

### इकाई की रूपरेखा

- 11.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 11.2 उत्कृष्ट गैसों की खोज  
आवर्त सारणी में उत्कृष्ट गैसों की स्थिति
- 11.3 उत्कृष्ट गैसों की प्राप्ति, विलगन और उनके प्रयोग
- 11.4 सामान्य अभिलक्षण
- 11.5 उत्कृष्ट गैसों के यौगिक  
जीनों के यौगिक  
उत्कृष्ट गैसों के क्लैथ्रेट यौगिक  
जीनों यौगिकों की संरचना तथा उनमें आबंधन  
उत्कृष्ट गैस यौगिकों की संरचना तथा संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत
- 11.6 सारांश
- 11.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 11.8 उत्तर

### 11.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपने अत्यन्त अभिक्रियाशील तत्व समूह अर्थात् हैलोजनों के रसायन के बारे में पढ़ा है। इस इकाई में ऐसे तत्व समूह के रसायन के बारे में चर्चा की जाएगी जिन्हें कुछ समय पहले तक अक्रिय समझा जाता था। ये तत्व हैं : हीलियम, निऑन, आर्गन, क्रिप्टॉन, जीनों तथा रेडॉन। ये तत्व आधुनिक आवर्त सारणी के समूह 18 के अंतर्गत आते हैं। यदि आप मैडलीफ की 1871 की आवर्त सारणी की तुलना, आधुनिक आवर्त सारणी से करें तो आप देखेंगे कि विवरण की दृष्टि से यह सारणी उल्लेखनीय रूप से आधुनिक आवर्त सारणी के सदृश है, अंतर यही है कि इसमें समूह 18 के तत्व नहीं हैं। उस समय तक समूह 18 के तत्व ज्ञात नहीं थे और इनकी खोज केवल ती वर्ष पहले ही हुयी है। चूंकि इन तत्वों की अभिक्रियाशीलता अत्यल्प है, अतः प्रारम्भ में इन्हें अक्रिय कहा गया। यद्यपि अब अक्रिय शब्द समग्र समूह पर लागू नहीं होता क्योंकि समूह के अपेक्षाकृत भारी तत्व यौगिक बनाते हैं और इसलिए ये अक्रिय नहीं हैं। इन तत्वों को दुर्लभ गैसों भी कहा जाता है, परन्तु आर्गन कुल वायुमंडल का लगभग 1% है और ये गैसों निम्न ताप पर द्रव-वायु के प्रभाजी-आसवन से आसानी से विलगित की जा सकती हैं। अतः दुर्लभ नाम भी बहुत उपयुक्त नहीं है। उत्कृष्ट धातुओं (जैसे स्वर्ण और प्लैटिनम जो बहुत अभिक्रियाशील नहीं हैं) के समान इन गैसों को अब उत्कृष्ट गैसों कहते हैं। उत्कृष्ट गैसों की विलक्षण रासायनिक अक्रियता उनके यौगिकों की खोज के इतिहास में भी प्रतिबिंबित होती है। गैसों की खोज से कई दशकों के लंबे अंतराल के बाद ही जीनों का सर्वाधिक ऋण विद्युत तत्व फ्लूओरीन तथा ऑक्सीजन के साथ संयोग कराया जा सका। इस इकाई में आप उत्कृष्ट गैसों की खोज तथा उनके विलगन, उपयोग, सामान्य अभिलक्षण और यौगिकों का अध्ययन करेंगे।

### उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन करने के बाद आप:

- उत्कृष्ट गैसों की खोज का वर्णन कर सकेंगे,
- इनके इलेक्ट्रॉनी-विन्यास तथा आवर्त सारणी में इनकी स्थिति के बारे में चर्चा कर सकेंगे,
- उत्कृष्ट गैसों के गुणधर्मों और उनके उपयोगों का विवरण दे सकेंगे, तथा
- उत्कृष्ट गैसों विशेषकर जीनों के महत्वपूर्ण यौगिकों का, विशिष्टतः इन यौगिकों में आबंधन का वर्णन कर सकेंगे।

