

8 - d தொகுதி மற்றும் 'f' - தொகுதி தனிமங்கள்

நோக்கம் :

- i) தனிம வரிசை அட்டவணையில் 'd' மற்றும் 'f' தொகுதி தனிமங்களின் இடம்பற்றி அறிதல்
- ii) இடைநிலை மற்றும் உள் இடைநிலைத் தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பை அறிதல்
- iii) வேறுபட்ட ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் நிலைப்புத்தன்மைகளின் ஒப்பீடு (மின்னழுத்த மதிப்பின் அடிப்படையில்)
- iv) $K_2 Cr_2 O_7$ மற்றும் $KMnO_4$ போன்ற சேர்மங்களின் தயாரிப்பு, பொதுப்பண்புகள், அமைப்புகள் மற்றும் பயன்களை அறிதல்
- v) d மற்றும் 'f' தொகுதி தனிமங்களின் பொதுப்பண்புகள் - வரிசை மற்றும் தொகுதியில் மாற்றம்
- iv) f தொகுதி தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு, ஆக்சிஜனேற்ற நிலை - வேதிப்பண்புகள் அடிப்படையில் லாந்தனைடுகள் மற்றும் ஆக்டினைடுகளை ஒப்பிடுதல்.

The image shows a periodic table of elements. The d-block elements (transition metals) are highlighted in yellow, and the f-block elements (lanthanides and actinides) are highlighted in green. The f-block is shown below the main table, with the Lanthanide series (La to Yb) and Actinide series (Ac to No).

- * மனித நாகரிக வளர்ச்சியில் இரும்பு, காப்பர், கோல்ட் ஆகிய இடைநிலைத் தனிமங்கள் முக்கிய பங்கு வகிக்கின்றன.
- * Th, Pa, U - அணு ஆற்றலின் மூலப்பொருளாக பயன்படுகின்றன.
- * தனிம வரிசை அட்டவணையில் நான்கு வரிசைகளிலும் 3-12 தொகுதிகளில் d ஆர்பிட்டால்கள் அடுத்தடுத்து நிரப்பப்பட்டுள்ளன.
- * f தொகுதி தனிமங்கள் பின்வரும் இரண்டு வரிசைகளில் 4f மற்றும் 5f ஆர்பிட்டால்கள் அடுத்தடுத்து நிரப்பப்படுகின்றன.
- * III -வது தொகுதியில் இடைநிலைத் தனிமங்களுக்கு முன்பாக அமைந்துள்ள f -தொகுதி தனிமங்களை தனியாக தனிமவரிசை அட்டவணையில் காட்டப்பட்டுள்ளன.
- * 4f மற்றும் 5f தொகுதி தனிமங்கள் லாந்தனைடு மற்றும் ஆக்டினைடு வரிசை எனப்படுகின்றன.

d -தொகுதி தனிமங்களை வகைப்படுத்துதல்:

- i) 3d வரிசை (21 SC முதல் 30 Zn வரை)
 - ii) 4d வரிசை (39 Y முதல் 48 Cd வரை)
 - iii) 5d வரிசை (57 La - 80 Hg, Ce - Lu தவிர)
 - iv) 6d வரிசை (89 Ac-104 Rf முதல் 112 வரை) (**அல்லது**) முற்றுபெறாத வரிசை
- * இடைநிலைத் தனிமங்கள் பகுதி அளவே நிரப்பப்பட்ட d ஆர்பிட்டால்களை தனிம நிலையிலோ (அ) அயனி நிலையிலோ பெற்றுள்ளன.
 - * தொகுதி 12-ல் உள்ள ஜிங்க், கேடமியம், மெர்க்குரி முழுவதும் நிரப்பப்பட்ட (d^{10}) d, ஆர்பிட்டாலை இயல்புநிலையில் மற்றும் அதிர்வுற்ற நிலையில் பெற்றிருப்பதால் இடைநிலைத் தனிமங்களில் சேர்க்கப்படக்கூடாது. இருப்பினும் இடைநிலை உலோகங்களின் பண்புகளுடன் அதிக அளவில் ஒத்துள்ளது.

