
4. Ferroboron is used in the steel industry.
5. Borides and boron carbide have been extensively used as a neutron shields.
6. Borides have been used as heterogeneous catalyst particularly in hydrogenation reactions, nickel borides and cobalt borides are comparable to Raney nickel in reactivity.

CARBIDES

Carbides are binary compounds in which carbon has combined with the elements which are most electropositive than carbon.

CLASSIFICATION

On the basis of the linkage involved, the carbides are classified into the following four classes. 1) Ionic or Electrovalent or Salt-like carbides. 2) Covalent carbides 3) Metallic or interstitial carbides 4) Borderline carbides.

1. Ionic carbides : These are formed by the metals of IA, IIA and IIIA groups. The ionic carbides are further classified as i) acetylides, which yield acetylene on hydrolysis. ii) methanides, which yield methane on hydrolysis and iii) allylides with yield and allene on hydrolysis. E.g., CaC_2 , Be_2C , Mg_2C_3 respectively.

2. Covalent carbides : Boron carbide, B_4C and silicon carbide, SiC are covalent carbides.

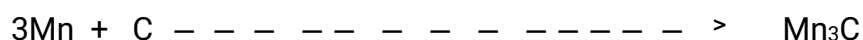
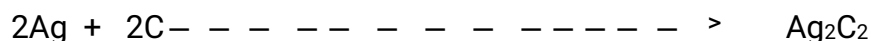
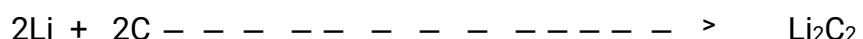
3. Metallic or interstitial carbides or Refractory carbides : These are formed by those transition metals whose atomic radii are greater than $1.3A^\circ$. The radius ratio of R_M/R_C must be either 1:0.41 or 1:0.59, so that C- atoms can enter into the interstices of the cubic close packing of the metallic lattice without distorting it. Thus transition metals of

IVA, VA and VIA groups give interstitial carbides. These are of two types i) MC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) and ii) M₂C (V, Mo, W).

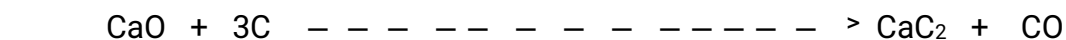
4.Border line carbides: Fe, Mn, Co, Ni and Cr have atomic radii less than 1.3 Å (Mn is an exception). Therefore the octahedral holes in the metallic lattices of these metals are too small to accommodate C atoms in this without producing great deal of distortion in the metallic lattice. i.e., metal structure. Hence the metallic lattices are distorted and these carbides are intermediate between ionic and interstitial carbides in properties. The radius ratio R_M/R_C has been found to be equal to 0.60 to 0.61. Which places these carbides closer to the interstitial carbides. These carbides are relatively stable and liberate a mixture of hydrocarbons and H₂ on hydrolysis with H₂O or acids. E.g., Fe₃C, Mn₃C.

PREPARATION

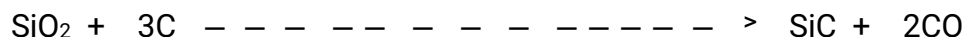
1. From metals : Some metals directly combined with carbon when heated.



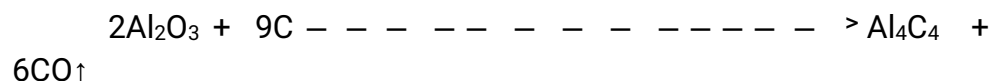
2. From metallic oxides: Metallic oxides are heated with coke and the carbides are obtained.



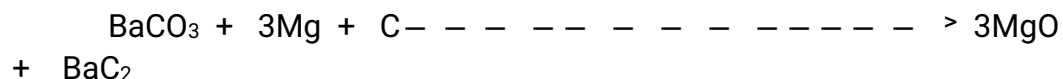
↑



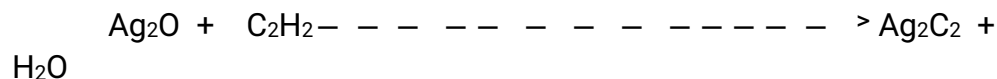
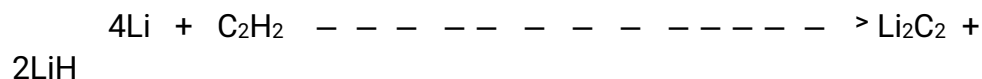
↑



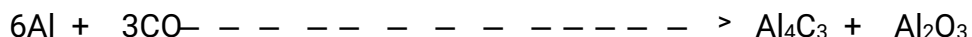
3. From metallic carbonate: The metallic carbonate is heated with carbon in presence of an oxidisable metal.



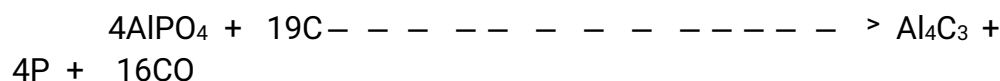
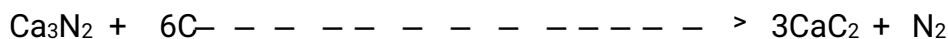
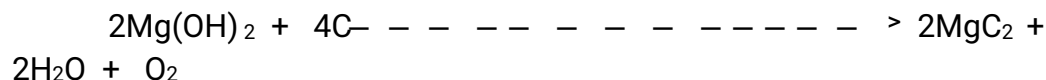
4.From acetylene or ethylene: Acetylene or ethylene is passed over heated metal or its oxide to get the carbides.



5. By bypassing carbon monoxide over heated metals.



6. By heating hydroxides, nitrides and phosphates with carbon.



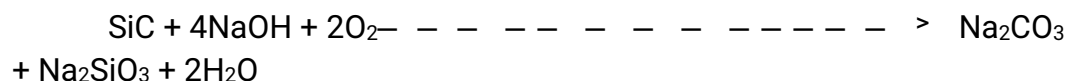
PROPERTIES

1. Alkali metal carbides are usually soft and transparent when pure. These are non conductors of electric current in the solid state. They are easily decomposed by water or acids yielding aliphatic hydrocarbons. These are strong reducing agent.

2. The coinage metal carbides is dark brown. It explodes if heated to 120°C. It liberates acetylene when dissolved in dilute HCl or KCN solution.

3. Beryllium carbide Be_2C and aluminium carbide Al_4C_3 yield methane on hydrolysis. Mg_2C_3 yield allene ($\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$) on hydrolysis.

4. Of the covalent carbides, silicon carbide is important. It is extremely hard, chemically inert and does not decompose below 2000°C. It is attacked by chemical reagents only at high temperatures. The chemical variety is yellow green or blue in colour. It was brilliant luster. It is not acted upon by hydrofluoric acid. It is oxidised by fused NaOH in contact with air.



5. The interstitial carbides are metallic and opaque. The refractory carbides are extremely hard, some approaching to diamond in hardness. They have high electrical conductivity. Many of them show extreme chemical inertness. They resist attack of

chemical reagent even under drastic conditions. Except tungsten carbide and molybdenum carbide, all the carbides melt at higher temperature than the metal from which they are formed.

USES

1. In general, carbides are very hard and are used as efficient abrasives, drilling tools and cutting tools.
2. Silicon carbide is used as an abrasive and a deoxidant in metallurgy and as resistors for electric furnaces.
3. Carbides have been used in metallurgy as reducing agents and in electro thermal work.
4. Carbides are used in furnace lining.
5. Tungsten carbide is used for the manufacture of high-speed tools.
6. Boron carbide is used for cutting diamonds, for drilling holes in rocks, for making lamp filaments and for making electrodes of electric furnaces.
7. Aluminium carbide is used for the preparation of methane.
8. Calcium carbide is used for the preparation of acetylene.

NITRIDES

The binary compounds of nitrogen with electropositive elements or with the elements which are less electronegative than nitrogen are called nitrides.

CLASSIFICATION

They may be classified as 1) Ionic 2) covalent and 3) metallic or interstitial nitrides.

1. Ionic nitrides: These nitrides are derived from tri-negative nitrogen (N^{3-}) and are characterized by the usual valency formula. They are formed by lithium, copper (I) and group(II) metals (except mercury and thorium). They are crystalline solids.

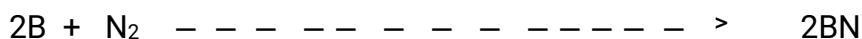
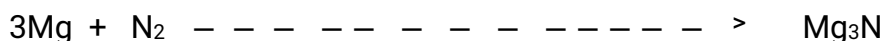
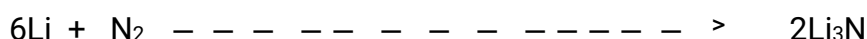
2. Covalent nitrides: The covalent nitrides are formed by the sharing of electrons between metal and nitrogen atom. They are volatile nitrides derived from non-metallic elements such as hydrogen, carbon, silicon, chlorine, fluorine etc.,. The nitrides derived from third group elements such as boron and aluminium are non-volatile. All the members of the boron family except thallium form nitrides of the type MN. All the simple

nitrides are covalent compounds.

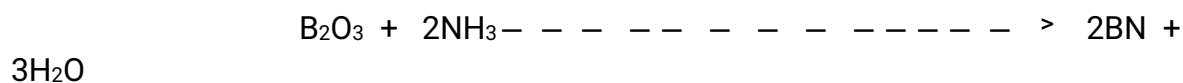
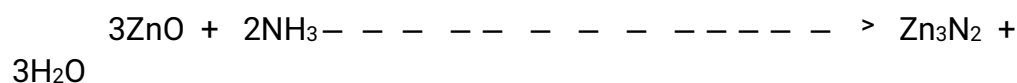
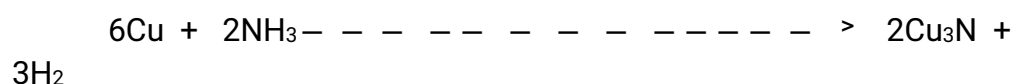
3.Metallic and interstitial nitrides: These are the true interstitial compounds with nitrogen atoms occupying the interstices in the metals structure. These nitrides have atomic radii sufficiently great to allow the inclusion of nitrogen atom in the octahedral holes in the lattice. The transition metals of group IIIA, IVA and VA form nitrides of the type MN (M = Sc, Ce, La, Pr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) and other nitrides Mo₂N, W₂N, Mn₄N and Fe₄N result from closely related metals.

PREPARATION

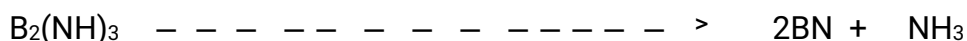
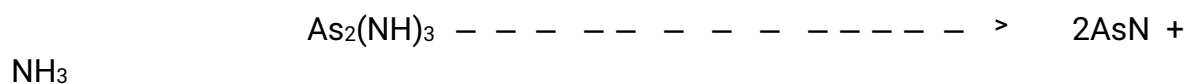
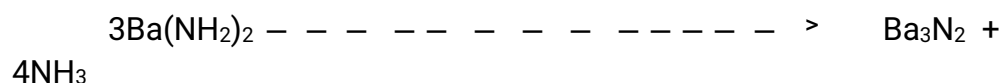
1.Direct combination: Nitrogen combines with many metals at high temperatures. The metal to be converted into the nitrides is made the electrodes. On striking electric arc between the electrodes in an atmosphere of nitrogen, the nitrides is obtained. The nitride of lithium, calcium, strontium, barium, magnesium and aluminium, silicon and chromium are prepared in this way.

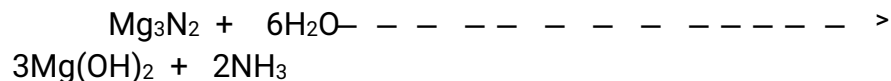
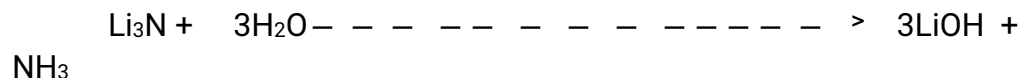
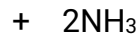


2.Heating metals or oxides in ammonia: When metals or their oxides are heated in ammonia at high temperature (3000°C) metal nitrides are produced. Nitrides of copper, zinc, and aluminium, iron, cobalt and nickel are prepared by this method.

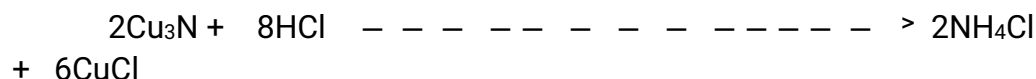
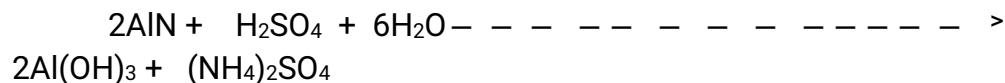


3.From amides and imides: Amides and imides decomposed on heating to give nitrides.

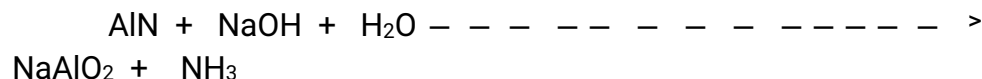




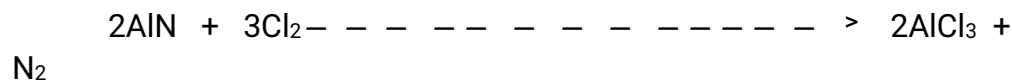
3.Action of acids: Nitrides are decomposed by dilute acid.



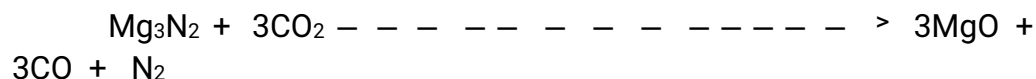
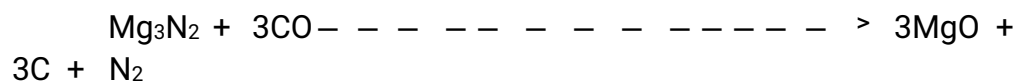
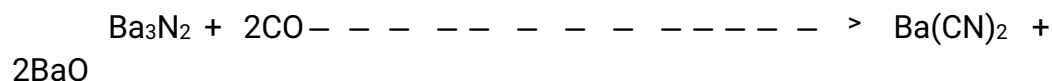
4. Action of alkalis: Fused sodium hydroxide and potassium hydroxide decompose the nitrides with the liberation of ammonia.



5.Action of halogens: Nitrides react with halogens at 700°C , giving nitrogen gas.



6.Action of carbon monoxide and carbon dioxide: They decompose the nitrides at 200°C .



7.Sublimation: Like the oxides, nitrides also sublime without decomposition.

USES

1. Nitrides are used for the manufacture of ammonia.

2. Boron nitride has lubricating properties.

3. Boron nitride is similar to diamond in hardness and can withstand temperature of more than 3000°C. Hence it is used for making industrial tools.

5.2 GRAVIMETRIC ANALYSIS

Principle: Gravimetric analysis is an analytical technique by which one estimates the amount of a substance present in a given sample by determining the rate of precipitate obtained from the sample.

Example: To determine the amount of chloride present in the given solution it is treated with enough silver nitrate solution to precipitate the chloride completely. The precipitate is filtered off, dried and weighed. From the weight of silver chloride precipitate, amount of chloride present in the whole of the given solution is calculated.

Characteristics of precipitating agent: A reagent added to a solution of a substance to be estimated, so, as to precipitate that substance is called a precipitating agent.

Example: To estimate barium in a solution of chloride we use potassium chromate solution. Thus, potassium chromate solution is the precipitating agent or the precipitant. An ideal precipitating agent should react specifically with the ion or substance to be estimated gravimetrically and give a precipitate.

i) The precipitate has sufficiently low solubility, so that losses due to solubility of the solid is negligible. ii) which is readily filtered and washed free of contaminants iii) which is unreactive and of known composition after drying or if necessary ignition.

Specific precipitants: Specific precipitants precipitate quantitatively a particular ion or a substance from a solution. There are no specific precipitants in reality, however some precipitants may be mentioned which are nearly specific.

Examples:

1. DMG (Dimethylglyoxime) : It is specific precipitant for estimating Nickel and palladium.

2. oxine (8 hydroxyquinoline): About 24 cations give precipitates with oxine. It is used to estimate aluminium from a solution with pH around 3.

3. cupron : It is used to estimate copper in dilute ammoniacal solution in presence of tartarate

4. cupferron, 5. salicylaldehyde oxime 6. ethylenediamine

Selective precipitants:

Selective precipitants precipitate a small group of ions from solutions containing several ions, most of the gravimetric precipitants are only selective.

Condition of precipitation:

i) The substance to be estimated gravimetrically should be precipitated quantitatively, so that the filtrate does not contain that substance which is precipitated, that is solubility must be very low.

ii) The precipitate must be in the form of large particles so that it is readily filtered.

iii) the precipitate must be pure. It should not be contaminated with other substances. Even if it contains some impurities they must be removable by washing and drying.

iv) The precipitate must have a constant composition that is it should not change its composition during filtration, drying or if necessary ignition.

Types of precipitates:

Precipitates are of two types ; i) Colloidal. ii) crystalline

i) colloidal precipitates: individual colloidal particles are so small, that they are not retained on ordinary filtering media .

ii) crystalline precipitates: crystalline precipitates are more easily manipulated than coagulated collides, size of individual crystalline particles can be varied to a degree.

Purity of precipitate : The purity of precipitate is very important for accurate gravimetric estimation. The precipitate may be contaminated by one or more substances present in the solution during precipitation.

Co-precipitation: Definition: it is a process by which normally soluble components of a solution are carried out during the formation of a precipitate.

Explanation with example: In the determination of Barium ions by precipitating as Barium sulphate other barium salts such as barium nitrate and Barium Chloride occlude on Barium sulphate precipitate. We know Barium nitrate and Barium Chloride soluble still during the precipitation of Barium sulphate the soluble compounds occlude on Barium sulphate particles and are carried down along with Barium sulphate precipitate. Such a process is known as co-precipitation.

Post precipitation: Definition: It is a process in which an impurity is precipitated from its supersaturated solution sometimes after the appearance of the substance to be estimated as precipitate.

Explanation with example: when calcium is determined as its oxalate any magnesium present in the solution will be precipitated slowly on calcium oxalate. Similarly when copper or mercury is determined as its sulphide , any Zinc present in the solution will be precipitated slowly on copper sulphide or mercury sulphide. Post precipitation becomes pronounced when the precipitate is permitted to be in contact with the mother liquor.

Precipitation from homogeneous solution: definition: this is a process in which the precipitate is slowly and chemically generated in the reacting solution itself.

Digestion of precipitate: it is the process of allowing the precipitate for several hours at room temperature or at a desired higher temperature in contact with the solution from which it was formed.

Washing of precipitate : the digested precipitate contains some other substances as impurity on its surface. They are removed by washing the precipitate with wash liquid or solution in which the impurities are soluble. Washing removes the surface impurities only, usually pure water is not used for washing as it would peptise the precipitate. That is some precipitate would go into the solution thus leading to the loss of some precipitate resulting in negative error. Commonly employed wash solution are dilute acids, ammonium salt solutions and ammonia solution.

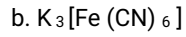
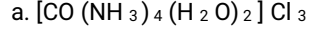
Ignition of the precipitate: the precipitate is to be ignited or dried at a suitable temperature, it should be ignited at a temperature which is sufficiently high to volatilize water, wash liquid and other volatile impurities burn out the filter paper completely but must be well below the decomposition temperature of the precipitate. This is ascertained from a study of the thermogram of the precipitate. Ignition is done in a silicon or porcelain crucible directly on a bunsen flame, drying is done in a sintered crucible use in an oven. It is ignited, cooled and varied till we get constant weight.

UNIT - I

2 Mark questions

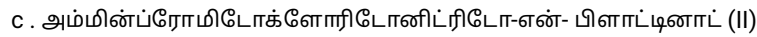
1. லாந்தனைடுகள் என்றால் என்ன?
2. லாந்தனைடுகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையை குறிப்பிடுக.
3. எந்த லாந்தனைடுகள் நிலையான +4 ஆக்சிஜனேற்ற நிலையை உருவாக்குகின்றன?
4. ஈதல் எண் வரையறு.
5. ஈனி வரையறு.
6. ஒளியியல் மாற்றியம் என்றால் என்ன?