## 11.2 उत्कृष्ट गैसों की खोज

उत्कृष्ट गैसों की खोज और अन्वेषण की कहानी विज्ञान के इतिहास में एक बहुत प्रसिद्ध और रोचक अध्याय रही है। इनके अन्वेषण की कहानी 1785 से प्रारंभ होती है जब हेनरी कैवेंडिश ने वायु के संघटन का अन्वेषण किया। उन्होंने वायु के साथ अतिरिक्त ऑक्सीजन को मिश्रित कर, इस मिश्रण में विद्युत् स्फुलिंग प्रवाहित किए। इस प्रकार बने नाइट्रोजन के ऑक्साइडों को उन्होंने क्षार विलयन में विलीन कर अलग किया और अतिरिक्त ऑक्सीजन को पोटैशियम सल्फाइड द्वारा पृथक किया। अवशिष्ट गैस जो सदैव बचती थी, वह न तो नाइट्रोजन और न ऑक्सीजन होती थी। वह वायु के मूल आयतन का 1/120 भाग से अधिक नहीं होती थी। लेकिन अभी उत्कृष्ट गैसों के आविष्कार के लिए समय परिपक्व नहीं था। जो कुछ कैवेंडिश ने विलगित किया था वह वस्तुतः उत्कृष्ट गैसों का मिश्रण था, परन्तु वे उनकी पहचान नहीं कर पाए। रोचक बात यह है कि बची हुई गैस के आयतन के बारे में उनके द्वारा प्रस्तुत आँकड़े उल्लेखनीय रूप से वायुमंडल में उत्कृष्ट गैसों के अनुपात के आँकड़ों के निकट हैं, जैसा कि हमें अब विदित है। कैवेंडिश द्वारा वायु के संघटन के अन्वेषण के लगभग 100 वर्ष बाद स्पेक्ट्रमिकी, आवर्ती-वर्गीकरण और रेडियोएक्टिव तत्वों के अध्ययन में हुई प्रगति के बाद ही सभी छह उत्कृष्ट गैसों की खोज संभव हो सकी।

उत्कृष्ट गैसों में सबसे पहले हीलियम की खोज हुई। हीलियम की खोज इस अर्थ में विलक्षण थी कि यह पहला तत्व था जो पहले पृथ्वी पर नहीं खोजा गया था। 1869 ई० में पूर्ण सूर्यग्रहण का अध्ययन करने के लिए फ्रांसीसी खगोलविज्ञान पियरे जानसेन भारत आया। स्पेक्ट्रमदर्शी का प्रयोग करते हुए उन्होंने सौर वर्णमंडल (chromosphere) के स्पेक्ट्रम में सोडियम D-रेखाओं के समीप एक नई पीली रेखा देखी। रसायनज्ञ ई० फ्रैंकलैंड तथा खगोलविज्ञान सर जे० नार्मन लॉक्यर नामक दो अंग्रेज़ वैज्ञानिकों ने इस बात से यह निष्कर्ष निकाला कि सौर वर्णमंडल में एक नया तत्व विद्यमान है, जिसे उन्होंने हीलियम नाम दिया और जो यूनानी शब्द हीलियोस अर्थात् सूर्य पर आधारित था। सर विलियम रैमजे ने 1895 में हीलियम का पृथ्वी पर अस्तित्व स्थापित किया। उन्होंने दर्शाया कि यूरेनियम खनिज क्लीवाइट में लेश मात्रा में एक ऐसी गैस उपस्थित है जिसका स्पेक्ट्रम हीलियम के स्पेक्ट्रम के सदृश है। पाँच वर्ष बाद उन्होंने और ट्रेवर्स ने हीलियम को वायु से विलगित किया। कैंडी और मैकफारलैंड ने 1905 में प्राकृतिक गैस में हीलियम की खोज की जब उनसे प्राकृतिक गैस के ऐसे प्रतिदर्श का विश्लेषण करने को कहा गया जो जलता नहीं था।