- * இடைநிலைத் தனிமங்கள் மற்றும் அவற்றின் சேர்மங்கள் பகுதி அளவு நிரப்பப்பட்ட d மற்றும் f ஆர்பிட்டால்கள் பெற்றிருப்பதால் முதன்மைத் தொகுதி தனிமங்களிலிருந்து வேறுபட்டுள்ளன.
- * முதன்மைத் தொகுதி தனிமங்களுக்கு பொருந்தக்கூடிய இணைதிறன் பிணைப்பு கொள்கை இடைநிலைத்தனிமங்களுக்கும் பொருந்தும்.
- * விலை மதிப்புள்ள சில்வர், கோல்ட், பிளாட்டினம் மற்றும் தொழில்-துறையில் முக்கியத்துவம் வாய்ந்த உலோகங்களான Fe, Cu, Ti ஆகியவை இடைநிலைத்தனிமங்கள் ஆகும்.

இடைநிலைத்தனிமங்கள் (d - தொகுதி)

தனிம வரிசை அட்டவணையில் இடம் :

- * தனிம வரிசை அட்டவணையில் d தொகுதி தனிமங்கள் s மற்றும் p -தொகுதி தனிமங்களின் இடையில் உள்ள பெரிய பகுதியில் இடம் பெற்றுள்ளது.
- * d ஆர்பிட்டால் உள்ள இணைதிறன் கூட்டிற்கு முன் உள்ள கூட்டிற்கு, கடைசி எலக்ட்ரான் ஆர்பிட்டாலில் நிரப்பப்படுவதை பொறுத்து மூன்று வரிசைகளாக பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. அதாவது 3d, 4d மற்றும் 5d நான்காம் வரிசை 6d இன்னும் முற்றுப்பெறாத வரிசை

d தொகுதி தனிமங்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு :

- * பொதுவான எலக்ட்ரான் அமைப்பு $(n-1) d^{1-10} ns^{1-2} (n-1)d$ ஆர்பிட்டாலில் 1-10 எலக்ட்ரான்களும் வெளிக்கூட்டிலுள்ள ns ஆர்பிட்டாலில் 1-2 எலக்ட்ரான்களும் இருக்கும்.
- * $(n-1)d$ மற்றும் ns ஆர்பிட்டாலுக்கும் உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு மிகக்குறைவு.
- * பாதி அல்லது முழுவதும் நிரம்பிய ஆர்பிட்டால் இருந்தால் அதிக நிலைப்புத்தன்மை உடையது.
- * இதற்கு எடுத்துக்காட்டாக 3d -வரிசையில் உள்ள Cr மற்றும் Cu -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு $3d^4 4s^2$ க்கு பதிலாக $3d^5 4s^1$. 3d மற்றும் 4s ஆர்பிட்டாலுக்கு இடையேயான ஆற்றல் வேறுபாடு மிகக்குறைவு (3d -க்குள் நுழைவதை தடுக்கும் ஆற்றலை விட)
- * அதே போல் Cu -ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு $3d^{10} 2s^1$. ($3d^9 4s^2$ இல்லை)
- * Zn, Cd, Hg -ன் பொதுவான எலக்ட்ரான் அமைப்பு $(n-1)d^{10} ns^2$
- * இயல்புநிலை மற்றும் பொதுவான ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளில் இவற்றின் ஆர்பிட்டால்கள் முழுவதும் நிரம்பி உள்ளன. எனவே இவை இடைநிலை தனிமங்கள் இல்லை.
- * இடைநிலைத்தனிமங்களின் d - ஆர்பிட்டால்கள் அணுவின் வெளிப்புறம் நோக்கி அமைந்துள்ளன. (மற்ற S மற்றும் P ஐ விட). எனவே இவை சுற்றுப்புறத்தால் தூண்டப்பட்டு அவற்றை சுற்றியுள்ள அணுவை (அ) மூலக்கூறை பாதிக்கின்றன.

- * d^n எலக்ட்ரான் அமைப்பை ($n = 1 - 9$) பெற்றுள்ள அயனிகள் ஒரே மாதிரியான காந்த மற்றும் எலக்ட்ரான் பண்பை பெற்றுள்ளன.
- * பாதி நிரம்பிய d ஆர்பிட்டால்களை உடைய தனிமங்கள் வேறுபட்ட ஆக்சிஜனேற்ற நிலை, நிறமுள்ள அயனி உருவாதல் மற்றும் பல்வகை ஈனிகளுடன் அணைவுச்சேர்மங்கள் உருவாதல் போன்ற பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன.
- * இடைநிலைத்தனிமங்களும் அவற்றின் சேர்மங்களும் வினையூக்கி பண்புகள் மற்றும் பாராகாந்தப் பண்புகளையும் பெற்றுள்ளன.
- * முதன்மைத் தொகுதி தனிமங்களுக்கு மாறாக இடைநிலை தனிமங்களின் பண்புகள் அதிக கிடைமட்ட ஒற்றுமைகளுடன் காணப்படுகின்றன.
- * சில தொகுதி ஒற்றுமைகளும் உள்ளன.