7. ஒளியியல் மாற்றியம் ஒரு எடுத்துக்காட்டு தருக.
8. அயனியாகு மாற்றியம் வரையறு.
9. ஈனி மாற்றியத்திற்கு எடுத்துக்காட்டு தருக.
10. முப்பரிமாண மாற்றியம் என்றால் என்ன?
11. 2. பின்வரும் சேர்மங்களுக்கு IUPAC பெயர்களை எழுதுங்கள்.



5 Marks questions

1. லாந்தனைடு குறுக்கம் பற்றி விளக்குக.
2. லாந்தனைடுகளின் மின்னணு உள்ளமைவு பற்றி விவாதிக்கவும்.
3. ஆக்டினைடு தனிமங்களின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை குறித்து விவாதிக்கவும்.
4. தனிம வரிசை அட்டவணையில் லந்தனத்தின் நிலை குறித்து குறிப்புகளை எழுதுங்கள்.
5. ஈனிகளின் வகைகளை குறிப்பிடுக.
6. அணைவுச் சேர்மங்களின் வடிவமைப்பு மாற்றங்களை விவரி.
7. கீழே உள்ள அணைவு சேர்மங்களுக்கான சூத்திரத்தை எழுது?



10 Marks questions

1. அயனி பரிமாற்ற முறையால் லாந்தனைடுகளை பிரிப்பதை விளக்குங்கள்.

2. சதுர தள மற்றும் எண்முகி அணைவுச் சேர்மங்களின் ஒளியியல் மாற்றியம் பற்றி விவரிக்க.

3. வேறுபட்ட வகையான அமைப்பு மாற்றியங்களை உதாரணத்துடன் விவரிக்கவும்.

1.1 லாந்தனைடுகள் மற்றும் ஆக்டினைடுகள்

f- தொகுதி கூறுகள் லந்தனாய்டுகள் மற்றும் ஆக்டினாய்டுகள் என இரண்டு தொடர்களாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

உறுப்புகளின் இந்த தொகுதி பெரும்பாலும் உள் நிலைமாற்ற உலோகங்கள் என்று குறிப்பிடப்படுகிறது, ஏனெனில் அவை கால அட்டவணையின் **6** மற்றும் **7** வது வரிசையில் மாற்றத்தை வழங்குகின்றன, இது **s** தொகுதி மற்றும் **d** தொகுதி கூறுகளை பிரிக்கிறது.

லந்தனைட்ஸ்

லாந்தனாய்டுகள், லந்தனைடுகள் என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன, அவை லந்தனம் முதல் லூட்டீயம் வரையிலான கால அட்டவணையில் **15** தொடர்ச்சியான வேதியியல் கூறுகள் (அணு எண்கள் **57-71**). ஸ்காண்டியம் மற்றும் யட்ரியத்துடன், அவை அரிய-பூமி உலோகங்களை உருவாக்குகின்றன. அவற்றின் அணுக்கள் ஒத்த கட்டமைப்புகள் மற்றும் ஒத்த உடல் மற்றும் வேதியியல் நடத்தைகளைக் கொண்டுள்ளன; மிகவும் பொதுவான மாறுபாடுகள் **3** ஆகும்.

கால அட்டவணையில் இடம்

கால அட்டவணையில், அட்டவணையின் ஆறாவது மற்றும் ஏழாவது வரிசையின் (காலங்கள்) பகுதிகளாக அட்டவணையின் பிரதான கீழே இரண்டு கூடுதல் வரிசைகள் லாந்தனைடுகள் மற்றும் ஆக்டினைடுகள்.

ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்

அனைத்து லாந்தனைடு கூறுகளும் பொதுவாக **+3** ஆக்சிஜனேற்ற நிலையைக் கொண்டுள்ளன.

லாந்தனைடுகள் அனைத்தும் **+2** வளாகங்களை கரைசலில் உருவாக்கலாம்.

லாந்தனைடு சுருக்கம்

அணுக்கரு மின்சுமை மற்றும் எலக்ட்ரான்கள் உள் **(n-2) f** சுற்றுப்பாதையில் நுழைவதால் அணு அளவு அல்லது ட்ரை பாசிட்டிப் லாந்தனைடு அயனிகளின் அயனி கதிர்கள் **La** முதல் **Lu** வரை சீராக குறைகின்றன. அதிகரித்து வரும் அணு எண்ணிக்கையுடன் இந்த அளவு படிப்படியாகக் குறைவது லாந்தனைடு சுருக்கம் என்று அழைக்கப்படுகிறது.

லாந்தனைடுகளின் மின்னணு கட்டமைப்பு

முதல் எஃப்-பிளாக்கின் லாந்தனைடுகள் பதினான்கு லாந்தனைடுகளில் $[Xe] 4f^{1-14} 5d^{0-16} s^2$ இன் முனைய மின்னணு உள்ளமைவைக் கொண்டுள்ளன, அணு எண் 61 உடன் புரோமேதியம் (Pm) மட்டுமே செயற்கை கதிரியக்க உறுப்பு ஆகும். 4f மற்றும் 5d எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றல் ஒருவருக்கொருவர் கிட்டத்தட்ட நெருக்கமாக இருப்பதால் 5d சுற்றுப்பாதை காலியாக உள்ளது மற்றும் எலக்ட்ரான்கள் 4f சுற்றுப்பாதையில் நுழைகின்றன. விதிவிலக்குகள் கலோலினியம், Gd (Z = 64) விஷயத்தில் உள்ளன, அங்கு எலக்ட்ரான் 5d சுற்றுப்பாதையில் நுழைகிறது, ஏனெனில் அரை நிரப்பப்பட்ட d-சுற்றுப்பாதை மற்றும் லூசியம் (Z = 71) 5d சுற்றுப்பாதையில் நுழைகிறது.

ஆக்டினைடுகள்

ஆக்டினைடுகள் ஆக்டினியம் உறுப்பு பின்வரும் 90 முதல் 103 வரையிலான அணு எண்களைக் கொண்ட கூறுகள். அவற்றில் இயற்கையாக நிகழும் தோரியம், புரோட்டாக்டினியம் மற்றும் யுரேனியம் கூறுகள் மற்றும் பதினொரு டிரான்ஸ்யூரானிக் அதாவது அணுசக்தி எதிர்வினைகளால் செயற்கையாக உற்பத்தி செய்யப்படுகின்றன. ஆயினும் கூட, அனைத்து ஆக்டினைடுகளும் கதிரியக்கத்தன்மை கொண்டவை. ஆக்டினைடுகளின் பொதுவான மின்னணு உள்ளமைவு $[Rn] 5f^{1-14} 6d^{0-17} s^2$. இங்கே [Rn] என்பது ரேடியம் என்ற அருகிலுள்ள உன்னத வாயுவின் மின்னணு உள்ளமைவு.

ஆக்டினைடுகளின் மின்னணு கட்டமைப்பு

ஆக்டினைடுகள் $[Rn] 5f^{1-14} 6d^{0-17} s^2$ இன் முனைய மின்னணு உள்ளமைவைக் கொண்ட f- தொகுதியின் உறுப்புகளின் இரண்டாவது தொடர் ஆகும். 5f மற்றும் 6d எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றல் ஒருவருக்கொருவர் நெருக்கமாக இருப்பதால் எலக்ட்ரான்கள் 5f சுற்றுப்பாதையில் நுழைகின்றன.

ஆக்டினைடு சுருக்கம்

டிரை பாசி்டிவ் ஆக்டினைட்ஸ் அயனிகளின் அணு அளவு / அயனி கதிர்கள் அதிகரிக்கும் அணுக்கரு மின்சுமை மற்றும் எலக்ட்ரான்கள் உள் (n-2) f சுற்றுப்பாதையில் நுழைவதால் Th முதல் Lw வரை சீராக குறைகின்றன. அதிகரித்து வரும் அணு எண்ணிக்கையுடன் இந்த அளவு படிப்படியாகக் குறைவது லந்தனைடு சுருக்கம் போன்ற ஆக்டினைடு சுருக்கம் என்று அழைக்கப்படுகிறது. 5f எலக்ட்ரான்களால் மிகவும் கவசமாக இருப்பதால், சுருக்கம் காலம் முழுவதும் பெரியது.

ஆக்டினைடுகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை

5f, 6 d மற்றும் **7s** சுற்றுப்பாதைகளுக்கு இடையில் சிறிய ஆற்றல் இடைவெளி இருப்பதால் ஆக்டினைடுகள் மாறி ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் காட்டுகின்றன. **3+** மிகவும் நிலையான ஆக்சிஜனேற்ற நிலை என்றாலும், எஃப்-எலக்ட்ரான்களின் நல்ல கேடயத்தால் மற்ற ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகள் சாத்தியமாகும்.

அதிகபட்ச ஆக்சிஜனேற்ற நிலை முதலில் தொடரின் நடுப்பகுதி வரை அதிகரிக்கிறது, பின்னர் குறைகிறது, அதாவது இது **Th** க்கு **+4** இலிருந்து **+5** ஆகவும், **Pa, V** மற்றும் **Np** க்கு **+6** மற்றும் **+7** ஆகவும் அதிகரிக்கிறது, ஆனால் அடுத்தடுத்த கூறுகளில் குறைகிறது.

அயனி பரிமாற்ற முறையால் பிரித்தல்:

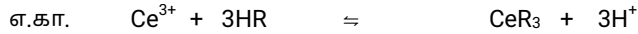
லாந்தனைடு கூறுகளை பிரிக்க இப்போது கிடைக்கக்கூடிய மிகச் சிறந்த முறை இதுவாகும். இந்தமுறையின் குறிப்பிடத்தக்க வெற்றி அணு எண் 97 முதல் டிரான்ஸ்-யுரேனியம் கூறுகளைக்கண்டுபிடிப்பதில் உள்ளது.

கோட்பாடு:

அயனா பரிமாற்ற பிசின்கள் கரிம பிசின்கள் ஆகும், இதில் பரிமாற்றம் செய்யக்கூடிய எதிர்மின்அயனி அல்லது நேர்மின்அயனி உள்ளன. இவை நீண்ட நெடுவரிசையில் நிரம்பியுள்ளன, பிரிக்க வேண்டிய அயனிகளைக் கொண்ட ஒரு கரைசல் நெடுவரிசை வழியாக அனுப்பப்படுகிறது. பல்வேறு அயனிகள் பிசினில் உள்ள தொடர்புடைய அயனிகளுடன் பரிமாறிக் கொள்ளப்படுகின்றன. இப்போது பிசின் உடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள அயனிகள் பிசினுடன் வெவ்வேறு வலிமையுடன் வைக்கப்படுகின்றன. இவை பொருத்தமானகரைப்பான்களால் நீக்கப்படலாம், வெவ்வேறு அயனிகள் படிப்படியாக உயர்த்தப்படும்போது, அவை பிசினுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள வலிமையைப் பொறுத்து. குறைவாக உறுதியாக வைத்திருக்கும் அயனிகள் முதலில் நீக்கப்பட்டன, மேலும் உறுதியாக வைத்திருக்கும் அயனி அடுத்தது மற்றும் பல. இவ்வாறு பல்வேறு அயனிகள் பிரிக்கப்படலாம்.

செயல்முறை:

இந்த முறையில் பொதுவாக சல்போனிக் அமிலம் அல்லது கார்பாக்சிலிக் அமிலக் தொகுதிகள்கொண்ட கரிம சேர்மங்களாக இருக்கும் நேர்மின்அயனி பரிமாற்ற பிசின்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நெடுவரிசை நேர்மின்அயனி எக்ஸ்சேஞ்சு பிசின் (HR) நிரம்பியுள்ளது. டிபிஹிசிட் லாந்தனைடு அயனிகளின் கலவையைக் கொண்ட ePhpa கரைசல் நெடுவரிசையை கடந்து செல்ல அனுமதிக்கப்படுகிறது. அமிலக் தொகுதியிலிருந்து வரும் ஹைட்ரஜன் அயனிகளில் அற்பமான லாந்தனைடு அயனிகளுடன் உடனடியாக பரிமாறிக் கொள்ளும்.



இதனால் அனைத்து லாந்தனைடு நேர்மின்அயனிகளும், Ln 3 + பிசின்களுடன் LnR3 என இணைக்கப்பட்டுள்ளன. Lu³⁺ அளவு மிகப் பெரியது என்பதால், அது பிசினுடன் குறைவாக உறுதியாக இணைக்கப்பட்டுள்ளது, அங்கு, La³⁺, சிறியது, பிசினுடன் மிகவும் உறுதியாக இணைக்கப்பட்டுள்ளது. பிசினில் LnR₃ (திட) என சரி செய்யப்பட்ட Ln³⁺ அயனிகளை அகற்றுவதற்காக, நெடுவரிசை நீக்கப்பட்டது. அம்மோனியம் சிட்ரேட் மற்றும் சிட்ரிக் அமிலம் அல்லது EDTA அல்லது ஹைட்ராக்ஸிபியூட்ரிக் அமிலம் போன்ற தாங்கள் கரைசல் பரப்பு கவர் பொருள் நீக்கத்திற்கு பயன்படுத்தப்படுகிறது. நீக்குதல்களின் போது, குறைந்த உறுதியான முதலில் அணு எண்களைக் குறைக்கும் பொருட்டு டிஹிடரின் மற்ற உறுப்பினர்களால் வெளியேற்றப்படுகிறது.

1.2 அணைவு சேர்மங்கள்

அணைவு சேர்மங்கள் என்பது வேதியியல் சேர்மங்கள் ஆகும், அவை அயனி அல்லது நடுநிலை மூலக்கூறுகளின் வரிசையைக் கொண்டிருக்கின்றன, அவை அணைவு கோவலன்ட் பிணைப்புகள் வழியாக மைய அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. அணைவு சேர்மங்கள் உலோக அணைவுகள் என்றும்

குறிப்பிடப்படுகின்றன . மைய அணுவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள இந்த மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் லிகண்ட்ஸ் என்று குறிப்பிடப்படுகின்றன.

பல அணைவு சேர்மங்கள் ஒரு உலோக உறுப்பை மைய அணுவாகக் கொண்டிருக்கின்றன, எனவே அவை உலோக சேர்மங்கள் என குறிப்பிடப்படுகின்றன. இந்த வகையான அணைவு பொதுவாக மைய அணுவாக ஒரு மாறுதல் உறுப்பைக் கொண்டுள்ளது . இந்த அணைவுகளில் உள்ள மைய அணுவை அணைவு மையம் என்று அழைக்கப்படுகிறது.

அணைவு சேர்மங்களின் வேதியியலில் சில முக்கியமான சொற்களின் வரையறைகள் கீழே காணப்படுகின்றன.

மத்திய அணுக்கள் மற்றும் மத்திய அயனிகள்

முன்னர் விவாதித்தபடி, ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையிலான அணுக்கள், மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் பிணைக்கப்பட்டுள்ள அணுக்கள் மற்றும் அயனிகள் மத்திய அணுக்கள் மற்றும் மத்திய அயனிகள் என குறிப்பிடப்படுகின்றன .

அணைவு சேர்மங்களில், மைய அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் பொதுவாக லூயிஸ் அமிலங்கள் மற்றும் எனவே எலக்ட்ரான்-ஜோடி ஏற்பிகளாக செயல்படலாம்.

ஈனிகள்

அணுக்கள், மூலக்கூறுகள், அல்லது அணைவு மையம் அல்லது மத்திய அணுவின் / அயனி கட்டப்படுகிறது என்று அயன்களாக குறிப்பிடப்படுகிறது லிகான்ட்கள் .

இந்த ஈனிகள் ஒரு எளிய அயனி அல்லது மூலக்கூறு (Cl^- அல்லது NH_3 போன்றவை) அல்லது ஈத்தேன்-1,2-டயமைன் ($NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$) போன்ற ஒப்பீட்டளவில் பெரிய மூலக்கூறுகளின் வடிவத்தில் இருக்கலாம்.

அணைவு எண்

அணைவு எண் அணைவு வளாகத்தில் மத்திய அணுவின் சிக்மா பத்திரங்கள் எண்ணிக்கை லிகான்ட்கள் அணைவு மையம் கட்டப்படுகிறது அவை மூலம் குறிக்கிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ வழங்கிய அணைவு சேர்மத்தில் , நிக்கலின் அணைவு எண் 4 ஆகும்.

ஆக்சிஜனேற்ற எண்

ஈனிகள் நன்கொடை அளிக்கும் அனைத்து எலக்ட்ரான் ஜோடிகளும் அதிலிருந்து அகற்றப்படும்போது, அதனுடன் தொடர்புடைய கட்டணத்தைக் கண்டுபிடிப்பதன் மூலம் மத்திய அணுவின் ஆக்சிஜனேற்ற எண்ணைக் கணக்கிட முடியும்.

எடுத்துக்காட்டாக, சிக்கலான $[PtCl_6]^{2-}$ இல் உள்ள பிளாட்டினம் அணுவின் ஆக்சிஜனேற்றம் எண் +4 ஆகும்.

ஈனிகள்/ லிகண்ட்ஸ்

மைய மாற்றம் உலோக அயனியைச் சுற்றியுள்ள சுற்றியுள்ள அணுக்கள், அயனி மற்றும் மூலக்கூறு ஆகியவை லிகாண்ட்ஸ் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. அவை லூயிஸ் தளமாக செயல்படுகின்றன மற்றும் எலக்ட்ரான் ஜோடிகளை மாற்றம் உலோக அயனிக்கு நன்கொடையாக அளிக்கின்றன, இதனால் ஈனிகள் மற்றும் இடைநிலை உலோக அயனிக்கு இடையே ஒரு பிணைப்பு உருவாகிறது. எனவே இந்த சேர்மங்கள் அணைவு வளாகங்கள்.

லிகண்ட்ஸ் வகைகள்

ஈனிகள் மற்றும் மத்திய அணுவுக்கு இடையிலான பிணைப்பின் தன்மையின் அடிப்படையில், ஈனிகள் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தப்படுகின்றன:

அனோனிக் லிகண்ட்ஸ்: CN^- , Br^- , Cl^-

கேஷனிக் லிகண்ட்ஸ்: NO^+

நடுநிலை ஈனிகள்: CO , H_2O , NH_3

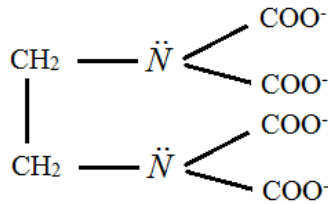
ஈனிகள் மேலும் வகைப்படுத்தலாம்:

$\text{xw}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}$ ஈனிகள்

அணைவு மையத்துடன் பிணைக்கக்கூடிய ஒரு அணுவை மட்டுமே கொண்டிருக்கும் ஈனிகள் $\text{xw}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}$ ஈனிகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. அம்மோனியா (என்.எச் 3) ஒரு அடையாளம் தெரியாத தசைநார் ஒரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டு. சில பொதுவான $\text{xw}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}$ ஈனிகள் Cl^- , H_2O போன்றவை.

$\text{,Ug}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}$ ஈனிகள்

ஈத்தேன்-1,2-லயமைன் போன்ற இரண்டு தனித்தனி நன்கொடை அணுக்கள் வழியாக மத்திய அணுவுடன் பிணைக்கும் திறன் கொண்ட ஈனிகள் $\text{,Ug}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}$ ஈனிகள் என குறிப்பிடப்படுகின்றன.



$\text{gg}\ddot{\text{E}}\text{g}\ddot{\text{E}}\text{<dpfs}\ddot{\text{E}}$ (பாலிடென்டேட் லிகண்ட்ஸ்)

சில ஈனிகள் பல நன்கொடை அணுக்களைக் கொண்டுள்ளன, அவை அணைவு மையத்துடன் பிணைக்கப்படுகின்றன. இந்த ஈனிகள் பெரும்பாலும் பாலிடென்டேட் லிகண்ட்ஸ் என்று குறிப்பிடப்படுகின்றன.

பாலிடென்டேட் லிகண்டின் ஒரு சிறந்த எடுத்துக்காட்டு EDTA 4- அயனா (எத்திலீன் டயமைன் டெட்ராமைர்டேட் அயனா) ஆகும், இது அணைவு மையத்துடன் அதன் நான்கு ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் மற்றும் இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்கள் வழியாக பிணைக்க முடியும்.