பொதுப்பண்புகள் வரிசை மற்றும் தொகுதி ஒற்றுமைகள்.

- எ.கா. 8.1** எதன் அடிப்படையில் ஸ்கேன்டியம் ($Z = 21$) இடைநிலைத்தனிமம் ஆனால் ஜிங்க் ($Z = 30$) இடைநிலைத்தனிமம் இல்லை.
இயல்புநிலையில் ஸ்கேன்டியம் பகுதியளவே நிரம்பிய $3d$ ஆர்பிட்டால்கள் பெற்றிருப்பதால் இடைநிலைத்தனிமங்கள் இயல்புநிலையில் ஜிங்க் முழுவதும் நிரம்பிய d ஆர்பிட்டாலை ($3d^{10}$) ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் பெற்றிருப்பதால் இது இடைநிலைத் தனிமம் இல்லை.

8.3.1 இயற்பியல் பண்புகள் :

- அனைத்து இடைநிலை தனிமங்களும் வழக்கமான உலோக பண்புகளை - அதிக இழுவிசை வலிமை, நீளம் தன்மை, வளையக்கூடியது, அதிக வெப்ப மற்றும் மின்கடத்தும் திறன் மற்றும் பளபளப்பு தன்மையுடையது.
* Zn, Cd, Hg மற்றும் Mn தவிர மற்றவை உலோக அமைப்பினை (சாதாரண) இயல்பு வெப்பநிலைகளில் பெற்றுள்ளன.

இடைநிலை உலோகங்கள் (Zn, Cd, Hg தவிர) மிக கடினமானது, குறைந்த ஆவியாதல் தன்மை உடையது. உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை அதிகம்.

$3d, 4d, 5d$ இடைநிலை உலோகங்களின் உருகுநிலையைக் காட்டுகிறது.

- * அணுக்களுக்கு இடைப்பட்ட உலோக பிணைப்புகளில் $(n-1)d$ மற்றும் ns அதிகபட்ச எலக்ட்ரான்களின் ஈடுபட்டால் அதிக உருகுநிலையைப் பெற்றுள்ளன.
- * Mn மற்றும் Ti ன் மாறுபட்ட மதிப்புகளை, தவிர மற்ற எல்லா வரிசையிலும் உருகுநிலை d^5 -ல் அதிகபட்சமாக உயருகிறது.
- * உருகுநிலை அணு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க குறைகிறது.
- * இவை அதிக பிரிகையடைதல் எந்தால்பியை பெற்றுள்ளன.
- * ஒவ்வொரு வரிசையின் நடுப்பகுதியில் அதிகபட்ச உருகுநிலை இப்புது ஒரு தனித்த எலக்ட்ரானின் அணுக்களுக்கு இடைப்பட்ட வலிமையான விசையே காரணம்
- * இணைதிறன் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க, பிணைப்பு வலிமையானதாக இருக்கும்.
- * பிரிகையடைதல் எந்தால்பி உலோகத்தின் திட்டமின்னழுத்தம் நிர்ணயிப்பதில் மிக முக்கிய காரணி
- * மிக அதிக பிரிகையடைதல் எந்தால்பி உடைய உலோகங்கள் (மிக அதிக கொதிநிலை) வினைகளில் மந்தத்தன்மை பெற்றிருக்கும்.