,UKf லிகண்ட்

சில ஈனிகள் இரண்டு வெவ்வேறு தனிமங்களின் அணுக்கள் வழியாக மத்திய அணுவுடன் பிணைக்கும் திறனைக் கொண்டுள்ளன.

எடுத்துக்காட்டாக, எஸ்சிஎன்- அயனா நைட்ரஜன் அணு வழியாக அல்லது சல்பர் அணு வழியாக ஒரு தசைநார் உடன் பிணைக்க முடியும். இத்தகைய ஈனிகள் ஆம்பிடேட் லிகண்ட்ஸ் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

அணைவு சேர்மங்களின் IUPAC பெயரிடல்

அணைவு கலவைக்கு பெயரிடுவதற்கான விதிகள்

அணைவு சேர்மங்களின் பெயரிடலில் பின்பற்றப்பட வேண்டிய நிலையான விதிகள் கீழே விவரிக்கப்பட்டுள்ளன.

சிக்கலான அணைவு வளாகங்களின் பெயரிடுதலில் மத்திய உலோக அயனிக்கு முன் ஈனிகள் எப்போதும் எழுதப்படுகின்றன.

அணைவு மையம் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட லிகண்ட்களுடன் பிணைக்கப்படும்போது, லிகண்ட்களின் பெயர்கள் அகர வரிசைப்படி எழுதப்படுகின்றன, அவை லிங்கண்டுகளுக்குப் பயன்படுத்தப்பட வேண்டிய எண் முன்னொட்டுகளால் பாதிக்கப்படாது.

அணைவு கலவையில் பல மோனோடென்டேட் ஈனிகள் இருக்கும்போது, ஈனிகள் எண்ணிக்கையைப் பற்றிய நுண்ணறிவைக் கொடுக்கும் முன்னொட்டுகள் வகையைச் சேர்ந்தவை: di-, tri-, tetra-, மற்றும் பல.

மத்திய உலோக அயனியுடன் பல பாலிடென்டேட் ஈனிகள் இணைக்கப்படும்போது, முன்னொட்டுகள் பிஸ்-, ட்ரிஸ்- மற்றும் பல வடிவங்களில் உள்ளன.

அணைவு கலவையில் இருக்கும் அனான்களின் பெயர்கள் 'ஓ' என்ற எழுத்துடன் முடிவடைய வேண்டும், இது பொதுவாக 'இ' என்ற எழுத்தை மாற்றும். எனவே, சல்பேட் அனானை 'சல்படோ' என்றும், குளோரைடு அனானை 'குளோரிடோ' என்றும் எழுத வேண்டும்.

அணைவு சேர்மங்களில் பின்வரும் நடுநிலை ஈனிகள் குறிப்பிட்ட பெயர்களை ஒதுக்குகின்றன: NH₃ (அம்மைன்), H₂O (அக்வா அல்லது அக்வோ), CO (கார்போனைல்), NO (நைட்ரோசில்).

ஈனிகள் பெயரிடப்பட்ட பிறகு, மத்திய உலோக அணுவின் பெயர் எழுதப்பட்டுள்ளது. சிக்கலானது அதனுடன் தொடர்புடைய அனானிக் கட்டணம் இருந்தால், '-ate' என்ற பின்னொட்டு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

ஒரு அயோனிக் வளாகத்தில் மத்திய உலோக அணுவின் பெயரை எழுதும் போது, உலோகத்தின் லத்தீன் பெயருக்கு அது இருந்தால் முன்னுரிமை அளிக்கப்படுகிறது (பாதரசம் தவிர).

மத்திய உலோக அணு / அயனியின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை ஒரு அடைப்புக்குறிக்குள் இணைக்கப்பட்டுள்ள ரோமன் எண்களின் உதவியுடன் குறிப்பிடப்பட வேண்டும்.

அணைவு கலவை ஒரு எதிர் அயனியுடன் இருந்தால், கேஷனிக் நிறுவனம் அனானிக் நிறுவனத்திற்கு முன் எழுதப்பட வேண்டும்.

அணைவு சேர்மங்களை பெயரிடுவதற்கான எடுத்துக்காட்டுகள்

அணைவு சேர்மங்களின் பெயரிடலின் சில எடுத்துக்காட்டுகள் கீழே காணலாம்.

$K_4 [Fe (CN)_6]$: பொட்டாசியம் ஹெக்ஸா சயனைடு ஃபெரேட் (II)

$[Ni (CN)_4]^{-2}$: டெட்ரா சயனி நிக்கலேட் (II) அயன்.

$[Zn (OH)_4]^{-2}$: டெட்ரா ஹைட்ராக்சைடு துத்தநாகம் (II) அயன்.

$[Ni (CO)_4]$: டெட்ரா கார்போனைல் நிக்கல் (ஓ).

கரைசல்களின் அணைவு அயனிகள் உள்ளமையை கண்டறியும் முறைகள்: 1. உறைநிலை அளவீடுகள் கரைசல்களின் உறைநிலைகளை நிர்ணயித்து, அவற்றின் மூலம் உறைநிலை தாழ்வுகளை அளந்து அறிந்து ஒரு கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையை கணக்கிடலாம். ஒரு மூலக்கூறு சேர்மம் இரட்டை உப்பா அல்லது அணைவா என்பதை கண்டறிய மூலக்கூறு சேர்மத்தின் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையை நாம் நிர்ணயிக்க வேண்டும். எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறு சேர்மத்தின் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையும், அம்மூலக்கூறு சேர்மத்தின் கூறுகளில் உள்ள துகள்களின் மொத்த எண்ணிக்கையும், சமமாயின் அப்போது சோதனைக்கு எடுத்துக் கொள்ளப்பட்ட மூலக்கூறு

சேர்மம் ஒரு இரட்டை உப்பு என்று நாம் முடிவு செய்யலாம். மாறாக, எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறு சேர்மத்தின் கரைசலில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையும் மூலக்கூறு சேர்மத்தின் கூறுகளில் உள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையும் வேறுபட்டு இருப்பின், அப்போது சோதனைக்கு

எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறு சேர்மம் ஒரு அணைவு என்று நாம் முடிவு செய்யலாம்.

2. வீழ்படிவாக்கும் முறைகள்: அணைவுச் சேர்மங்களில் உள்ள அயனிகள் சாதாரண

வீழ்படிவாக்கு காரணிகளால் வீழ்படிவாகா. எடுத்துக்காட்டு: Ni^{2+} அயனி அதன் அணைவாகிய

$K_2 [Ni(CN)_4]$ - விருந்து S^{2-} யினால் NiS ஆக வீழ்படிவு ஆகாது. $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ இலிருந்து Ag^+ ஆல் Cl^-

அயனியை AgCl-ஆக வீழ்படிவாக்க இயலாது. இவ்வாறாக, சாதாரண வீழ்படிவாக்கு காரணிகள் மூலக்கூறு சேர்மம் ஒன்றின் கரைசலில் இருந்து தொடர்புடைய அயனிகளை வீழ்படிவுகளாக மாற்ற இயலாமல் போகுமானால் அக்கரைசலில் அணைவு ஒன்று உருவாகி உள்ளது என்ற முடிவுக்கு நாம் வரலாம்.

1.3 அணைவு கலவைகளில் ஐசோமெரிசம்

ஒரே வேதியியல் சூத்திரத்தைக் கொண்ட இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட சேர்மங்கள் ஆனால் அணுக்களின் வேறுபட்ட ஏற்பாடு ஐசோமர்கள் என அழைக்கப்படுகிறது. அணுக்களின் ஏற்பாட்டில் இந்த வேறுபாடு காரணமாக, அணைவு சேர்மங்கள் ஸ்டீரியோ-ஐசோமெரிசம் மற்றும் கட்டமைப்பு ஐசோமெரிசம் ஆகிய இரண்டு வகையான ஐசோமெரிஸத்தை முன் ஆதிக்கம் செலுத்துகின்றன .

ஸ்டீரியோசோமெரிசம்

ஒரே இரசாயன மற்றும் வேதியியல் பிணைப்புகளைக் கொண்ட ஆனால் வெவ்வேறு இடஞ்சார்ந்த ஏற்பாடுகளைக் கொண்ட அணைவு சேர்மங்கள் ஸ்டீரியோசோமர்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன. இவை மேலும் ஆப்டிகல் ஐசோமெரிசம் மற்றும் வடிவியல் ஐசோமெரிசம் என பிரிக்கப்படுகின்றன.

அணைவு கலவைகளில் ஆப்டிகல் ஐசோமெரிசம்

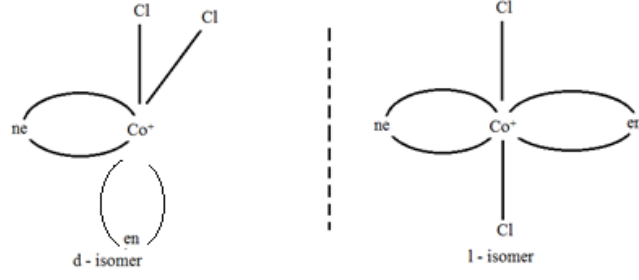
சூப்பர் அல்லாத திணிக்கக்கூடிய கண்ணாடி படத்தை உருவாக்கும் ஐசோமர் ஆப்டிகல் ஐசோமர்கள் அல்லது என்ன்டியோமர்கள் என அழைக்கப்படுகிறது. இவை இரண்டு வகைகள்

விமானம்-துருவப்படுத்தப்பட்ட ஒளியை கடிகார திசையில் சுழலும் ஐசோமர் டெக்ஸ்ட்ரோ அல்லது 'டி' அல்லது '+' ஐசோமர் ஆகும்.

விமானம்-துருவப்படுத்தப்பட்ட ஒளியை கடிகார திசையில் சுழலும் ஐசோமர் லீவோ ஐசோமர் அல்லது 'எல்', '-' ஐசோமர் ஆகும்.

'டி' மற்றும் 'எல்' ஐசோமரின் சமநிலை கலவை ரேஸ்மிக் கலவை என்று அழைக்கப்படுகிறது.

ஆப்டிகல் ஐசோமெரிசத்தின் எடுத்துக்காட்டு :



வடிவியல் ஐசோமெரிசம்

ஈனிகள் வெவ்வேறு வடிவியல் ஏற்பாடுகள் காரணமாக ஹீட்டோரோலெப்டிக் வளாகங்களில் (ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட வகை ஈனிகள் கொண்ட வளாகங்கள்) வடிவியல் ஐசோமெரிசம் காணப்படுகிறது.

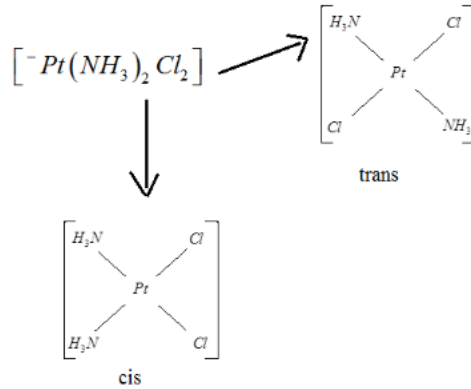
இதில் முக்கியமாக 4 மற்றும் 6 க்கு சமமான அணைவு எண்களைக் கொண்ட அணைவு சேர்மங்களில் காணப்படுகிறது. அணைவு எண் 4 உடன் உள்ள வளாகங்களின் வடிவியல் ஐசோமெரிசம் :

ஈனிகள் வெவ்வேறு திசைகளில் இருப்பதால் எம்.எல் 4 டெட்ராஹெட்ரல் வளாகங்கள் சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிஸத்தைக் காட்டாது .

MABCD இல் 3 வடிவியல் ஐசோமர்கள் உள்ளன. 2-சிஸ் மற்றும் 1-டிரான்ஸ்.

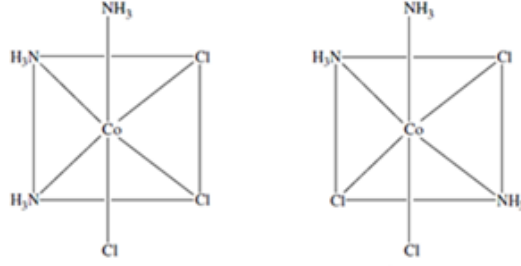
MA₂B₂ சிக்கலானது சிஸ் மற்றும் டிரான்ஸ் ஐசோமர்களைக் காட்டுகிறது.

உதாரணமாக:



ML 6 ஆக்டோஹெட்ரல் வளாகம் வடிவியல் ஐசோமெரிஸத்தைக் காட்டாது. MA₂B₄ சிக்கலானது சிஸ்-டிரான்ஸ் ஐசோமெரிஸத்தைக் காட்டுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$



MA_3B_3 சிக்கலானது முக-மெரிடனல் ஐசோமெரிஸத்தைக் காட்டுகிறது.

கட்டமைப்பு ஐசோமெரிசம்

ஒரே வேதியியல் சூத்திரத்தைக் கொண்ட அணைவு சேர்மங்களால் கட்டமைப்பு ஐசோமெரிசம் காட்சிப்படுத்தப்படுகிறது, ஆனால் அணுக்களின் வேறுபட்ட ஏற்பாடு. இவை மேலும் நான்கு வகைகளாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளன:

இணைப்பு ஐசோமெரிசம்

இணைப்பு ஐசோமெரிசம் ஆம்பிடேட் லிகண்ட்களைக் கொண்ட அணைவு சேர்மங்களால் காட்சிப்படுத்தப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{SO}_4$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{SO}_4$

அணைவு ஐசோமெரிசம்

அணைவு ஐசோமெரிசம், அணைவு சேர்மங்களில் இருக்கும் வெவ்வேறு உலோக அயனிகளின் கேஷனிக் மற்றும் அனானிக் நிறுவனங்களுக்கிடையேயான ஈனிகள் பரிமாற்றம் நடைபெறுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ and $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

அயனியாக்கம் ஐசோமெரிசம்

ஒரு சிக்கலான உப்பில் உள்ள எதிர் அயனி ஒரு சாத்தியமான தசைநார் லிகண்டிற்கு பதிலாக இருக்கும்போது அயனியாக்கம் ஐசோமெரிசம் எழுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ and $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$.

ஹைட்ரேட் ஐசோமெரிசம்

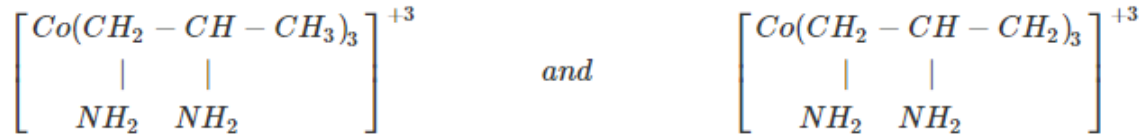
சோல்வேட் ஐசோமர்கள் அயனியாக்கம் ஐசோமெரிஸத்தின் ஒரு சிறப்பு நிகழ்வு ஆகும், இதில் உலோக அயனியுடன் நேரடியாக பிணைக்கப்பட்டுள்ள நீர் மூலக்கூறின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்து கலவைகள் வேறுபடுகின்றன.

உதாரணத்திற்கு:

- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

லிகாண்ட் ஐசோமெரிசம்

இந்த வகையில், ஈனிகள் ஐசோமெரிஸத்தைக் காட்டுகின்றன.



UNIT - II

2 Mark Questions

1. இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் என்றால் என்ன?
2. படிக்கப்புல நிலையாக்கு ஆற்றல் என்றால் என்ன?
3. ஜான் டெல்லர் விளைவு என்றால் என்ன?
4. இடைநிலை உலோக அயனியின் நிறத்தை பற்றி குறிப்பிடுக.
5. EAN என்பதை வரையறு.
6. அணைவு எண் வரையறு .
7. VB கொள்கையின் கோட்பாடுகள் இரண்டை கூறு.
8. நிலைப்பு தன்மை மாறிலி வரையறு.
9. நிலைமாறும் அணைவுகள் என்றால் என்ன?
10. மந்த அணைவுகள் என்றால் என்ன?

5 Mark Questions

1. வெர்னர்ன் அணைவு கொள்கையின் முக்கிய கருதுகோள்கள் யாவை.
2. சிட்விக் கொள்கையை ஒரு உதாரணத்துடன் விளக்குக.
3. ஓர் ஈனியின் மின்சுமை அணைவு சேர்மத்தின் நிலைப்புத் தன்மையை எவ்வாறு பாதிக்கிறது?
4. அணைவுச் சேர்மங்களின் ஈனிப்புலக் கொள்கையை விவரி.
5. அணைவுச் சேர்மங்களின் வினைவேக நிலைப்புத் தன்மை மற்றும் வெப்ப இயக்க நிலைப்புத் தன்மை ஆகியவற்றை விளக்குக.

10 Mark Questions

1. உலோக- ஈனி பிணைப்பு பற்றிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையின் முக்கிய அம்சங்களை விவரி.
2. நான்முகி மற்றும் எண்முகி அணைவுகளின் படிக்கப்பல பிளப்பை பற்றி விவரி.
3. அணைவுச் சேர்மங்களின் நிலைத் தன்மையை பாதிக்கும் காரணிகளை பற்றி விவரி

வெர்னர்ன் கொள்கை : ஆல்பர்ட் வெர்னர் அவருடைய சிறப்புமிக்க ஒருங்கிணைந்த

கொள்கையை முன்மொழிந்தார். $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ போன்ற அணைவுச் சேர்மங்களின் உள்ளமைப்புகளை குறிப்பிட இக்கொள்கை முன்மொழியப்பட்டது.

கருதுகோள்கள்: 1. ஒரு மைய உலோக அயனி உள்ளது. அதனை சுற்றி ஏனைய அணுக்கள்

அல்லது தொகுதிகள் ஒழுங்கமைக்கப்பட்டுள்ளன. அல்லது ஈதல் பிணைப்பால்

இமைக்கப்பட்டுள்ளன. நடுநிலை மூலக்கூறுகள் அல்லது மாற்று மின்சுமை கொண்ட அயனிகள்

மைய அணுவுடன் ஈதல் பிணைப்பை கொண்டுள்ளன.

2. மைய உலோக அயனியுடன் அல்லது அணுவுடன் உச்ச எண்ணிக்கையாக எத்தனை

அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் பிணைப்பு கொள்ள முடியுமோ அதுவே அம்மைய உலோக

அயனியின் ஒருங்கிணைதல் அல்லது அணைவு எண் எனப்படும். ஈதல் பிணைப்புற்ற தொகுதிகள் ஈனிகள் எனப்படும்.

3. ஒவ்வொரு உலோகமும் ஒரு குறிப்பிட்ட ஈதல் எண்ணைக் கொண்டுள்ளன.

4. உலோகங்கள் இரண்டு வகையான இணைதிறன்களை கொண்டுள்ளன. அவையாவன.

i) முதலிலை அல்லது அயனியாக இணைதிறன். ii) இரண்டாம் நிலை அல்லது அயனியாக இணைதிறன்.

5. உலோக அயனியையும் ஈதல் பிணைப்புற்ற தொகுதிகளையும் கொண்டுள்ள கோளம்

ஒருங்கிணைவு கோளம் அல்லது அணைவுக் கோளம் எனப்படும்.

6. இரண்டாம் நிலை இணைத் திறன்கள் மைய உலோக அயனியிலிருந்து புறவெளியில்

துருத்திக் கொண்டுள்ளன. இவ்வாறு ஈதல் எண்ண 6 ஆக கொண்டுள்ள உலோகங்களின்

அணைவுகளில் 6 ஈனிகள் ஒரு ஒழுங்கான எண்முகியின் 6 மூலைகளிலும் உலோக அயனி அதன் மையத்திலும் அமைந்துள்ளன. ஈதல் எண் நான்கு எனக்கொண்டுள்ள உலோகங்களின்

அணைவுகளில் நான்கு ஈனிகள் ஒரு சதுர தள அமைப்பிலோ அல்லது ஒரு நான்முகி

அமைப்பிலோ உள்ளன. அணைவுச் சேர்மங்கள் மாற்றிய பண்பு காட்ட வல்லவையாகவ உள்ளன.