**முதல் வரிசை இடைநிலைத்தனிமங்களின் முதல் மூன்று
அயனியாக்கும் எந்தால்பி மதிப்புகள்**

- * முதன்மைத் தொகுதி தனிமங்களைப்போல் இவற்றின் அடுத்தடுத்த எந்தால்பி மதிப்புகள் உடனடியாக (Steeply) அதிகரிப்பதில்லை.
- * முதல் அயனியாக்கும் எந்தால்பியைவிட இரண்டாம் மற்றும் மூன்றாம் அயனியாக்கும் எந்தால்பி அடுத்தடுத்த தனிமங்களுக்கு அதிகம்.
3d வரிசையில் முதல் அயனியாக்கும் எந்தால்பி ஒரே மாதிரியாக அதிகரிப்பதில்லை. 4s மற்றும் 3d ஆர்பிட்டாலிக் வேதிப்பண்புகளில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்துவதில்லை.
- * dn எலக்ட்ரான் அமைப்பை பெற்றுள்ள M^+ அயனிகள் 4s எலக்ட்ரானைப் பெற்றிருப்பதில்லை. அயனியாக்கம் நடைபெறும்பொழுது எலக்ட்ரான் அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தினால் கிடைக்கும் ஆற்றல் S எலக்ட்ரானை d ஆர்பிட்டாலுக்கு மாற்ற உதவுகிறது.
- * பொதுவாக நிகர அணுக்கரு மின்சுமை அதிகரிப்பதால் எதிர்பார்த்த அயனியாக்கும் எந்தால்பி மதிப்பு அதிகரிக்கிறது.
- * எ.கா. * Cr -ன் அயனியாக்கும் எந்தால்பி மதிப்பு குறைவு.
காரணம் : d எலக்ட்ரான் அமைப்பில் மாற்றம் இல்லை.
$$M \longrightarrow M^+ \\ 3d^5 4s^1 \quad 3d^5$$
- * Zn -ன் அயனியாக்கும் எந்தால்பி மதிப்பு அதிகம்.
காரணம் : அயனியாக்கம் நடைபெறும்போது 4s ஆர்பிட்டாலில் இருந்த எலக்ட்ரான் நீக்கப்படுகிறது. இதன் மிகக்குறைந்த பொதுவான ஆக்சிஜனேற்ற நிலை +2.
- * வாயுநிலையில் M^{2+} அயனி உருவாவதற்கு தேவையான ஆற்றல் முதல் மற்றும் இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றலின் கூடுதலுக்குச் சமம்.
- * இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் அதிக மதிப்பைப் பெற்றிருப்பதற்கு காரணம் (எ.கா) Cr மற்றும் Cu -ன் M^+ அயனியின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (d^5 மற்றும் d^{10}) பாதிக்கப்படும்.
காரணம் : ஆற்றல் மாற்ற இழப்பு.
- * Zn -ன் இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் < Cu -ன் இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் ஏனெனில், எலக்ட்ரான் நீக்கத்தினால் Zn - Cd^{10} அமைப்பை பெறுகிறது.
- * மூன்றாம் அயனியாக்கும் எந்தால்பி மாற்றம் வரிசையில் சீராக அதிகரிக்கிறது. ஏனெனில் 4s ஆர்பிட்டால் எலக்ட்ரான் நீக்கத்தை தொடர்ந்து d^5 (Mn^{2+}) மற்றும் d^{10} (Zn^{2+} - அயனிகள்) நீக்கம் நடைபெறுகிறது. அதனால் மூன்றாம் அயனியாக்கும் எந்தால்பி சீராக அதிகரிக்கிறது.
- * மூன்றாம் அயனியாக்கும் எந்தால்பி Cu, Ni, 2n ஆகியவற்றிற்கு மிக அதிகம். M^{2+} ஆக்சிஜனேற்ற நிலையை விட அதிகமான நிலைக்குச் செல்வது கடினம் காரணம் ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளின் ஒப்புநிலைப்புத் தன்மை.

ஆக்சிஜனேற்ற நிலை :

- இடைநிலைத் தனிமங்கள் வேறுபட்ட ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளை பெற்றுள்ளது.
- * அட்டவணை 8.3 முதல் வரிசை இடைநிலைத்தனிமங்களின் பொதுவான ஆக்சிஜனேற்ற நிலையைக்காட்டுகிறது.
- * அதிக ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளை பெற்றிருக்கும் தனிமம் வரிசையினை நடுவில் இடம் பெற்றிருக்கிறது.
எ.கா. Mn -ன் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை +2 முதல் +7 வரை
- * குறைந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளை பெற்றிருக்கும் தனிமங்களின் வரிசையின் ஆரம்பம் மற்றும் முடிவில் உள்ளன. ஏனெனில் மிகக்குறைந்த எண்ணிக்கையிலான எலக்ட்ரான் இழப்பு (அ) பகிர்தல் (Sc, Ti) (அல்லது) அதிகமான d -எலக்ட்ரான்கள் இணைதிறன் கூட்டில் உள்ளது [Cu, Zn]
- * Sc^{2+} அயனி இல்லை