7. ஒவ்வொரு தனிமமும் அதன் முதலிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை ஆகிய இரு

இணைத்திறன்களையும் நிறைவு செய்ய எத்தனிக்கின்றது. இத்தேவையை நிறைவேற்ற

இத்தேவையை நிறைவேற்ற ஒரு எதிர்மின் அயனி அனேக நேரங்களில் இரு வகைகளில்

செயல்படுகிறது. அதாவது இது முதனிலை இணைதிறன் மற்றும் இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் ஆகிய இரண்டையுமே நிறைவு செய்யலாம்.

8. மைய உலோக அயனியின் மீது உள்ள மின் சுமை மற்றும் ஈனிகள் மீதுள்ள மின்சுமை

ஆகியவற்றின் நிகர மின்சுமையே அணைவுச் சேர்மத்தின் மீதுள்ள மின்சுமை ஆகும்.

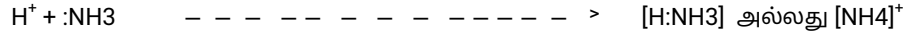
சிட்லிக் கொள்கை (எலக்ட்ரானிக் கொள்கை):

அணைவுகள் உருவாதலில் நிறைவுற்ற மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் பங்கு பெறுகின்றன.

இதுவே அணைவுகளில் ஈதல் பிணைப்பு இவற்றில் இருக்கலாம் என ஊகிக்க வைக்கிறது.

அம்மோனியம் உறுப்பு உருவாகும் போது நிறைவுற்ற அமோனியா மூலக்கூறில் உள்ள

ஹைட்ரஜன் அணுவில் இருந்து ஒரு இணை எலக்ட்ரான்களை ஒரு புரோட்டான் ஏற்றுக்கொண்டு அவற்றை நைட்ரஜன் உடன் பங்கிட்டுக் கொள்கின்றன.



இவ்வாறு ஒரு கோபால்டிக் அயனி எலக்ட்ரான் ஏற்பியாக செயல்பட்டு 6 அமோனியா

மூலக்கூறுகளில் இருந்து 6 இணை எலக்ட்ரான்களை வாங்கி கொள்கிறது. இதனால் கோபால்டிக்

அயனியை சுற்றி ஒரு புதிய எலக்ட்ரான் கோளவட்டம் உருவாகிறது. இந்த கோள வட்டத்தில்

பன்னிரண்டு எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இதுவும் ஒரு நிலையான தொகுப்பாகும்.

நிகர அணு எண் (EAN) நிலையாக்கல் எண்:

பெறப்படும் அணைவில் உள்ள உலோகம் அதனை அடுத்த மந்த வாயுவின் அணு எண்ணிற்கு

நிகராக இருக்க தேவையான எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான்களை பெறும் வரை அந்த உலோக

அயனி வழங்கு அணுக்கள் அல்லது தொகுதியிலிருந்து எலக்ட்ரான்கள் இணைகளை ஏற்க

விழைகின்றன என்ற கருத்தினை சிட்லிக் தெரிவித்தார்.

இணைதிறன் பிணைப்பு கொள்கை (VBT):

இக்கொள்கை சில சமயங்களில் VBT எனவோ அல்லது VB கொள்கை எனவும்

அழைக்கப்படுகிறது.

கருதுகோள்கள்:

1. மைய உலோக அணு அல்லது அயனி அதன் C.N. க்கு சமமான எண்ணிக்கை காலியான s,p

மற்றும் d ஆர்பிட்டால்களை ஏற்படுத்தி தருகிறது. இந்த ஆர்பிட்டால்கள் ஈனிகள் வழங்கக்கூடிய

எலக்ட்ரான்களை ஏற்கிறது.

2. இந்த காலி ஆர்பிட்டால்கள் இனக்கலப்படைந்து கலப்பின ஆர்பிட்டால்களை

கொடுக்கின்றன. கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கை அணு ஆர்பிட்டால்களின்

எண்ணிக்கைக்கு சமமாகவே இருக்கும். இவை காலியாகவும் சம ஆற்றல் கொண்டவையாகவும் ஒரு நிச்சயமான வடிவம் கொண்டவையாகவும் இருக்கும்.

3. உலோக ஆர்பிட்டால்களும் ஈனி ஆர்பிட்டாலும் நேர் பொருந்தி வலுவான பிணைப்புகளை கொடுக்கின்றன.

4. இனகலப்பில் ஈடுபடும் d ஆர்பிட்டல், உள் (n-1) d ஆர்பிட்டலாகவோ (d^2sp^3) அல்லது வெளி nd ஆர்பிட்டல் ஆகவோ (sp^3d^2) இருக்கலாம். இந்த ஆர்பிட்டால்களை கொண்டு உருவாகும் அணைவுகள் முறையே தாழ் சுழற்சி அணைவுகள் அல்லது உள் ஆர்பிட்டால் அணைவுகள் என்றும் உயர் சுழற்சி அல்லது வெளிஆர்பிட்டல் அணைவுகள் என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன.

5. மைய உலோக அயனிகளுக்கு ஒவ்வொரு ஈனியும் ஒரு இணை எலக்ட்ரான்களை வழங்குகின்றது.

6. உள் ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள பிணைப்பில் இல்லா உலோகங்கள் வேதிப்பிணைப்பில் பங்கு பெறுவதில்லை.

7. அணைவு இணையாகாத எலக்ட்ரான்களை கொண்டிருக்குமானால், அது பாரா காந்தத் தன்மை கொண்டதாகவும் அவ்வாறு இணையாக எலக்ட்ரான்கள் இல்லையாயின் அது டயா காந்தத் தன்மை கொண்டதாகவும் இருக்கும்.

8. ஒரு வலுவான ஈனி செயல்படும்போது ஹண்ட்(Hund's) விதிக்கு முரணாக எலக்ட்ரான்கள் இணையுமாறு நிர்ப்பந்திக்கப்படுகிறது.

படிகப் புல கொள்கை (CFT):

பேத்தே மற்றும் வான் லெக் ஆகியோரால் முன்மொழியப்பட்ட இக்கொள்கை முதலில் அயனி படிகங்களுக்கு மட்டுமே பயன்பட்டது. எனவேதான் இது படிக புலக் கொள்கை எனப்பட்டது. இதில் முக்கியமாக மைய உலோக அயனியின் d ஆர்பிட்டால்கள் சூழ்ந்துள்ள ஈனிகளுடன் இடையிடை அடைந்து படிகப்புல வினைகளை தோற்றுவிக்கின்றன.

முக்கிய அடிக்கோள்கள்:

1. ஒரு அணு என்பது மைய உலோக அயனியும் சூழ்ந்துள்ள ஈனிகளும் கொண்டதொரு அமைப்பு என கருதப்படுகிறது.

2. உலோக அயனி மற்றும் ஈனிகள் ஆகியவற்றிற்கு இடையேயான இடையீடு தூய நிலையின் ஈர்ப்பாகும்.

3. ஆர்பிட்டால் மேற்பொருந்துவதாக இங்கு கருதப்படவில்லை.

4. ஈனிகள் எதிர் மின்சுமை கொண்டவையாகவும் நடுநிலை மூலக்கூறுகளாகவோ உள்ளன.

எதிர்மின் முனை உலோக அயனிக்கு அருகில் இருக்குமாறு ஈனிகள் மைய உலோக அயனியை

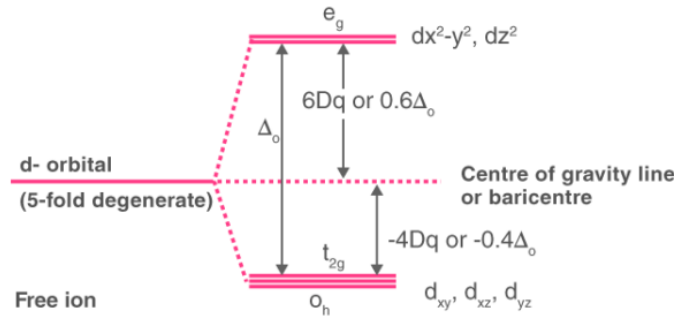
நெருங்குகின்றன. நேர்மின் அயனியின் நேர் மின் சுமையால் நடுநிலை மூலக்கூறுகள் முனைவு கொள்கின்றன.

5. உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான்களுக்கும் ஈனிகளின் எலக்ட்ரான்களுக்கும் ஏற்படும் இடையீடு ஒன்றை எதிர்ப்பதாக உள்ளது. இந்த எதிர்ப்பு விசைகளை உலோகத்தின் d ஆர்பிட்டால்கள் பிளப்படைந்து t_{2g} மற்றும் e_g ஆகிய இரு தொகுதிகள் ஆவதற்கான காரணமாகும். இந்த விளைவே படிக்கப்பல பிளப்பு எனப்படும்.

6. மைய அயனியை சூழ்ந்துள்ள ஈனிகளின் எண்ணிக்கையும் அவற்றின் ஒழுங்கமைப்பும் படிக்கப்பலத்தை நிர்ணயிக்கும்.

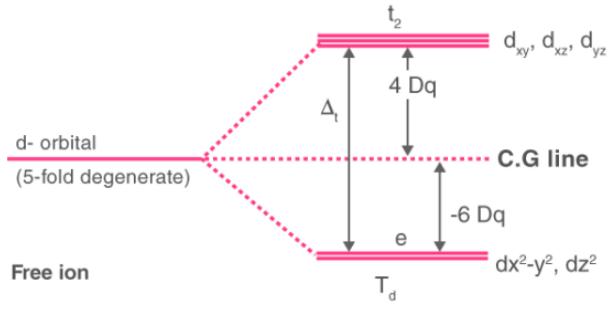
7. வெவ்வேறு படிக்கப்பலங்கள் ஐந்து d ஆர்பிட்டால்களின் ஒப்பு ஆற்றல்களில் வெவ்வேறு விளைவுகளை தோற்றுவிக்கும்.

எண்முகி அணைவுகளில் பிளப்பு: எண்முகி அணைவுகளில் 6 ஈனிகளும் மைய உலோக அயனியை சுற்றி எண்முகி வடிவில் சூழ்ந்துள்ளன. இந்த ஒழுங்கமைப்பில் $d_x^2-d_y^2$ மற்றும் d_z^2 ஆர்பிட்டால்கள் x,y மற்றும் z அச்சுகளின் வழியே ஈனிகளை நோக்கி அமைந்துள்ளன. ஆகவே x, y மற்றும் z அச்சுகளுக்கும் இடையே அமைந்துள்ள ஏனைய ஆறு d ஆர்பிட்டால்களை விட இவை அதிக விலக்கு விசைக்கு உள்ளாகின்றன. இதன் காரணமாக $d_x^2-d_y^2$ மற்றும் d_z^2 ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள் ஏனைய d ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்களை விட மிகுதியாக அதிகரிக்கிறது. எண்முகி சேர்மங்களின் உள்ள ஆற்றல் மட்டங்கள் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளன.

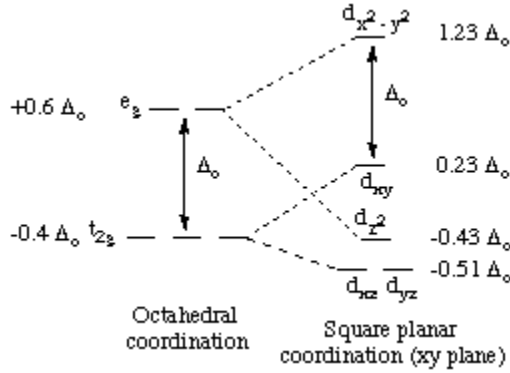


சதுர தள அணைவுகளில் படிக்கப்பலப் பிளப்பு: சதுர தள அணைவுகளில் z அச்சின் திசையில் ஈனி கிடையாது. எனவே d_z^2 ஆர்பிட்டாலின் ஆற்றல் d_{xy} ன் ஆற்றலை விட மிகவும் குறைவானதாக ஆகிவிடுகிறது. எனவே அது d_{yz} மற்றும் d_{zx} ஆகியவற்றின் நிலைத்தன்மைக்கு கிட்டத்தட்ட சமமான நிலைத் தன்மையைப் பெறுகிறது. d_{yz} மற்றும் d_{zx} ஆகியவற்றை d_{xy} ன் ஆற்றல் கூடுதலாக உயருகிறது. சதுரத்தள சேர்மங்கள் உள்ள ஆற்றல் மட்டங்கள் கீழே

காட்டப்பட்டுள்ளன.



நான்முகி அணைகளில் படிக்கப்பெறும் பிளப்பு: மைய அயனியொன்று நான்கு ஈனிகளால் நான்முகி ஒழுங்கமைப்பில் சூழப்பட்டுள்ளது. நான்முகி ஒழுங்கமைப்பில் எந்த ஒரு d- ஆர்பிட்டாலும் நெருங்கிவரும் ஈனியை நோக்கி துல்லியமாக அமைந்திருக்கவில்லை. dxy, dyz மற்றும் dzx ஆகியவை ஓரளவிற்கு, நெருங்கி வரும் ஈனிகளை நோக்கி அமைந்துள்ளன. dx²-dy² மற்றும் dz² ஆகியவை நெருங்கிவரும் அயனிகளுக்கு இடையே அமைந்துள்ளன. எனவே dxy, dyz மற்றும் dzx ஆகியவற்றின் ஆற்றல்கள் dx²-dy² மற்றும் dz² ஆகியவற்றினுடைய ஆற்றல்களை விட கூடுதலாக அதிகரிக்கின்றன. இவ்வாறாக இங்கு நிகழும் dஆர்பிட்டல் பிளப்பு எண்முகி அணைவுகளில் நிகழ்வதற்கு நேரெதிராக நடைபெறுகிறது என காண்கிறோம். நான்முகி சேர்மங்களில் உள்ள ஆற்றல் மட்டங்கள் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளன.



படிக்கப்படும் உறுதிப்படுத்தல் ஆற்றல் (CFSE):

ஒரு வேதியியல் சூழலில், உலோக அயனியைச் சுற்றியுள்ள உள் புலத்தின் சமச்சீர்நிலையால் இயக்கப்பட்டபடி ஆற்றல் அளவுகள் பொதுவாகப் பிரிக்கின்றன. எ.கா. மற்றும் டி 2 ஜி நிலைகளுக்கு இடையிலான ஆற்றல் வேறுபாடு அல்லது 10D q என வழங்கப்படுகிறது. குறைந்த t 2g நிலைக்குச் செல்லும் ஒவ்வொரு எலக்ட்ரானும் -4D q அளவு மூலம் கணினியை உறுதிப்படுத்துகிறது என்றும், e g நிலைக்குச் செல்லும் எலக்ட்ரான் + 6D q ஆல் அமைப்பை சீர்குலைக்கிறது என்றும் அது கூறுகிறது. அதாவது t 2g 4D q ஆல் குறைக்கப்படுகிறது மற்றும் e g நிலை + 6D q ஆல் உயர்த்தப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாக, d 5 மற்றும் d 10 அமைப்புகளுக்கான ஆற்றலின் நிகர மாற்றம் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளபடி பூஜ்ஜியமாக இருக்கும்.

$$d 5 : - 3 (-4D q) + 2 (+ 6D q) = -12D q + 12D q = 0$$

$$d 10 : - 6 (-4D q) + 4 (+ 6D q) = -24D q + 24D q = 0$$

ஆற்றல் மட்டங்களைப் பிரிப்பதால் ஏற்படும் ஆற்றலின் குறைவு "லிகாண்ட் புலம் உறுதிப்படுத்தல் ஆற்றல் (எல்எஃப்எஸ்இ)" என அழைக்கப்படுகிறது.

அணைவுகளின் காந்த பண்புகள்

மத்திய உலோக அயனியில் இணைக்கப்படாத எலக்ட்ரான்கள் உள்ள சேர்மங்கள் ghuh காந்தமாகும் .

மத்திய உலோக அயனிக்கு இணைக்கப்படாத எலக்ட்ரான்கள் இல்லாத சேர்மங்கள் lah காந்தமாகும்.

காந்தத்திருப்புதிறன் ஒரு சிக்கலான சுழல் மட்டுமே சூத்திரம் மூலம் கணக்கிடப்படுகிறது

$$M = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$$

BM = போர் காந்தம்

அணைவுகளின் நிறம்

மைய மாற்றம் உலோக அயனியில் இணைக்கப்படாத எலக்ட்ரான்கள் உள்ள வளாகங்கள் நிறத்தைக் காட்டுகின்றன. இது 'd - d' மாற்றம். வளாகங்களின் நிறம் இதைப் பொறுத்தது:

i. உலோக அயனியில் இணைக்கப்படாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை மாற்றம்

ii. ஈனிகள் இயல்பு

iii. மத்திய மாற்றம் உலோக அயனியின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை

iv. ஒளியின் அலைநீளம் உறிஞ்சப்பட்டு உமிழப்படும்

அணைவுக் கோளத்தில் ஈனிகள் விகிதம்

எடுத்துக்காட்டு: $[\text{Ni} (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2 \text{en} (\text{aq}) \rightarrow [\text{Ni} (\text{H}_2\text{O})_4\text{en}]^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ - பச்சை வெளிர் நீலம்

ஜான் டெல்லர் விளைவு (**d9** ஒழுங்கமைப்பில் உருக்குலைவு): சம ஆற்றல் பெற்ற எலக்ட்ரான்

மட்டங்களில் உள்ள, நேர்கோட்டு வடிவம் பெற்றிராத மூலக்கூறுகள் நிலையாய் இருப்பதில்லை.

அவை ஒருவித உருக்குலைவுக்கு உள்ளாகின்றன, இதனால் மூலக்கூறின் சீர்மை தன்மை குறைகிறது. இதனால் சம ஆற்றல் பெற்ற எலக்ட்ரான் மட்டங்கள் பிளக்கப்படுகின்றன. இதுவே ஜான் டெல்லர் விளைவாகும்.

Cu^{2+} அயனி எடுத்துக்கொள்வோம். அதன் 3d ஆர்பிட்டலில் 9 எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இந்த அயனி எண்முகி அணைவு ஒன்றின் மையத்தில் இருக்கும்போது அதன் eg மட்டத்தில் ஒரு காலி ஆர்பிட்டல் இருக்கும். ஜான் டெல்லர் விளைவின்படி இத்தகைய அமைப்பு துல்லியமான எண்முகியாக இருக்க இயலாது அது ஏதேனும் ஒருவிதத்தில் உருக்குலைந்து இருக்கும். முக்கியத்துவம்: சில அணைவுகளின் வடிவமைப்பை புரிந்துகொள்ள இவ்விளைவு நமக்கு உதவுகிறது.

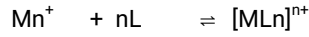
மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை (**MOT**): மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையின்படி மைய உலோக அயனியின் தக்க அணு ஆர்பிட்டல்கள் ஈனி ஆர்பிடல்களின் மேல் பொருந்துவதால், எண்முகி அணைவுகளால் உலோக ஈனிப் பிணைப்பு உருவாகிறது. உலோக மற்றும் ஈனிகளினுடைய அணு ஆர்பிட்டல்கள் நேர்கோட்டு இணைப்பு மூலம் இத்தகைய பிணைப்புகளை ஏற்படுகின்றன. இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் அவற்றின் தன்மையில் பிணைப்பு பிணைப்பு எதிர் அல்லது பிணைப்பில்லா ஆர்பிட்டால்களாக இருக்கலாம். உலோக அயனியில் 9 இணைத்திறக் கூடு ஆர்பிட்டல்கள் உள்ளன. இவற்றில் ஆறு ஆர்பிட்டல்கள் அதாவது d_z^2 , $d_x^2-d_y^2$, s , p_x , p_y மற்றும் p_z ஆகியவை ஈனி பிணைப்புகளின் திசையிலேயே உள்ளன. மற்ற மூன்று ஆர்பிட்டல்களும் அதாவது d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} ஆகியவை π அமைப்பிற்கு ஏற்றவாறு ஆற்றுப்படுத்தப்பட்டுள்ளன.