- * நிலைப்புத்தன்மை
 $Ti^{4+} > Ti^{3+}, Ti^{2+}$
 வரிசையின் மறுபுறத்தில் Zn^{2+} ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் மட்டுமே உள்ளது. (d - எலக்ட்ரான் ஈடுபடவில்லை)
- * அதிகபட்ச ஆக்சிஜனேற்ற நிலையின் நிலைப்புத்தன்மை மாங்கனீசு வரை s மற்றும் d ஆர்பிட்டாலிலிருந்து நீக்கப்படும் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தது.
 ($Ti^{IV}O_2, V^V O_2, Cr^{VI}O_4^{2-}, Mn^{VII}O_4^{-}$)
- * Mn -க்கு பிறகு அதிக ஆக்சிஜனேற்ற நிலையின் நிலைப்புத்தன்மை குறைகிறது.
 எனவே $Fe^{2+}, 3+, CO^{2+}, 3+, Ni^{2+}, Cu^{+1}, +2, Ni^{2+}$ நிலைகளில் உள்ளன.
- * d -ஆர்பிட்டாலில் எலக்ட்ரான்கள் நிரப்பப்படுவதை பொறுத்து ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகள் மதிப்பு ஒன்று வேறுபடுகிறது. எனவே இடைநிலைத்தனிமங்கள் வேறுபட்ட ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் காணப்படுகின்றன.
- * ($V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}$) ஆனால் இடைநிலைத்தனிமத்தை தவிர, மற்றவை அதன் ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளில் இரண்டு மதிப்புகள் வேறுபடுகிறது. (differ by unit of two)
- * இந்த பண்பு தொகுதி IV முதல் XII வரை காணப்படுகிறது.
- * மந்த இணை விளைவினால் P. தொகுதி கனமான தனிமங்களில் குறைந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகள் காணப்படுகிறது. ஆனால் d தொகுதியில் இதற்கு எதிர்மாறாக உள்ளது.
 (எ.கா) தொகுதி VI - ல் Ni^{6+}, W^{6+} மற்றும் Cr^{6+} விட நிலைப்புத்தன்மை அதிகம்.
- * Cr^{6+} அமில முன்னிலையில் சிறந்த ஆக்சிஜனேற்ற காரணி. ஆனால் MoO_3 மற்றும் WO_3 ஆக்சிஜனேற்ற காரணி இல்லை.
- * குறைந்த ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளில் அணைவுச் சேர்மங்களின் ஈனிகள் σ பிணைப்புடன் π -எலக்ட்ரானையும் ஏற்கும் பண்புடையது.
 (எ.கா.) $Ni(CO)_4$ மற்றும் $Fe(CO)_5$ மற்றும் இரும்பின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலை பூஜ்ஜியம்.
- * இடைநிலைத் தனிமங்களில் வேறுபட்ட ஆக்சிஜனேற்ற நிலையை பெற்றிருக்காத தனிமம் எது?
 ஸ்கேண்டியம் (Sc) [Z = 21]
 வெப்ப வேதி அளவீடுகள் - M^{2+}/M மற்றும் திட்ட மின்னழுத்தம்
- * Cu -ன் திட்ட மின்னழுத்த மதிப்பு நேர்குறியுடையது.
 காரணம் : அமிலங்களில் இருந்து H_2 வெளிவிடும் திறன் குறைவு.
- * ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்யும் அமிலங்கள் (HNO_3 , மற்றும் சூடான அடர் H_2SO_4) காப்பருடன் வினைபுரிந்து ஒடுக்கம் அடையும்.
- * $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq)$ மாற்ற தேவைப்படும் அதிக ஆற்றல் நீரேற்று வெப்பத்தால் சமன்செய்யப்படுவது இல்லை.
- * வரிசையில் திட்ட மின்னழுத்தம் குறைந்த எதிர்குறி மதிப்பை நோக்கிச் செல்கிறது. இது முதல் மற்றும் இரண்டாம் அயனியாக்கும் எந்தால்பி மதிப்புகளின் கூடுதல் அதிகரிப்பதை குறிக்கிறது.
- * Mn, Ni மற்றும் Zn -ன் திட்டமின்னழுத்தம் எதிர்பார்த்ததைவிட அதிக எதிர்குறி மதிப்பைப் பெற்றுள்ளது.