ஈனிப்புலக் கொள்கை (**LFT**): அணைவுகளில் உள்ள பிணைப்பை CFT தூய நிலைமின் விசையால் ஆனதாகக் (அயனி பிணைப்பாக்க) அயனிப் பிணைப்பாக கருதுகிறது. சகப்பிணைப்பு இருப்பதற்கான சாத்தியக்கூறுகளை அது கணக்கில் எடுத்துக் கொள்வதில்லை. ஆனால் எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனியைவு (ESR), (NMR) மற்றும் அணுக்கரு நான்கு முனை உடனியைவு போன்ற ஆய்வுகள் அணைவுகளில் ஓரளவு சகப்பிணைப்பும் இருப்பதாக காட்டுகிறது. இக்காரணத்தினால் தான் CFT இன் சற்கே மாற்றியமைக்கப்பட்ட வடிவம் முன் மொழியப்பட்டது. இதன்படி வெளிப்படையாக CFT-ல் சகப்பிணைப்பை புகுத்தாமல் அதேசமயம் அணைவுகளில் சகப்பிணைப்பை சிறிது அனுமதிக்கும் வகையில் சி எஃப் டி CFT-ன்

கூறுகளில் சில அனுபவ வாயிலாக தக்கவாறு திருத்தி அமைக்கப்பட்டன. இவ்வாறு மாற்றி அமைக்கப்பட்ட CFT-ன் வடிவமே ஈனிப்புலக்கொள்கை என அழைக்கப்படுகிறது. இருந்தபோதிலும் CFTயிலிருந்து MOTக்கு செல்லும் சீரான கொள்கை மாற்றத்தையும் சில நேரங்களில் LFT என பொதுவாக அழைப்பதும் உண்டு. காட்டன், வில்கின்சன் போன்ற புத்தக ஆசிரியர்கள் LFTஐ ACFT திருத்தி அமைக்கப்பட்ட படிக்கப்பல கொள்கை என்று அழைக்கின்றனர். ஆக LFT என்பது CFT மற்றும் MOT ஆகியவற்றின் இணைந்த வடிவம் ஆகும். இக்கொள்கை ஈனிக்கும் உலோக அயனிகளுக்கும் இடையே நிலைமின் ஈர்ப்பு விசைகள் இருப்பதை ஏற்றுக்கொள்ளும் அதே நேரத்தில் உலோக அயனி ஆர்பிட்டல்களுக்கும், ஈனி ஆர்பிட்டல்களுக்கும் இடையே சிறிதளவு சகப் பிணைப்பையும் அனுமதிக்கிறது. உலோக அயனி மற்றும் ஈனி ஆகியவற்றின் தன்மையை பொருத்து, பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்கள் சகப்பிணைப்பு வகையாக இருக்கலாம். இதில் எலக்ட்ரான்கள் ஈனிக்கும் உலோகத்திற்கும் இடையே கிட்டத்தட்ட சமமாக பங்கிடப்பட்டிருக்கும் அல்லது பிணைப்பு ஆர்பிட்டல்கள் அயனிப் பிணைப்பு வகையாக இருக்கலாம். இதில் ஈனியின் மீது கூடுதலான எலக்ட்ரான் செறிவு இருக்கும்.

ஆக LFT என்பது i) அயனிகளின் வேதி சூழல் காரணமாக அவற்றின் உள் ஆர்பிட்டல்கள் பிளவு படுவதையும் ii) அத்தகைய பிளப்பின் விளைவுகளை பற்றியும் விளக்கும் கொள்கையாகும்.

அணைவுகளின் நிலைத்தன்மை:



என்ற வினைக்கான சமநிலை மாறிலி பின்வருமாறு தரப்படுகிறது.

$$K = \frac{[M]^{n+}}{[M]^{n+} [L]^n}$$

K- என்பது உருவாதல் மாறிலி அல்லது நிலைத்தன்மை மாறிலி எனப்படுகிறது. ஒரு அணைவின்

Kயின் மதிப்பு கூடுதலாக இருப்பின் அதன் நிலைத்தன்மையையும் அதிகமாக இருக்கும்.

நீர்க்கரைசல்களில் அணைவுச் சேர்மங்கள் உருவாவதை ஆராயும்போது இருவித

நிலைத்தன்மைகள் கணக்கிலெடுத்துக் கொள்ளப்பட வேண்டும். அவையாவன i) வெப்ப இயக்க

நிலைத்தன்மை மற்றும் ii) வினைவேக நிலைத்தன்மை.

1. வெப்ப இயக்க நிலைத்தன்மை: சமநிலை நிபந்தனைகளை பாதிக்கக்கூடிய பிணைப்பு

ஆற்றல்கள், நிலைத்தன்மை மாறிலிகள், ஆக்ஸிஜனேற்ற - ஒடுக்க அழுத்தங்கள் ஆகிய பண்புகள் பற்றி இது

கூறுகிறது. பில்ட்ஸ் என்பவரின் கூற்றுப்படி அணைவுகள் அவற்றின் வெப்ப இயக்க நிலைத்தன்மையின்

அடிப்படையில் நிலையான மற்றும் நிலையற்ற அணைவுகள் என

வகுக்கப்பட்டுள்ளன. நிலையான அணைவுகள் கரைசலில் நிலையானவையாக இருக்கும்.

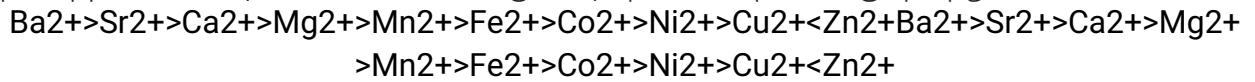
கரைசலில் தத்தம் தனித்தன்மையை தக்கவைத்துக்கொள்ளும். நிலையற்ற அணைவுகள் கரைசலில் அதன் கூறுகளாக மீள் முறையில் சிதையும் நிலையான அணைவுகள் ஊடுறுவு அணைவுகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன. நிலையற்ற அணைவுகள் இயல்பான அணைவுகள் எனப்படுகின்றன. நிலையான அணைவுகட்டு K- யின் மதிப்பு கூடுதல் இருக்கும்.

வினைவேக நிலைத்தன்மை: இது கரைசலில், அணைவுகளின் வினைகளினுடைய வேகங்கள், வேதி வினையின் வழி முறைகள், இடை நிலை அணைவுகள் உருவாதல். அது தொடர்பான ஒரு கிளர்வுறு ஆற்றல்கள் ஆகியவை பற்றி கூறுகிறது. டாப் என்பாரின் கூற்றுப்படி அணைவுகள் அவற்றின் வினைவேக நிலை தன்மையின் அடிப்படையில் நிலைமாறும் அல்லது மந்த அணைவுகள் என வகுக்கப்பட்டுள்ளன. அணைவுக் கோளத்தில் உள்ள ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஈனிகள், பிற ஈனிகளால் விரைவாக பதிலீடு அடையக்கூடிய வகையில் ஈனிகளை பெற்றிருக்கும் அணைவுகள் நிலைமாறும் அணைவுகள் ஆகும். ஒரு அணைவு தனது ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஈனிகளை பிற ஈனிகளால் பதிலீடு செய்யும் திறன் அதன் நிலைமாறு திறன் எனப்படும். மந்த அணைவுகளில் உள்ள ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஈனிகளை பிற ஈனிகளால் பதிலீடு செய்ய இயலாது. அல்லது அவ்வாறு செய்வது கடினமாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு $[Ni(CN)_4]^{2-}$ அதிகமாக நிலை மாறக்கூடியது, $[Cr(CN)_6]^{3-}$ மந்தமானது.

அணைவுகளின் நிலைத் தன்மையை பாதிக்கும் காரணிகள்: நிலைத்தன்மையை பின்வரும் காரணிகளை பொருத்தது i) மைய உலோக அயனியின் பண்புகள் ii) ஈனிகளின் பண்புகள் iii) கொடுக்கிணைப்பு விளைவு.

1. மைய உலோக அயனியின் பண்புகள்: a) மைய உலோக அயனியின் உருவளவு: ஒரே விதமான ஈனிகளை உடைய ஒத்த மின் சுமையை பெற்றுள்ள உலோக அயனிகளுடைய அணைவுகளின் நிலைத்தன்மை அவ்வுலோக அயனிகளின் உருவளவு அதிகரிக்க அதிகரிக்க குறைகிறது.

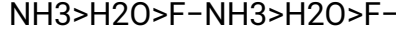


b) மைய உலோக அயனியின் மீதுள்ள மின்சுமை: ஒரே விதமான ஈனிகளையும் கிட்டத்தட்ட சமமான உருவளவுகளை கொண்ட மைய உலோக அயனிகளை வெவ்வேறு மின்சுமைகளையும் கொண்ட அணைவுகளின் நிலைத்தன்மை அவற்றின் மீதுள்ள மின்சுமை அதிகரிக்க அதிகரிக்க கூடுகிறது.

c) மைய உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பு: $(n-1)d$ மட்டத்தில் காலி ஆர்பிடல்களை கொண்டுள்ள இடைநிலை உலோக அயனிகள் 8, 18 அல்லது 20 எலக்ட்ரான்கள் கொண்ட உலோக அயனிகள் தரும் அணைவுகளை விட நிலைத்தன்மை கூடுதலாக உள்ள அணைவுகளை தருகின்றன.

2. ஈனிகளின் பண்புகள்: a) ஈனியின் உருவளவும் மின்சுமையும்: ஈனி சிறியதாக இருக்குமாயின் அது உலோக அயனியை நெருங்கி நிலையான பிணைப்பை உருவாக்க இயலும். இதேபோல் மின்சுமை கூடுதலாக உள்ள ஈனிகள் வலுவான பிணைப்பு ஒன்றினை உருவாக்குகிறது. இவ்வாறாக ஒரு ஈனி நிலையான அணைவைத் தர அதன் கூடுதலான மின் சுமையும் சிறிய

உருவளவும் வழிவகுக்கின்றன.



- b) ஈனிகளின் இருமுனை திருப்புத்திறன்: நடுநிலை ஈனிக்கு அவற்றின் நிலையான இருமுனை திருப்புத்திறன் எண்ணளவு எவ்வளவுக்கெவ்வளவு அதிகமாக இருக்குமோ அதே அளவிற்கு அவற்றின் அணைவுகளுடைய நிலைத்தன்மையும் அதிகமாக இருக்கும்.
- c) ஈனியின் காரத்தன்மை : ஈனியின் காரத்தன்மை எந்த அளவிற்கு அதிகமாக உள்ளதோ அந்த அளவிற்கு அது எளிதாக இணை எலக்ட்ரான்களை மைய அயனிக்கு வழங்கிட இயலும்.
- d) அணிகளின் π- பிணைப்பு தரும் ஆற்றல்: CN-, CO போன்ற இடைநிலை உலோக அயனிகளுடன் π-பிணைப்புகள் தரவல்ல ஈனிகள் நிலைத்தன்மை கூடுதலாக உள்ள அணைவுகளை தருகின்றன.
- e) கொள்ளிட தடை: ஒரு ஈனியின் வழங்கு அணுவுடன் ஒரு பருமனான தொகுதி இணைக்கப்பட்டு இருப்பின் அல்லது அதற்கு அருகாமையில் இருப்பின் அந்த பருமனான தொகுதிக்கும் வழங்குவதற்கும் இடையேயான விலக்கு விசைகளினால் உலோக-ஈனி இணைப்பு வலுவழிக்கிறது.
3. கொடுக்கிணைப்பு விளைவு: கொடுக்கிணைப்பில் ஈடுபடும் ஈனிகளில் உள்ள வழக்கு அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும்போது அது தரும் கொடுக்கிணைப்பு அணைவின் நிலைத்தன்மை அதிகரிக்கும். கொடுக்கிணைப்பு அணைவுகளின் நிலை தன்மையும் அவ்வணைவுகளின் உருவளவும் வளையங்களின் உருவளவைப் பொருத்தும் இருக்கும்.

UNIT-V

2 Mark questions

1. ஹைட்ரேடுகள் என்றால் என்ன?
2. ஹைட்ரேடுகளின் பயன்கள் இரண்டை கூறுக.
3. உப்பு வகை ஹைட்ரேடுகளின் அதிவீரியத் தன்மைக்கான காரணம் யாது?
4. போரைடுகள் என்றால் என்ன?
5. போரைடுகளின் இரண்டு முக்கிய பயன்களை தருக.
6. கார்பைடுகள் என்றால் என்ன?
7. போரான் கார்பைடு எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகிறது?
8. நைட்ரைடுகள் என்றால் என்ன?
9. நைட்ரைடுகளின் பயன்களை கூறு.
10. நைட்ரைடுகள் எவ்வாறு வகைப்படுத்தப்படுகின்றன?
11. தாமத வீழ்படிதல் வரையறு.

5 Mark questions

1. உலோ ஹைட்ரைடுகளைப்பற்றி ஒரு குறிப்பு வரைக.
2. போரைடுகள் எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகின்றன?
3. போரைடுகளின் முக்கிய பண்புகள் யாவை.
4. எடுத்துக்காட்டுகளுடன் கார்பைடுகளின் பண்புகளை விளக்குக.
5. கார்பைடுகளின் முக்கிய பயன்கள் யாவை?
6. தேர்ந்து செயல்படும் வீழ்படிவாக்கிகள் என்றால் என்ன? உதாரணம் தருக.

10 Mark questions

1. இடைச்செருகல் நைட்ரைடுகள் என்றால் என்ன? அவை எவ்வாறு தோற்றுவிக்கப்படுகின்றன? அவற்றின் குறிப்பிடத்தக்க பண்புகள் யாவை?
2. ஹைட்ரைடுகளை வகைப்படுத்தி ஒவ்வொரு வகையின் பொது பண்புகளை தருக.
3. இணை வீழ்ப்படிதல் மற்றும் தாமத வீழ்ப்படிதல் என்றால் என்ன? எடுத்துக்காட்டு கூறி விளக்குக.

5.1 ஈரினச்சேர்மங்கள்

ஹைட்ரைடுகள்

ஹைட்ரஜன் அதனை விட குறைவான எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை கொண்ட தனிமங்களுடன் தரும் ஈரினச்சேர்மங்கள் ஹைட்ரைடுகள் எனப்படுகின்றன. இவ் வரையறையின்படி H_2O , H_2S , NH_3 , PH_3 , HF , HCl , HBr etc., போன்ற சேர்மங்கள் ஹைட்ரைடுகள் எனப்படுவதில்லை. அலோகங்கள் மற்றும் ஹைட்ரஜன் கொண்ட ஈரினச்சேர்மங்கள் ஹைட்ரைடுகள் எனப்படுவதில்லை.

வகைப்படுத்துதல்

ஹைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கக்கூடிய தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையை பொருத்து ஹைட்ரைடுகள் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. பேனெத் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தினார்.

- 1) உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகள்.
- 2) ஆவியாகக்கூடிய அல்லது சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகள்.

3) உலோகம் போன்ற ஹைட்ரைடுகள் மற்றும்

4) பலபடி ஹைட்ரைடுகள்.

கிப்ஸ் பின்வருமாறு ஹைட்ரைடுகளை வகைப்படுத்தினார்.

1) உப்பு போன்ற அல்லது உப்பார்ந்த ஹைட்ரைடுகள்.

2) ஆவியாகக்கூடிய அல்லது சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகள்.

3) உலோக ஹைட்ரைடுகள் மற்றும்

4) பலபடி ஹைட்ரைடுகள்.

1. உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகள்: இவை அயனிகள் என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. மிகக்குறைந்த எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை கொண்ட தனிமங்களே எலக்ட்ரான்களை ஹைட்ரஜனுக்கு இடமாற்றம் செய்து உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகளைகொடுக்க முடியும். IA, IIA மற்றும் IIIA தொகுதி தனிமங்கள் இவ்வகை ஹைட்ரைடுகளைகொடுக்கின்றன. இவற்றின் வாய்ப்பாடு இயைபு MH_x ஆகும். இங்கு x என்பது உலோகத்தின்தொகுதி இணைதிறன்.

2. ஆவியாகக்கூடிய அல்லது சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகள்: அதிக எலக்ட்ரான் கவர் தன்மைகொண்ட தனிமங்கள் ஹைட்ரஜனுடன் எலக்ட்ரான்களை பகிர்ந்து கொள்வதனால் இவ்வகை ஹைட்ரைடுகள் கிடைக்கின்றன. இவை $XH_{(8-n)}$ என்ற பொது வாய்ப்பாடு கொண்டுள்ளன. இங்கு n- என்பது தனிமத்தின் தொகுதி எண். III, IV, V, VI மற்றும் VII தொகுதி உலோகங்கள் இவ்வகை ஹைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

3. உலோக ஹைட்ரைடுகள் அல்லது இடைச்செருகல் ஹைட்ரைடுகள்: இடைநிலைத் தனிமங்கள் மற்றும் அருமண் உலோகங்கள் ஆகியவை ஹைட்ரஜன் உடன் சேர்ந்து கொடுக்கக்கூடிய ஹைட்ரைடுகள் உலோகத் தோற்றம் கொண்டு உள்ளன. இவை நிச்சயமான இயல்பு கொண்டிருக்கவில்லை. இந்த ஹைட்ரைடுகளில் உலோகங்களில் உள்ள இடைவெளிகளில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இடம்பெறுவதாக தோன்றுகிறது. எனவே இவை இடைச்செருகல் ஹைட்ரைடுகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

4. பலப்படி ஹைட்ரைடுகள் அல்லது அணைவு ஹைட்ரைடுகள்: பலப்படி ஹைட்ரைடுகளில் இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட ஹைட்ரஜன் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இவ்வகையான எடுத்துக்காட்டுகள் $LiAlH_4$, $LiBH_4$ போன்ற அணைவு ஹைட்ரைடுகள்.

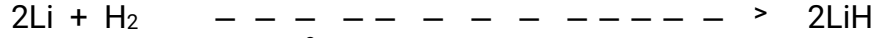
தயாரித்தல்

1. உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகளை தயாரித்தல்: a) கார உலோகங்களின் IA ஹைட்ரைடுகள்: தக்க

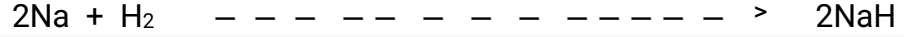
வெப்பநிலைகளில் தூய உலோகங்கள் மற்றும் ஹைட்ரஜன் ஆகியவை நேரடியாக வினைப்படுத்தப்பட்டு இவை

எளிதில் பெறப்படுகின்றன.

700-800°C



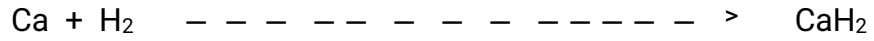
400°C



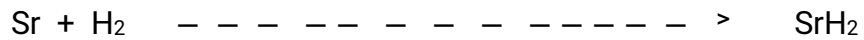
b) காரமண் உலோகங்களின் ஹைட்ரைடுகள்: கார உலோகங்கள் தயாரிக்கப்படுவது போன்றே அதே முறையில்

இவைகளும் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

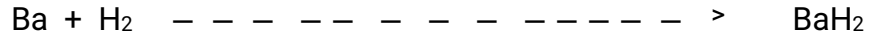
150-300°C



800°C

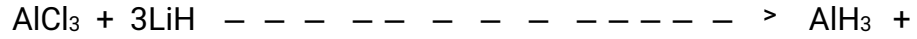


150°C



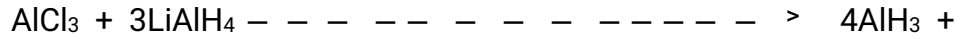
c) IIIA தொகுதி ஹைட்ரைடுகள்: அலுமினியம் குளோரைட்டின் ஈத்தர் கரைசலுடன் லித்தியம் ஹைட்ரைடை அல்லது லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடை வினைப்படுத்தி அலுமினியம் ஹைட்ரைடு தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஈத்தர்



3LiCl

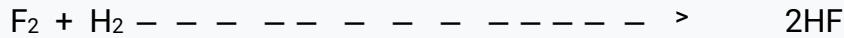
ஈத்தர்



3LiCl

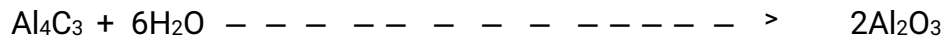
2. சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுளை தயாரித்தல்: i) தக்க தனிமத்தை ஹைட்ரஜனுடன் நேரடியாக வினைப்படுத்தி

இவை தயாரிக்கப்படுகின்றன.

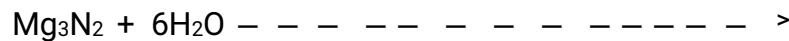


ii) உலோக போரைடுகள், கார்பைடுகள், நைட்ரைடுகள் மற்றும் சிலிசைடுகள் ஆகியவற்றை

நீருடன் வினைப்படுத்தி சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகள் பெறப்படுகின்றன.



+ 3CH₄

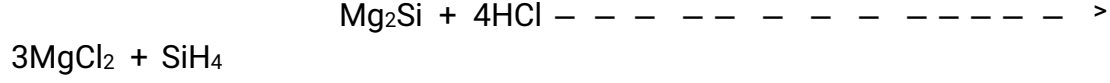


3Mg(OH)₂ + 2NH₃

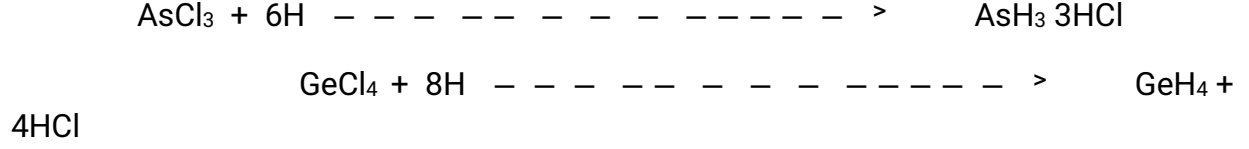
iii) உலோக போரைடுகள், கார்பைடுகள், நைட்ரைடுகள் மற்றும் சிலிசைடுகள் ஆகியவற்றை

நீர்த்த அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து இவற்றைப் பெறலாம்.

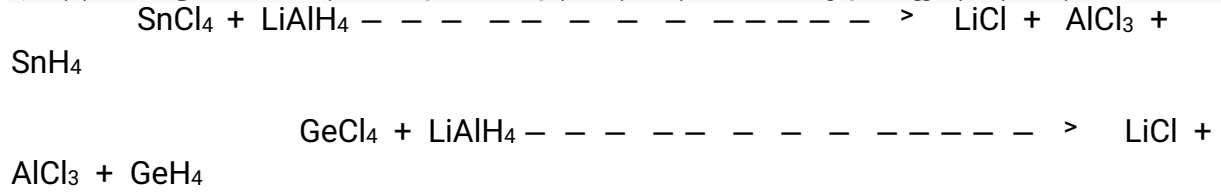




iv) ஒரு உலோகத்துடன் அல்லது அதனுடைய சேர்மத்துடன் நைட்ரஜனை வினைப்படுத்தி இவற்றைப் பெறலாம்.



v) வித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு கொண்டு தக்க தக்க ஹாலைடை ஒடுக்கி இவற்றை பெறலாம்.



3. உலோக ஹைட்ரைடுகளைத் தயாரித்தல்: சுமாரான அல்லது உயர் வெப்பநிலைகளில்

ஹைட்ரஜன் பரப்பு கவரப்படுவதால் அல்லது உட்கவரப்படுவதனால் உலோக ஹைட்ரைடுகள் பெறப்படுகின்றன.

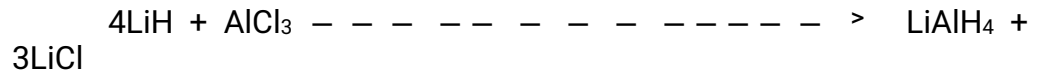
எடுத்துக்காட்டாக, 900 கன அளவு ஹைட்ரஜனை பெல்லேடியம் பரப்பு கவருகிறது. இதேபோன்று ஏனைய உலோகங்களும் ஹைட்ரஜனை பரப்புக் கவர்ச்சி செய்து உலோக ஹைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.

மின்னாற்பகுப்பின் போது ஒரு உலோகத்தை எதிர்முனையாக கொண்டு அதன் மீது ஹைட்ரஜனை பரப்பு கவர செய்தும் உலோகஹைட்ரைடுகளைப் பெறலாம்.

4. பலபடி ஹைட்ரைடுகளைத் தயாரித்தல்: அலுமினியம் ஃபுளோரைடு இத்தாலியில் உள்ள

அலுமினியம் ஃபுளோரைடு உடன் வித்தியம் ஹைட்ரைடு நினைவுபடுத்தி வித்தியம் அலுமினியம் நைட்ரேட்டு பெறலாம். ஈதரில் உள்ள அலுமினியம் குளோரைடுடன் வித்தியம் ஹைட்ரைட்டைவினைப்படுத்தி வித்தியம் அலுமினியம் நைட்ரைட்டை பெறலாம்.

ஈத்தர்



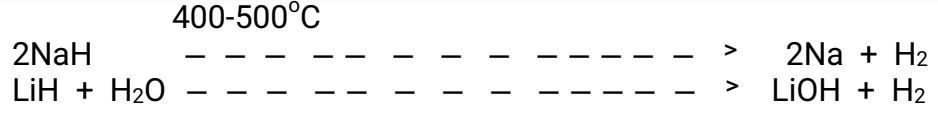
பண்புகள்

1. உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகளின் பண்புகள்: இவை வெண்மையான அல்லது நிறமற்ற

பொருள்கள். இவை பொதுவாக அறை வெப்பநிலையில் சாதாரண கரைப்பான்களில்

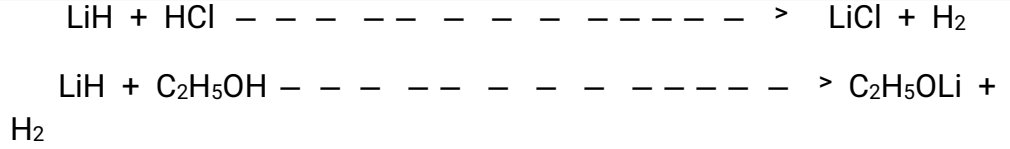
கரைவதில்லை.

i) இவை உயர் வெப்பநிலைகளில் சிதைகின்றன.

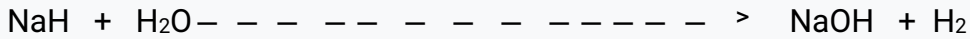


ii) நீர், நீர்த்த அமிலங்கள் ஆல்கஹால்கள் போன்றவற்றுடன் இவை வினைபுரிந்து

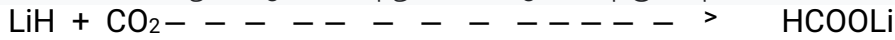
ஹைட்ரஜன் வாயுவை கொடுக்கின்றன.



இவ்வினை, உப்பார்ந்த ஹைட்ரைடுகள் அதிக வினைத்திறன் கொண்டவை என்பதை காட்டுகின்றன. இது ஏனெனில் MH உப்புகளின் மூல அமிலம் ஆகிய ஹைட்ரஜன் மிகவும் வலு குறைந்தது. இவ்வாறாக H⁻ மற்றும் அதன் உப்புகள் அதாவது உப்பார்ந்த ஹைட்ரைடுகள், நீர் போன்ற மிகக் குறைந்த அளவு H⁺ தரும் எந்த பொருளுடன் உடனடியாகவும் முழுமையாகவும் வினைப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு.

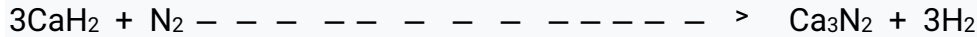


iii) இவை கார்பன்-டை-ஆக்சைடுடன் சேர்ந்து பார்மேட்டுகளை தருகின்றன.

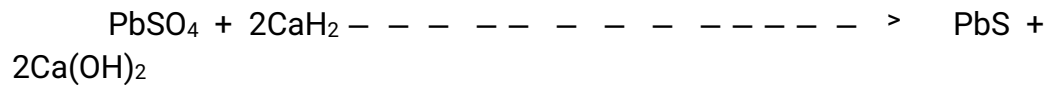
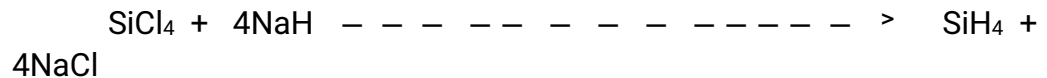


iv) கார மண் உலோக ஹைட்ரைடுகள் நைட்ரஜனுடன் வினைபுரிந்து அவற்றின்

ஹைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. கார உலோக ஹைட்ரைடுகள் நைட்ரஜன் உடன் வினை படுவதில்லை.



v) உயர் வெப்பநிலைகளில் இவை சிறந்த ஒடுக்க காரணிகளாகப் பயன்படுகின்றன.



2. சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகளின் பண்புகள்: சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகள் குறைந்த

உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலைகளைக் கொண்டுள்ளன. இவை ஆவியாக கூடியவை.

இவற்றினுடைய மூலக்கூறுகளில் சகப்பிணைப்பு உள்ளது என்பதை குறிப்பிடும் வகையில் இவை கடத்தாப் பொருள்களாக உள்ளன. இவை ஓரளவு அயனிப் பண்பையும் கொண்டுள்ளன. ஹைட்ரைடுகளில் சில பால ஹைட்ரஜன்களைக் கொண்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டு போரான் ஹைட்ரைடுகள். இவை போரேன்கள் என்றழைக்கப்படுகின்றன.

i) போரேன்கள் ஆவியாக கூடியவை. இதை செஞ்சூட்டில் சிதைந்து போராணையும் ஹைட்ரஜனையும் கொடுக்கின்றன.

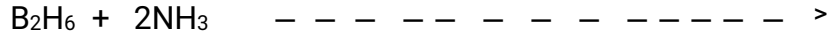
ii) நீரிய காரங்களால் போரேன்கள் சிதைக்கப்படுகின்றன.

iii) நீரினால் போரேன்கள் சிதைக்கப்பட்டு ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன.

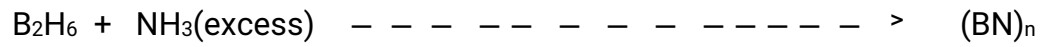
iv) ஆக்சிஜனால் போரேன்கள் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகின்றன. மேலும் இவை காற்றில் வெடிக்கின்றன.

v) அமோனியாவுடன் போரேன்கள் வினைபுரிந்து வெவ்வேறு விளைப்பொருள்களை கொடுக்கின்றன.

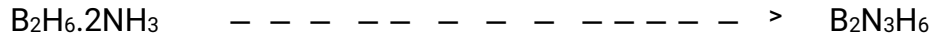
குறைந்த வெப்பநிலை



$\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$



உயர் வெப்பநிலை



vi) கட்டுப்படுத்தப்பட்ட நிபந்தனைகளில் ஹாலஜன்கள் போரேன்களுடன் வினைபுரிகின்றன.



vii) ஹேலஜன் அமிலங்களுடன் போரேன்கள் வினைபுரிந்து குளோரோ போரேன்களை

கொடுக்கின்றன.

3. உலோக ஹைட்ரைடுகளின் பண்புகள்: i) கடினத்தன்மை, உலோக பளபளப்பு மற்றும் மின்

கடத்துகை போன்ற உலோகப் பண்புகளை கொண்டுள்ளன.

ii) இந்த ஹைட்ரைடுகள் வலுவான ஒடுக்க காரணிகளாகும். ஹைட்ரஜன் அணு நிலையில் உள்ளது என்பதை இது சுட்டுகிறது.

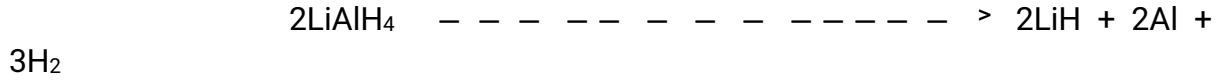
iii) உலோக ஹைட்ரைடுகளில் உள்ள ஹைட்ரஜனின் அளவு சரியான விதத்தில் அமைய கூடியதாகவும் இல்லை.

iv) உலோக ஹைட்ரைடுகள் உருவாகும்போது வெப்பம் உட்கவரப்படலாம் அல்லது வெளியிடப்படலாம்.

4. பலபடி ஹைட்ரைடுகளின் பண்புகள்:

இதற்கான சிறந்த எடுத்துக்காட்டு லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடாகும்.

i) இது ஒரு நிறமற்ற, காற்றில் நிலைத்திருக்கக்கூடிய திண்மம்.
ii) இதனை சூடு செய்தால் சிதைகிறது.



iii) இது நீரினால் சிதைக்கப்படுகிறது. வினை தீவிரமாக உள்ளது.



iv) இது ஈத்தரில் கரைகிறது. இக்கரைசல் ஒரு வலுவான ஒடுக்க காரணியாக செயல்படுகிறது. இது ஆல்டிஹைடுகளை ஆல்கஹால்களாக ஒடுக்குகிறது.



v) சிலிக்கன், டின், போரான், அலுமினியம் மற்றும் ஜெர்மேனியம் ஆகியவற்றின் ஹைட்ரைடுகளை தயாரிக்க இது பயன்படுகிறது.

பயன்கள்

1. நீர், ஹாலஜன் அமிலங்கள் போன்ற ஆவியாகும் அடிப்படையான ஹைட்ரைடுகளின் பயன்கள்நன்கு அறியப்பட்டுள்ளன.
2. கிளெய்சன் மற்றும் ஆல்டால் சுருக்க வினை ஆகியவற்றில் உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகள் பயன்படுகின்றன.
3. உப்பு போன்ற ஹைட்ரைடுகள் நீரினால் எளிதில் நீராற்பகுக்கப்பட்டு ஏராளமான அளவில்

ஹைட்ரஜனை கொடுக்கின்றன.

4. கரிமச் சேர்மங்களில் உள்ள மிகச்சிறிதளவு நீரைக்கூட கால்சியம் ஹைட்ரைடு கொண்டு நிர்ணயிக்க முடியும்.

5. எரிபொருளாக அல்லது எரிபொருளுடன் சேர்க்கும் பொருளாக போரான் ஹைட்ரைடு பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

6. உலோகவியலில் சில சகபிணைப்பு ஹைட்ரைடுகள் ஒடுக்க காரணிகளாக பயன்படுகின்றன.

7. பலபடியாக்கல் வினைகளில் டைபோரேன் ஒரு வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுகிறது. இது ஒரு ஒடுக்க காரணியாகவும் பற்றவைப்பு சுவாலைக்கும் பயன்படுகின்றது.

8. உலோக ஹைட்ரைடுகள் மிகச்சிறந்த ஒடுக்க காரணிகளாகும்.

9. வெற்றிட குழாய்கள், வினைவேக மாற்றியாக செயல்படும் உலோகங்கள் ஆகியவற்றை

பெருமளவில் தயாரிக்கவும் உலோகவியலில் ஒடுக்க காரணியாகவும் உலோக ஆக்சைடுகள் பயன்படுகின்றன.

10. சிலிக்கன் டின் மற்றும் ஏனைய முக்கிய ஹைட்ரைடுகளை தயாரிப்பதற்கு லித்தியம் அலுமினியம் நைட்ரேட்டு பயன்படுகிறது.

11. கரிம வேதியியலில் லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு ஒரு ஒடுக்க காரணியாக பயன்படுகிறது.

போரைடுகள்

உலோகங்கள் போன்று எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையை குறைவாக கொண்டுள்ள

தனிமங்கள் போரானுடன் சேர்ந்து கொடுக்கக்கூடிய ஈரின சேர்மங்களே போரைடுகளாகும்.

ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன் அல்லது கார்பன் ஆகியவற்றுடன் கொடுக்கக்கூடிய ஈரின சேர்மங்கள் போரைடுகள் என்று கருதப்படுவதில்லை.

வகைப்படுத்துதல்:

அறியப்பட்ட போரைடுகளில் பெரும்பாலானவை இடைநிலை தனிமங்களினுடையவை

ஆகும். அனேகமாக போரைடுகள் உலக பண்புகள் கொண்டுள்ளன, ஆகையால்

ஹைட்ரைடுகள் மற்றும் கார்பைடுகள் போன்று போரைடுகளை வகைப்படுத்த முடியாது.

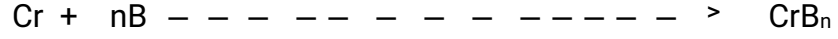
பெரும்பாலான போரைடுகள் இடைச்செருகல் பொருள்களாகும். இவற்றின் இயைபுகளின்

அடிப்படையில் இவற்றை **MB**, **MB₂**, **MB₄**, **MB₆**, **M₂B**, **M₃B₂** மற்றும் **M₃B₄** வகைகள் என்று

வகைப்படுத்தலாம்.
தயாரித்தல்

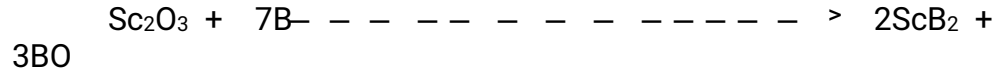
1. தனிமங்கள் நேரடியாக சேர்வதனால்

1150°C

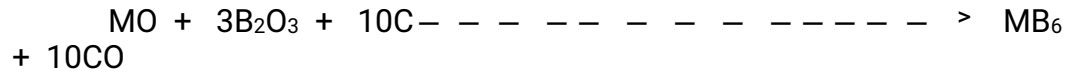


2. போரான் அல்லது போரான் டிரை ஆக்சைடு மற்றும் கார்பன் டை ஆக்சைடை ஒடுக்கிபெறலாம்.

1800°C

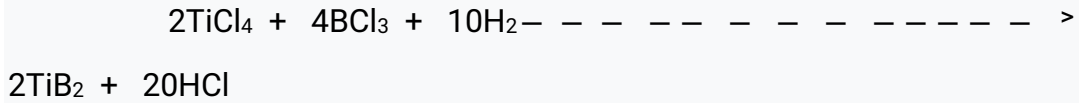


2000°C



3. ஹைட்ரஜன் கொண்டு சக ஒடுக்கம் செய்து ஹைட்ரஜன் சூழலில் போரான் ஹைலைடு மற்றும் ஆவியாகக் கூடிய உலோக ஹைலைடு ஆகியவற்றின் கலவை சூடு செய்யப்படுகிறது.

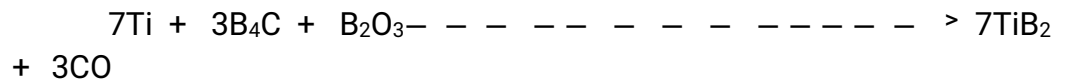
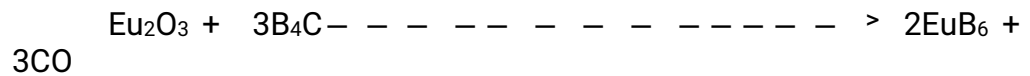
1300°C



4. போரான் கார்பைடு கொண்டு உலோக ஆக்சைடை ஒடுக்கம் செய்து: இது ஒரு தொழில்

முறையாகும்.

1600°C



பண்புகள்:

அனேக போரைடுகள் உலோக பண்புகள் கொண்டுள்ளன. உயர் உருகுநிலை, மிக அதிகமான

கடினத் தன்மையையும், உயர்ந்த மின்கடத்துதிறனையும் கொண்டுள்ளன. அனேக

டைபோரைடுகள் பாரா காந்தத் தன்மை கொண்டவை, ஆனால் சிர்கோனியம் போரைடுகள்

டையா தன்மை கொண்டது.

1. ஆக்ஸிஜனேற்ற காரணிகளுடன்: ஆக்ஸிஜனேற்ற காரணிகளுடன் உலோக

போரைடுகள் மந்தமாக செயல்படுகின்றன. மிக உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில் கூட காற்றில் பல போரைடுகள் நிலையாக உள்ளன. குளோரின், ப்ளோரின், நைட்ரிக் அமிலம் அல்லது

ஹைட்ரஜன் பெர்ராக்சைடு போன்ற வலி மிகு ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் போரைடுகளை சிதைக்கின்றன.

2. அமிலங்களுடன் : ஹைட்ரோக்ளோரிக் அமிலம், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் மற்றும் நீர்த்த சல்பியூரிக் அமிலம் போன்ற அமிலங்களால் போரைடுகள் தாக்கப்படுவதில்லை. ஆயினும் அடர் சல்பியூரிக் அமிலம் மற்றும் அடர் நைட்ரிக் அமிலம் ஆகியவை போரைடுகளை சிதைக்கின்றன.

3. காரங்களுடன்: அனேக போரைடுகள் காரங்களுடன் வினைப் புரிவதில்லை. மிகச்சில மட்டும் மெதுவாக வினை புரிகின்றன.

4. ஹாலஜன்கள் உடன் வினை: எல்லா வகை போரைடுகளுடனும் ப்ளோரின் வினை புரிகிறது மற்ற ஹாலஜன்கள் குறைந்த வேகத்துடன் வினைப்புரிகின்றன.

பயன்கள்:

1. வர்த்தக போரைடுகள் தீ தாங்கவல்ல தூள்களாகும்.

2. TiB_2 , ZrB_2 மற்றும் CrB_2 போன்ற இடைநிலை உலோக போரைடுகள் விசையாழிகளின் பிளேடுகள், ராக்கெட் முனைகள் அனல் அறை பூச்சுக்கள் போன்றவற்றிற்கு பயன்படுகின்றன.

3. மூசைகள், வெப்ப இணைத்தகடுகள், ஊதுலைக் குழாய்கள், உயர் வெப்பநிலை அணுக்கரு உலைகளில் பயன்படும் பொருட்கள் ஆகியவற்றை தயாரிக்க பயன்படுகின்றன.

4. எ.ஃகு தொழிற்சாலையில் பெர்ரோபோரான் பயன்படுகிறது.

5. போரைடுகள் மற்றும் போரான் கார்பைடுகள் ஆகியவை நியூட்ரான் கவசங்களாகப் பயன்படுகின்றன.

கார்பைடுகள்

கார்பனை விட அதிக நேர்மின் தன்மை கொண்டுள்ள தனிமங்களுடன் கார்பன் சேர்ந்து

கொடுக்கக்கூடிய ஈரின சேர்மங்களே கார்பைடுகளாகும்.

வகைப்படுத்துதல்

கார்பைடுகளில் உள்ள பிணைப்புகளின் அடிப்படையில் இவை பின்வரும் நான்கு வகைகளாக வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

1) அயனி அல்லது உப்பு போன்ற கார்பைடுகள்

2) சகப்பிணைப்பு கார்பைடுகள்

3) உலோக கார்பைடுகள் அல்லது இடைச்செருகல் கார்பைடுகள் மற்றும்

4) வரம்புநிலைக் கார்பைடுகள்

1) அயனி அல்லது உப்பு போன்ற கார்பைடுகள்: IA, IIA மற்றும் IIIA தொகுதிகளின் உலோகங்களினால் இவை உருவாகின்றன. அயனிகார்பைடுகள் பின்வருமாறு வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. I) அசிடிலைட்டுகள்- இவை நீராற்பகுப்பின் போது அசிட் லீனை கொடுக்கின்றன. II) மெத்னைடுகள் -இவை நீராற்பகுப்பின் போது மீத்தேனை கொடுக்கின்றன., iii) அல்லைலைடுகள்- இவை நீராற்பகுப்பின் போது அல்லைனை கொடுக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டு, முறையே Cac_2 , Be_2C , Mg_2C_3 .

2) சகப்பிணைப்பு கார்பைடுகள் போரான் கார்பைடு மற்றும் சிலிக்கன் கார்பைடு ஆகியவை சகப்பிணைப்பு கார்பைடுகள் ஆகும்.

3) இடைச்செருகல் கார்பைடுகள்: 1.3 \AA விட அல்லது கூடுதலான அணு ஆரங்களை கொண்ட இடைநிலை உலோகங்களால் இவை உருவாக்கப்படுகின்றன ஆர விகிதம் R_M / R_C 1:0.41 or 1:0.59 ஆக இருத்தல் வேண்டும். அவ்வாறு இருந்தால்தான் நெருங்கி பொதிந்து அமைக்கப்பட்ட உலோக கனசதுர அணிகோவையிலுள்ள இடைவெளிகளில் அணிகோவையை சிதைக்காமல் கார்பன் அணுக்கள் புக முடியும்.

இவ்வாறாக IVA, VA மற்றும் VIA தொகுதி இடைநிலை உலோகங்கள் இடைச்செருகல் கார்பைடுகளை தருகின்றன. இவை இரு வகைப்படும் i) MC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) மற்றும் ii) M_2C (V, Mo, W).

4. வரம்பு நிலை கார்பைடுகள்: Fe, Mn, Co, Ni மற்றும் Cr ஆகியவற்றின் அணு ஆரங்கள் 1.3 \AA -ஐ விட

குறைவு. இதற்குமாங்கனீசு ஒரு விதிவிலக்கு. எனவே உலோகத்தில் உள்ள எண்முகி துளைகள் சிறியவை. ஆக

உலோக அணிகோவையை சிதைக்காமல் இவற்றில் கார்பன் அணுக்களுக்கு இடம் அளிக்க இயலாது. எனவே

இவ்வகை கார்பைடுகளில் உலோக அணிகோவைகள் உருக்குலைவடைகின்றன. இவ்வாறாக இவ்வகைக்

கார்பைடுகள் அவற்றின் பண்புகளில் அயனிக் கார்பைடுகளுக்கும் இடைச்செருகல் கார்பைடுகளுக்கும்

இடைப்பட்ட நிலையில் உள்ளன. இவற்றின் R_M / R_C விகிதம் 0.60 to 0.61 வரை உள்ளதாக

காணப்பட்டுள்ளன. இதிலிருந்து இவை இடைச்செருகல் கார்பைடுகளுக்கு அருகாமையில் இடம்பெறுகின்றன.

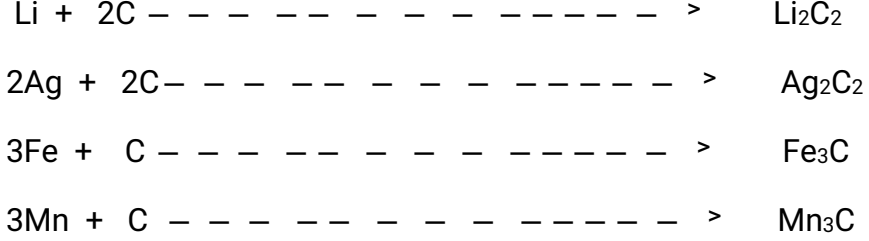
இவை நிலைத்தன்மை குறைவானவை. நீராற்பகுக்கப்பட்டின் ஹைட்ரோ கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜன்

ஆகியவை கொண்ட கலவையை வெளிவிடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டு. Fe_3C , Mn_3C .

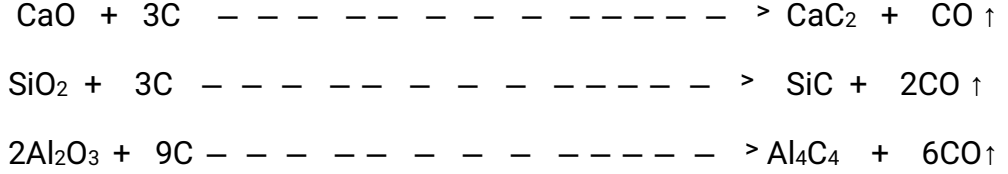
தயாரித்தல்

1. உலோகங்களில் இருந்து: சில உலோகங்கள் சூடு செய்யப்படும்போது கார்பன் உடன்

நேரடியாக சூடுகின்றன.

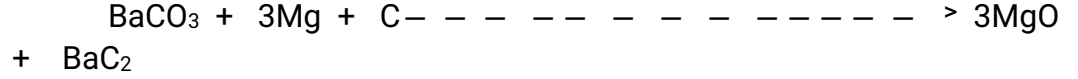


2. உலோக ஆக்சைடுகளிலிருந்து: உலோக ஆக்சைடுகள் கல்கரியுடன் சூடு செய்யப்படும்போது கார்பைடுகள் கிடைக்கின்றன.



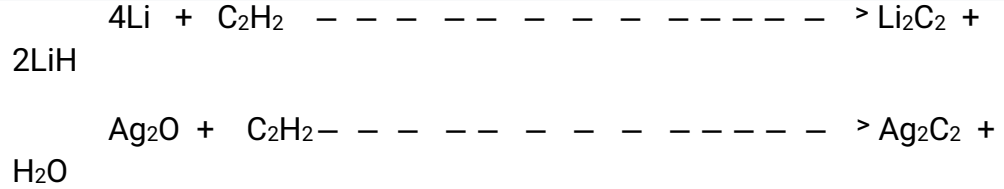
3. உலோக கார்பனைட் இலிருந்து: ஆக்சிஜனேற்றம் அடையக்கூடிய உலோகத்தின்

முன்னிலையில் கார்பனுடன் உலோக கார்பனைட் சூடு செய்யப்படுகிறது.



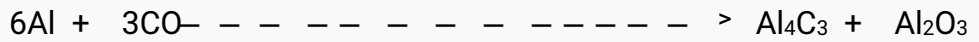
4. அசிட்டிலின் அல்லது எத்திலீனிலிருந்து: சூடு செய்யப்பட்ட உலோகம் அல்லது அதன்

ஆக்சைடன் மீது அசிட்டிலின் அல்லது எத்திலின் செலுத்தப்படும்போது உலோகத்தின் கார்பைடு கிடைக்கிறது.



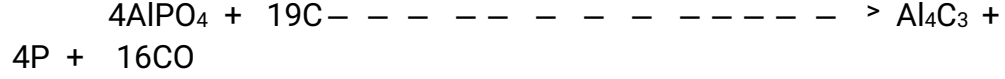
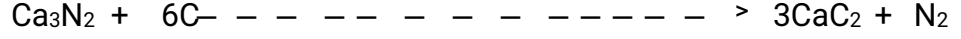
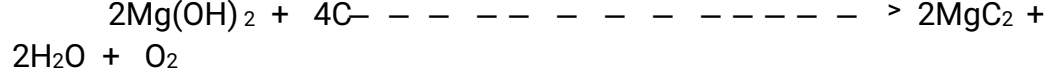
5. சூடு செய்யப்பட்ட உலோகங்களின் மீது கார்பன் மோனாக்சைடு செலுத்தப்பட்டு கார்பைடு

பெறப்படுகிறது.



6. கார்பனுடன் ஹைட்ராக்சைடுகள், நைட்ரேட்டுகள் மற்றும் பாஸ்பேட்டுகள் சூடு

செய்யப்பட்டு கார்பைடு பெறப்படுகிறது.



பண்புகள்

1. பொதுவாக உலோக கார்பைடுகள் தூய்மையான நிலையில் மிருதுவானவையாகவும் ஒளிப்புக் கூடியவையாகவும் இருக்கும். இவை திண்ம நிலையில் மின்விசை கடத்தா பொருள்களாகவும் உள்ளன. இவை நீர் அல்லது அமிலங்களால் எளிதில் சிதைக்கப்பட்டு அலிபாட்டிக் ஹைட்ரோகார்பன்களை கொடுக்கின்றன. இவை வலுவான ஒடுக்க கரணிகள்.
2. நாணய உலக கார்பைடாகிய காப்பர் அசிட்டலைடு கரும் பழுப்பு நிறமானது. இதனை 120°C க்கு சூடு செய்தால் இது வெடிக்கிறது. இதனை நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் அல்லது பொட்டாசியம் சயனைடு கரைசலில் கரைத்தால் இது அசிட்டலினை வெளிவிடுகிறது.
3. பெரிலியம் கார்பைடு மற்றும் அலுமினியம் கார்பைடு ஆகியவை நீராற்பகுக்கப்படும்போது மீத்தேனை தருகின்றது. Mg_2C_3 நீராற்பகுக்கப்படும்போது அசிட்டலின் தருகிறது.
4. சகப்பிணைப்பு கார்பைடுகளில் சிலிக்கன் கார்பைடு முக்கியமானது. இது மிக மிக கடினமானது. வேதி வினையில் மந்தமாக உள்ளது. 2000°C க்கு கீழ் சிதைவதில்லை. உயர் வெப்ப நிலைகளில் மட்டுமே இது வேதிவினை பொருள்களால் தாக்கப்படுகிறது. சிலிக்கான் கார்பைடு மஞ்சள், பச்சை அல்லது நீல நிறமாக உள்ளது. இது மிகுந்த பளபளப்பு தன்மை கொண்டது. இது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் தாக்கப்படுவதில்லை. காற்றில் உள்ள உருகிய NaOH-ஆல் இது ஆக்சிஜனேற்றப்படுகிறது.
5. இடைச்செருகல் கார்பைடுகள் உலோகத் தன்மை கொண்டவையாகவும் ஒளி ஊடுருவாதவையாகவும் உள்ளன. வெப்பம் தாங்கவல்ல கார்பைடுகள் மிக மிகக்கடினமானது. சில வைரத்தின் கடினத்தன்மை எட்டும் அளவிற்கு உள்ளன. இவை மிகுந்த மின்கடத்துதிறன் கொண்டுள்ளன. இவற்றில் பல வேதி வினைகளில் பங்கு பெறுவதே இல்லை. தீவிரமான நிபந்தனைகளில் கூட இவை வேதிவினை பொருள்களால் தாக்கப்படுவதில்லை. டங்ஸ்டன் கார்பைடு மற்றும் மாலிப்டினம் கார்பைடுகளைத் தவிர மற்ற எல்லா கார்பைடுகளும் அவை எந்த உலோகங்களில் இருந்து பெறப்பட்டனவோ அந்த உலோகங்களின்

உருகுநிலைகளைவிட உயர் வெப்ப நிலைகளில் உருகுகின்றன.

பயன்கள்

1. பொதுவாக, கார்பைடுகள் மிகவும் கடினமானவை. எனவே அவை திறன்மிக்க தேய்க்கும் பொருள்களாகவும், துளையிடும் மற்றும் வெட்டு கருவிகளாகவும் பயன்படுகின்றன.
2. சிலிக்கன் கார்பைடு ஒரு தேய்க்கும் பொருளாக பயன்படுகிறது. இது உலோகவியல் ஒரு ஆக்ஸிஜன் நீக்கியாகவும், மின் உலைகளில் ஒரு தடை பொருளாகவும் பயன்படுகிறது.
3. உலோகவியலில் கார்பைடுகள் ஒடுக்க காரணிகளாக செயல்படுகின்றன. மேலும் அவை மின் வெப்ப ஆய்வினும் பயன்படுகின்றன. உலைப்பூச்சாகவும் கார்பைடுகள் பயன்படுகின்றன.
5. உயர் வேக கருவிகள் தயாரிக்க டங்ஸ்டன் கார்பைடு பயன்படுகிறது.
6. வைரத்தை வெட்டுவதற்கும், மலைகளில் துளையிடவும், ஒளி விளக்குகளில் இழைகளாகவும், மின் உலைகளில் மின் முனைகளாகவும் பயன்படுகிறது.
7. மீத்தேனை தயாரிப்பதற்கு அலுமினியம் கார்பைடு பயன்படுகிறது.
8. அசிட்டிலீனை தயாரிப்பதற்கு கால்சியம் கார்பைடு பயன்படுகிறது.

நைட்ரைடுகள்

நேர்மின் தன்மை கொண்ட தனிமங்களுடன் அல்லது நைட்ரஜனை விட குறைந்த எதிர்மின் தன்மை கொண்ட தனிமங்களுடன் நைட்ரஜன் சேர்ந்து கொடுக்கக்கூடிய ஈரினச் சேர்மங்களே நைட்ரேட்டுகள் ஆகும்.

வகைப்படுத்துதல்

இவற்றை பின்வருமாறு வகைப்படுத்தலாம் 1. அயனி நைட்ரைடு 2. சகப்பிணைப்பு நைட்ரைடு மற்றும் 3. உலோக அல்லது இடைச்செருகல் நைட்ரைடு.

1. அயனி நைட்ரைடுகள்: எதிர் இணைதிறன் மூன்று கொண்ட நைட்ரஜனிலிருந்து இந்த நைட்ரைட்டுகள் பெறப்படுகின்றன. வழக்கமான இணைதிறன் வாய்ப்பாட்டின்படி குறிப்பிடப்படுகின்றன. காப்பர் (I) மற்றும் தொகுதி(II)உலோகங்கள் (மெர்குரி மற்றும் தோரியம் தவிர) ஆகியவை இவ்வகை நைட்ரைடுகளை கொடுக்கின்றன. இவை படிமங்கள் திண்மங்கள்.

2. சகப்பிணைப்பு நைட்ரைடுகள்: உலோகம் மற்றும் நைட்ரஜன் அணுக்கள் இடையே எலக்ட்ரான்கள் பங்கீடடைவதால் சகப்பிணைப்பு நைட்ரைடுகள் உருவாகின்றன. இவை

ஆவியாகக்கூடிய நைட்ரைடுகள். ஹைட்ரஜன், கார்பன், சிலிக்கன், பாஸ்பரஸ் போன்ற

தனிமங்கள் இவ்வகை நைட்ரைடுகளை கொடுக்கின்றன. போரான் மற்றும் அலுமினியம் போன்ற மூன்றாவது

தொகுதி தனிமங்களிலிருந்து பெறப்படும் நைட்ரைடுகள் ஆவியா காதவை. தாலியத்தை தவிர போரான்

தொகுதியில் உள்ள அனைத்து தனிமங்களும் MN என்ற வகை நைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன. எளிய

நைட்ரைடுகள் அனைத்தும் சகப்பிணைப்பு சேர்மங்கள்.

3. உலோக அல்லது இடைச்செருகல் நைட்ரைடுகள்: உலோக அமைப்புகளில் உள்ள

பொந்துகளில் நைட்ரஜன் அணுக்கள் இடம் பெறுவதனால் உண்டாகக் கூடிய உண்மையான

இடைச்செருகல் சேர்மங்களே இவை. அணிக்கோவையில் உள்ள எண்முகி துளைகளில்

ஹைட்ரஜன் அணுக்களை அனுமதிக்கும் அளவிற்கு இந்த நைட்ரைடுகளில் அணு ஆரம்

அதிகமாக உள்ளது. IIIA, IVA மற்றும் VA ஆகிய தொகுதி இடைநிலைத் தனிமங்கள் MN (M = Sc, Ce, La, Pr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) என்ற வகை நைட்ரைடுகளை கொடுக்கின்றன. Mo₂N, W₂N, Mn₄N மற்றும் Fe₄N

ஏனைய நைட்ரைடுகளை இவற்றை ஒத்த உலோகங்கள் கொடுக்கின்றன.

தயாரித்தல்

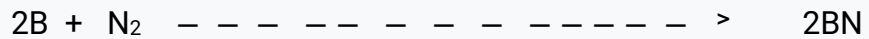
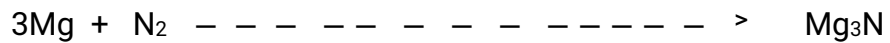
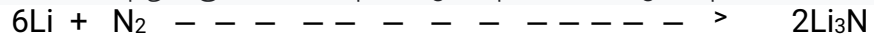
1. நேரடி சேர்க்கையினால்: உயர் வெப்ப நிலைகளில் பல உலோகங்களோடு நைட்ரஜன்

சேருகிறது. நைட்ரைடாக மாற்றப்பட வேண்டிய உலோகம் மின் முனைகளாக எடுத்துக்

கொள்ளப்படுகிறது. நைட்ரஜன் சூழலில் இம்மின் முனைகளுக்கிடையே மின்வில்

ஏற்படுத்தப்படுமானால் நைட்ரைடுகள் கிடைக்கின்றன. இம்முறையில் லித்தியம், கால்சியம், மெக்னீசியம்,

போரான், அலுமினியம், சிலிக்கன் மற்றும் குரோமியம் நைட்ரைடுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.



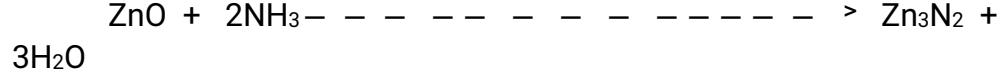
2. உலோகங்களை அல்லது உலோக ஆக்சைடுகளை அம்மோனியாவில் சூடு செய்து:

உலோகங்களை அல்லது உலோக ஆக்சைடுகள் உயர் வெப்ப நிலைகளில் அம்மோனியா

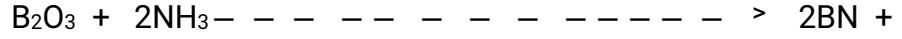
முன்னிலையில் சூடு செய்தால் உலோக ஆக்சைடுகள் கிடைக்கின்றன. காப்பர், ஜிங்க், போரான், அலுமினியம்,

கோபால்ட் மற்றும் நிக்கல் நைட்ரைடுகள் இம்முறையில் தயாரிக்கப்படுகின்றன.





3H₂O

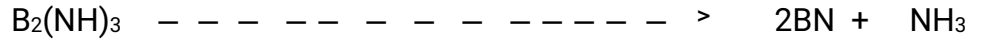
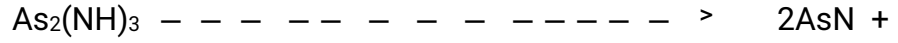


3. அமைடுகள் மற்றும் இமைடுகளில் இருந்து: சூடு செய்யும் போது அமைடுகள் மற்றும்

இமைடுகள் ஆகியவை சிதைந்து நைட்ரைடுகளைக் கொடுக்கின்றன.



NH₃

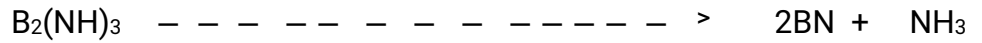
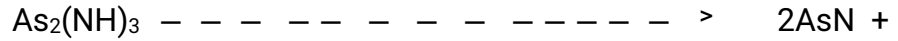


4. உலோக ஆக்சைடுகளிலிருந்து: சிர்கோனியம், அலுமினியம் மற்றும் போரான் போன்ற சில உலோகங்களின்

நைட்ரைடுகளை அவற்றின் ஆக்சைடு, கார்பன் மற்றும் நைட்ரஜன் உடன் சேர்த்து சூடு செய்து பெறலாம்.

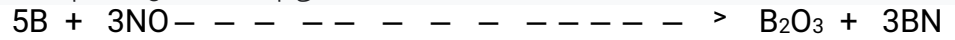


NH₃



5. தனிமங்களின் மீது நைட்ரிக் ஆக்சைடு வினைபடுவதனால்: நைட்ரிக் ஆக்சைடு முன்னிலையில் போராணை

சூடு செய்வதனால் போரான் நைட்ரைடு கிடைக்கிறது.



6. நைட்ரைடுகளிலிருந்து: சில உலோகங்களை நைட்ரஜன் முன்னிலையில் சூடு செய்தால் நைட்ரைடுகள்

கிடைக்கின்றன.



7. குளோரைடுகளிலிருந்து: ஐந்து மற்றும் ஆறாவது தொகுதிகளை முறையே இம்முறையில் தயாரிக்கலாம்.

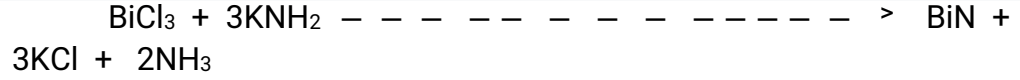
குளோரைடை அமோனியா உடன் கலந்து 800°C வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு குழாயின் வழியே கலவை

செலுத்தப்படுகிறது.



8. இரட்டை சிதைவு: சில உலோகங்களின் ஹைலைடுகள் மற்றும் அமைடுகளை கலந்தால்

இரட்டை சிதைவு ஏற்பட்டு ஈடான நைட்ரைடு கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

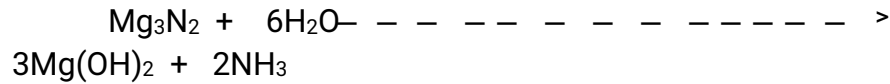
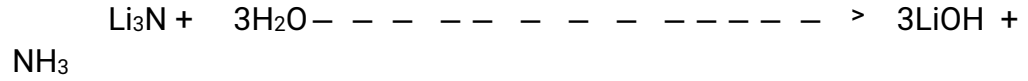
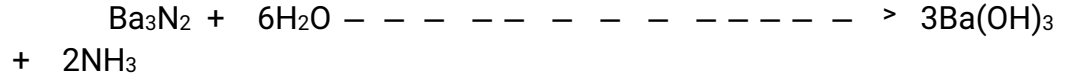
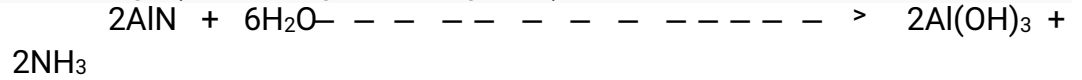
1. ஹைட்ரஜன் உடன் வினை: செஞ்சூட்டில் ஹைட்ரஜனால் நைட்ரைடுகள்

ஒடுக்கப்படுகின்றன.

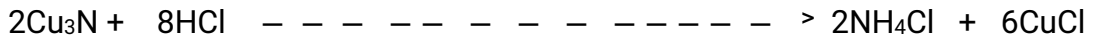
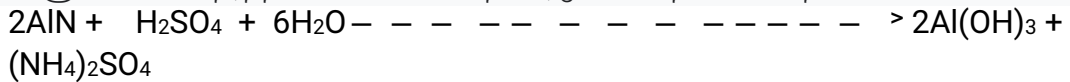


2. நீருடன் வினை: நைட்ரைடுகள் நீருடன் வினைபுரிந்து நீராற்பகுப்பு அடைந்து

அமோனியாவை வெளிவிட்டு ஹைட்ராக்சைடுகளை கொடுக்கின்றன.



3. அமிலங்களுடன் வினை: நீர்த்த அமிலங்களால் நைட்ரைடுகள் சிதைவடைகின்றன.



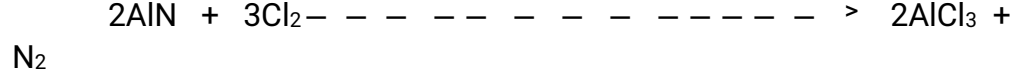
4. காரங்களுடன் வினை: உருகிய சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு மற்றும் பொட்டாசியம்

ஹைட்ராக்சைடு ஆகியவை நைட்ரைடுகளை சிதைத்து அமோனியாவை வெளிவிடுகின்றன.

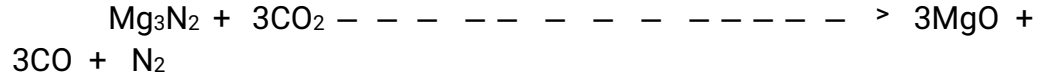
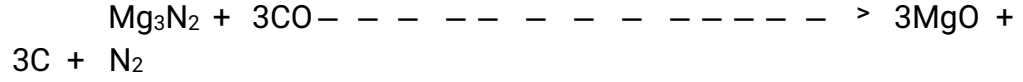
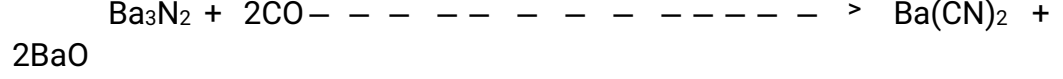


5. ஹாலஜன்கள் உடன் வினை: 700°C -இல் ஹாலஜன்கள் உடன் நைட்ரைடுகள் வினைபுரிந்து நைட்ரஜன்

வாயுவை கொடுக்கின்றன.



6. கார்பன் மோனாக்சைடு மற்றும் கார்பன் டை ஆக்சைடுடன் வினை: இவை நைட்ரைடுகளை சிதைகின்றன.



7. பதங்கமாதல்: ஆக்சைடுகள் போன்று இவைகளும் சிதையாமல் பதங்கமாகின்றன. பயன்கள்

1. அமோனியாவை பெருமளவில் தயாரிப்பதற்கு நைட்ரைடுகள் பயன்படுகின்றன.

2. போரான் நைட்ரைடு மசகுப்பண்பு கொண்டுள்ளது.

3. கடினத்தன்மையில் போரான் நைட்ரைடு வைரத்தை ஒத்துள்ளது. இது 3000°C -க்கு மேற்பட்ட உயர் வெப்ப நிலைகளைகூட தாங்க வல்லது. எனவே இது தொழிற்சாலை கருவிகள் தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

5.2 எடையறி பகுப்பாய்வு

தத்துவம்: எடையறி பகுப்பு என்பது ஒரு பகுப்பாய்வு உத்தி ஆகும். இதன் மூலம் தரப்பட்ட மாதிரிஒன்றில் ஒரு பொருள் எவ்வளவு இருக்கிறது என்பது அந்த மாதிரியில் இருந்து பெறப்பட்ட வீழ்படிவின் எடையை அளவிட்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு: தரப்பட்டதொரு கரைசலில் உள்ள குளோரைடின் அளவை நிர்ணயிக்க

அக்கரைசல் முழுவதிலுமுள்ள குளோரைடு முழுவதையும் வீழ்படிவாக்க போதுமான அளவு சில்வர் நைட்ரேட் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. வீழ்படிவு வடிகட்டப்பட்டு உலர்த்தப்பட்டுஎடை இடப்படுகிறது. சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவின் எடையிலிருந்து தரப்பட்ட கரைசல் முழுவதிலுமுள்ள குளோரைடின் அளவு கணக்கிடப்படுகிறது.

வீழ்ப்படிவாக்கும் காரணிக்கு உரித்தான பண்புகள்: நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டிய பொருள் ஒன்றினை கொண்ட கரைசல் ஒன்றனுக்கு அப்பொருளை வீழ்ப்படிவாக்க சேர்க்கப்படும் காரணிகள் வீழ்ப்படிவாக்கும் காரணி எனப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டு: பேரியம் குளோரைடு கரைசலில் உள்ள பேரியத்தை நிர்ணயிக்க பொட்டாசியம் குரோமேட்டு கரைசலை பயன்படுத்துகிறோம். இவ்வாறாக பொட்டாசியம் குரோமேட்டு கரைசல் என்பது வீழ்ப்படிவாக்கு காரணி அல்லது வீழ்ப்படிவாக்கி ஆகும்.

இலட்சிய வீழ்ப்படிவாக்க காரணி என்பது எந்த அயனியை அல்லது பொருளை நிர்ணயிக்க வேண்டுமோ அதனுடன் மட்டும், எடையிட்டு அளவிட தக்க வகையில், குறிப்பாக வீழ்ப்படிவு ஒன்றை தரவேண்டும். 1. இவ்வாறு பெறப்பட்ட வீழ்ப்படிவின் கரைதிறன் மிக குறைவாக இருக்க வேண்டும். அப்போதுதான் அது கரைந்து விடுவதால் ஏற்படும் இழப்பு தள்ள தக்கதாக இருக்கும்.

2. அவ்வீழ்ப்படி எளிதில் வடிகட்ட தக்கதாயும் அதனை கழுவி அதில் உள்ள மாசுக்களை நீக்க தக்கதாகும் இருக்கவேண்டும். 3. உலர்த்தப்படும் போதோ அல்லது தேவைப்படின் கொளுத்தப்படும் போதோ அவ்வீழ்ப்படிவு வினைப்படாததாகவும் இயைபு மாறாததாகவும் இருத்தல் வேண்டும்.

குறிப்பிட்ட செயலாற்றும் வீழ்ப்படிவாக்கிகள்: ஒரு கரைசலில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட அயனியை அல்லது பொருளை மட்டுமே எடையிட்டு அளவிட தக்க வகையில் முழுமையாக வீழ்ப்படிவாக்கவல்ல பொருள்கள் குறிப்பிட்ட செயலாற்றும் வீழ்ப்படிவாக்கிகள் எனப்படும்.

இத்தகைய வினைப்பொருள் கொள்கை அளவிலானது. உண்மையில் அத்தகைய பொருள் ஏதும் இல்லை. ஆனால் கிட்டத்தட்ட குறிப்பிட்ட செயலாற்றும் தன்மை கொண்டுள்ள சில பொருள்களை குறிப்பிடலாம்.

எடுத்துக்காட்டுகள்: 1. டை மீத்தைல் கிளைஆக்சைம் (DMG): கார கரைசலில் உள்ள நிக்கலையும் அமில கரைசலில் உள்ள பெல்லேடியத்தையும் நிர்ணயிக்க உதவும்.

2) ஆக்சைம் (8 hydroxyquinoline): சுமார் 24 நேர்மின் அயனிகள் ஆக்சைனுடன் வீழ்ப்படிவுகளை தருகின்றன. சுமார் 3 க்கு அருகாமையில் உள்ள கரைசலில் இருந்து அலுமினியத்தை நிர்ணயிக்க இது பயன்படுகிறது.

3) குப்ரான் (பென்சாயின்-ஆல்பா- ஆக்சைம்): டார்ட்டாரேட்டின் முன்னிலையிலுள்ள அமோனியா கலந்த நீர்த்த கரைசலில் உள்ள காப்பரை நிர்ணயிக்க இது பயன்படுத்தப்படுகிறது.

4) குப்பெரான்,

5)) சாலிசிலால்டிஹைடு ஆக்சைம்

6) நியாக்சைம்

7) எத்திலின் டை அமீன்

தேர்ந்து செயல்படும் வீழ்படிவாக்கிகள்: பல அயனிகளை கொண்ட கரைசல்களிலிருந்து சில அயனிகளை மட்டும் வீழ்படிவாக்கும் பொருள் தேர்ந்து செயல்படும் வீழ்படிவாக்கி

எனப்படுகிறது. பெரும்பான்மையான எடையறி பகுப்பு வீழ்படிவாக்கிகள் தேர்ந்து

செயல்படுபவையே ஆகும்.

வீழ்படிவாக்குவதற்கான நிபந்தனைகள்: 1. நிர்ணயிக்கப்பட வேண்டிய அயனி அல்லது பொருள் எடையிட்டு

அளக்க தக்க வகையில் வீழ்படிவாக்கப்பட வேண்டும். வீழ்படிவாக்கப்பட்ட பொருள் வடி நீர்மத்தில் மீதம்

இருக்கக்கூடாது. அதாவது அவ்வீழ்படிவின் கரைதிறன் மிக குறைவாக இருக்க வேண்டும்.

2. வீழ்ப்படிவு எளிதாக வடிகட்ட இயலும் வகையில் பெரியதாக இருக்க

வேண்டும்.

3. வீழ்ப்படிவு தூயதாக இருக்க வேண்டும். அது ஏனைய பொருள்களால் மாசுபட்டு

இருக்கக்கூடாது. அப்படி அதில் ஏதேனும் மாசுகள் இருப்பின், அவை கழுவும்போதோ,

உலர்த்தும் போதோ நீக்க இயலக் கூடியதாக இருக்க வேண்டும்.

4. வீழ்ப்படிவு மாறா இயைபுடையதாக இருக்க வேண்டும். அதாவது வடிகட்ட படும்போதோ, உலர்த்தும் போதோ

தேவைப்படி கொளுத்தப்படும் போதோ அது தன் இயைபினை மாற்றிக் கொள்ளாததாக இருக்க வேண்டும்.

வீழ்ப்படிவுகளின் வகைகள்: வீழ்ப்படிவுகள் இரு வகைப்படுகின்றன. அவை 1.கூழ்ம வடிவானவை 2. படிச

வடிவானவை.

1.கூழ்ம வடிவான வீழ்ப்படிவுகள்: சாதாரண வடிகட்டு ஊடகத்தின் மேல் தங்காமல் தனித்தனியாக கூழ்ம துகள்கள்

சிறியவையாக இருக்கும். மேலும் புவியீர்ப்பு விசையின் விளைப் பயனாக கரைசலில் இருந்து அவை கீழே

படிவதை அவற்றின் பிரௌனியன் இயக்கம் தடுத்துவிடுகிறது. ஆயினும் பெரும்பான்மையான கூழ்மங்களில்

உள்ள, தனித்தனி துகள்களை, வடிகட்ட தக்க கரைசலில் இருந்து விரைவாக கீழே படிய கூடிய பொருண்மையாக

திரிய செய்யலாம்.

2.படிச வடிவான வீழ்ப்படிவுகள்: திரிதல் அடைந்த கூழ்மங்களை விட எளிதாக படிவ வடிவ வீழ்ப்படிவுகள்

கையாளப்படுகின்றன. தனித்தனியாக படிச துகள்களின் உருவளவுகளில் ஓரளவுக்கு மாற்றங்கள் ஏற்படுத்த

இயலும்.

வீழ்ப்படிவு மாசுபடும் முறைகள்: 1. வீழ்ப்படிவின் புறப்பரப்பில் எதிர்மின் மற்றும் நேர்மின்

சுமையுள்ள மையங்கள் இருக்கும். தாய் நீர்மத்தில் உள்ள நேர் மற்றும் எதிர்மின் அயனிகள் இந்த மையங்களில் மேல் முறையே பரப்புகவரப்படுகின்றன

.2. வீழ்ப்படிவாதலின் போது படிசும ஒன்று உருவாகும் வேளையில் வளரும் அணிக்கோவையில் சில மாசுகள் உள்ளிழுக்கப்படக்கூடும்.

இணை வீழ்ப்படிதல்: வரையறை: ஒரு வீழ்ப்படிவு உருவாகும்போது கரைசலில் உள்ள ஏனைய இயல்பாக கரையும் கூறுகளும் படிவது இணைவீழ்ப்படிதல் ஆகும்.

எடுத்துக்காட்டுடனான விளக்கம்: பேரியம் அயனிகளை பேரியம் சல்பேட்டாக வீழ்ப்படிவாக்கி நிர்ணயிக்கும் போது நைட்ரேட் மற்றும் பேரியம் குளோரைடு போன்ற ஏனைய பேரியம் உப்புகள் பேரியம் சல்ஃபேட் வீழ்ப்படிவின் மீது உட்கவரப்படுகின்றன. பேரியம் குளோரைடு மற்றும் பேரியம் நைட்ரேட் ஆகியவை நீரில் கரையக் கூடியவை என்பது நமக்கு தெரியும். இருப்பினும் பேரியம் சல்ஃபேட் வீழ்ப்படிவாக்கப்படும்போது கரையும் இச்சேர்மங்கள் பேரியம் சல்பேட்டு துகள்களின் மீது உட்கவரப்படும் பேரியம் சல்ஃபேட் வீழ்ப்படிவுடன் கீழே இழுத்து செல்லப்படுகின்றன. இத்தகைய செயல் முறையை இணைவீழ்ப்படிதல் எனப்படுகிறது.

தாமத வீழ்ப்படிதல்: வரையறை: நிர்ணயிக்க பட உள்ள பொருள் வீழ்ப்படிவான சிறிது நேரத்திற்கு பின் மாசு ஒன்று அதன் மிகப்பெரிட்ட கரைசலில் இருந்து வீழ்ப்படிவாகும் செயல்முறை தாமத வீழ்ப்படிதலாகும்.

விளக்கம்: கால்சியத்தை அதன் ஆக்சலேட்டாக நிர்ணயிக்கும் போது கரைசலில்

ஏதேனும் மக்னீசியம் இருக்குமாயின் அது கால்சியம் ஆக்சலேட்டின் மீது மெதுவாக படியத்

துவங்கும். இதேபோல் காப்பர் அல்லது மெர்குரி அதன் சல்ஃபேட்டாக நிர்ணயிக்கப்படும்போது கரைசலில்

ஏதேனும் சிங்க் இருக்குமாயின் அது காப்பர் சல்ஃபைடு அல்லது மெர்குரி சல்பைடு மீது மெதுவாக படியும்

வீழ்ப்படிவு அதன் மூலம் கரைசலுடன் விட்டு வைக்கப்படுமாயின் இந்த தாமத வீழ்ப்படிதல் அதிகமாக நிகழ்கிறது.

ஒருப்படித்தான கரைசலில் இருந்து வீழ்ப்படிவாக்கல்: வரையறை: வினைப்படும் கரைசலிலேயே வீழ்ப்படிவாக்கி

மெதுவாகவும், வேதி வினையின் மூலமாகவும் உருவாக்கப்படும் செயல் முறையே ஆகும்.

வீழ்ப்படிவு உருப்பெருக்கம்: எந்த கரைசலில் இருந்து உருவானதோ அதனுடன் தொடர்பு உள்ள வகையில்

வீழ்ப்படிவை பல மணி நேரம் அறை வெப்பநிலையில் அல்லது நமக்கு விருப்பமான உயர் வெப்ப நிலையில்

வைத்திருக்கும் செயல்முறை உருப்பெருக்கம் செய்தல் எனப்படும்.