उत्कृष्ट गैस रसायन का अधिकांश विकास 1894 में लॉर्ड रैले के परीक्षणों से प्रारंभ हुआ। प्राउट परिकल्पना कि “सभी तत्वों के परमाणु भार हाइड्रोजन के परमाणु भार के गुणज हैं” का परीक्षण करने के लिए रैले ने प्रचलित गैसों के घनत्वों का यथार्थ मापन किया। यह देखकर उन्हें अत्यन्त आश्चर्य हुआ कि वायु से  $O_2$ ,  $CO_2$  तथा  $H_2O$  के निष्कासन के बाद प्राप्त नाइट्रोजन का घनत्व, अमोनिया से रासायनिक विधियों द्वारा प्राप्त नाइट्रोजन के घनत्व की तुलना में हर बार लगभग 0.5% अधिक था। उन्होंने यह भी देखा कि वायु से प्राप्त 1 लीटर नाइट्रोजन का भार 1.2572 ग्राम है, जब कि समान परिस्थितियों में अमोनिया से प्राप्त 1 लीटर नाइट्रोजन का भार केवल 1.2506 ग्राम है। 1.25 ग्राम में 0.0066 ग्राम के लघु अंतर से रैले को वायुमंडल में एक नए तत्व का संदेह हुआ जिसका तब तक आविष्कार नहीं हुआ था। इससे न केवल रैले के असाधारण प्रयोगात्मक कौशल का आभास मिलता है अपितु उनके चिंतन और कार्यप्रणाली की वैज्ञानिक तथा वस्तुनिष्ठ विधि का पता चलता है, जिसके फलस्वरूप तत्वों के एक संपूर्ण एवं नए समूह की खोज संभव हो सकी।

रैले ने वायुमंडलीय नाइट्रोजन को बार-बार तप्त मैग्नीशियम पर प्रवाहित किया और देखा कि हर बार नाइट्रोजन से कहीं अधिक घनत्व वाली गैस की अल्पमात्रा शेष रह जाती है जो किसी भी अन्य तत्व के साथ संयोग नहीं करती। लॉर्ड रैले और सर डबल्यू रैमजे ने यह भी देखा कि अवशिष्ट गैस में ऐसी स्पेक्ट्रमी रेखाएँ हैं जो इसके पहले किसी अन्य तत्व के स्पेक्ट्रम में नहीं देखी गई थीं। 1894 में उन्होंने एक उत्कृष्ट गैस की खोज की घोषणा की जिसे उन्होंने उसकी अक्रिय प्रकृति के कारण आर्गन नाम दिया जो यूनानी शब्द आर्गॉस अर्थात् आलसी या सुस्त पर आधारित था। उन्होंने यह भी अनुभव किया कि आर्गन को आवर्त सारणी में तब तक निर्धारित किसी भी तत्व समूह के साथ नहीं रखा जा सकता।

सन् 1898 में सर विलियम रैमजे और उनके सहायक मोरिस डबल्यू टेवर्स ने अशुद्ध द्रव ऑक्सीजन के प्रभाजी-आसवन से निऑन यूनानी शब्द अर्थात् नया को विलगित किया। शीघ्र ही उन्होंने दर्शाया कि द्रव-वायु के कम वाष्पशील प्रभाजों में दो नए तत्व क्रिप्टॉन यूनानी शब्द अर्थात् छुपा हुआ तथा जीऑन यूनानी शब्द अर्थात् अपरिचित विद्यमान हैं।

इस समूह का अंतिम सदस्य अर्थात् तत्व संख्या 86 एक अल्पजीवी रेडियोएक्टिव तत्व है। इसका विलगन तथा अध्ययन सन् 1902 में रदरफ़र्ड तथा सोडी ने किया था और इसको रेडॉन नाम दिया गया क्योंकि यह रेडियम के रेडियोएक्टिव क्षय से बनता है।

### 11.2.1 आवर्त सारणी में उत्कृष्ट गैसों की स्थिति

लगभग अक्रिय रासायनिक प्रकृति के कारण उत्कृष्ट गैसों का रसायन में एक विशिष्ट स्थान है। मेंडेलीफ ने अपनी आवर्त सारणी में उत्कृष्ट गैसों के लिए कोई स्थान नहीं छोड़ा था यद्यपि उसने कई ऐसे तत्वों के लिए खाली स्थान नियत किया था जिनकी उस समय तक खोज नहीं हुई थी। इसका कारण यह था कि वे किसी ऐसे तत्व समूह के अस्तित्व की कल्पना नहीं कर सके, जो सामान्य परिस्थितियों में रासायनिक अभिक्रियाशीलता से हीन हों। अतः प्रारंभ में उत्कृष्ट गैसों की खोज ने मेंडेलीफ के तत्वों की वर्गीकरण योजना को अस्तव्यस्त कर दिया।

उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक प्रकृति का अध्ययन करने के बाद, इन तत्वों का आवर्त सारणी में समावेश करने के लिए रैमजे ने एक नया समूह बनाया। उन्होंने इस समूह को आवर्त सारणी में हैलोजनों के बाद और क्षार धातुओं से पहले रखा। जैसा कि आप इकाई 1 में अध्ययन कर चुके हैं, आवर्त सारणी के दीर्घ रूप में उत्कृष्ट गैसों सारणी के अंतिम स्तंभ में स्थित हैं। वास्तव में, उत्कृष्ट गैसों के समावेशन से आवर्त सारणी में सुधार हुआ है क्योंकि ये तत्व प्रबल ऋणविद्युती हैलोजनों और प्रबल धन विद्युती क्षार धातुओं के मध्य एक सेतु बनाते हैं।

जैसा कि आप इस पाठ्यक्रम की इकाई 1 में अध्ययन कर चुके हैं कि प्रारंभ में उत्कृष्ट गैसों के समूह को शून्य समूह अथवा समूह VIII A नाम दिया गया था। परन्तु, अंतर्राष्ट्रीय शुद्ध एवं व्यावहारिक रासायन विज्ञान संघ के अद्यतन निर्णय के अनुसार इस समूह के लिए संख्या 18 नियत की गई है। हालाँकि आवर्त सारणी में इस समूह की स्थिति में कोई परिवर्तन नहीं हुआ है अर्थात् प्रत्येक आवर्त के अंत में हैलोजनों के बाद इस समूह के तत्व आते हैं।

अगले भाग में आप उत्कृष्ट गैसों की प्राप्ति, विलगन तथा उपयोगों के बारे में अध्ययन करेंगे। इससे पहले आप संभवतः निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देना चाहेंगे।

#### बोध प्रश्न 1

क) उत्कृष्ट गैसों की खोज में विलंब के क्या कारण थे?

.....  
 .....  
 .....

ख) किस बात से लॉर्ड रैले को यह संदेह हुआ कि वायु में कोई अतिरिक्त तत्व उपस्थित हो सकता है?

.....  
 .....  
 .....

### 11.3 उत्कृष्ट गैसों की प्राप्ति, विलगन और उनके प्रयोग

उत्कृष्ट गैसों समुद्र तल पर शुष्क वायु का आयतन अनुसार लगभग 1.18% हैं। सभी उत्कृष्ट गैसों में आर्गन 4 सबसे अधिक बहुलता है अर्थात् यह शुष्क वायु का आयतन अनुसार 0.93% है। जैसा कि सारणी 11.1 if दर्शाया गया है, कि He, Ne, Ar, तथा Rn अत्यल्प मात्राओं में आग्नेय शैलों में अधिधारित (occluded) पाई जाती हैं। कुछ प्राकृतिक झरनों के जल if He, Ne, तथा Ar अत्यल्प मात्रा if विलीन पाई जाती हैं। हाल ही में, पश्चिम बंगाल में वर्केश्वर तथा टेंटलोई के तप्तजल के झरनों में हीलियम के विशाल भंडार प्राप्त हुए हैं। इन झरनों से निकलने वाली गैस में लगभग 1.8% हीलियम होती है। विश्व के कुछ भागों, विशेषकर संयुक्त राज्य अमेरिका में प्राकृतिक गैस में लगभग 7% तक हीलियम मिलती है।

Ne, Ar, Kr तथा Xe का प्रमुख स्रोत वायु है। क्वथनांकों में अंतर के कारण (सारणी 11.i) ये गैसों द्रव वायु के प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक की जाती हैं। यद्यपि, वायु में हीलियम की सांद्रता क्रिप्टान की सांद्रता की तुलना में पाँच गुनी और जीनों की सांद्रता की साठ गुनी है, फिर भी इस स्रोत से हीलियम की प्राप्ति अधिक दृष्टि से लाभप्रद नहीं है। हीलियम का प्रमुख स्रोत प्राकृतिक गैस है जिसमें मुख्यतः हाइड्रोकार्बन तथा नाइट्रोजन होती हैं। इन्हें दाब पर ठंडा कर द्रवित किया जाता है। अवशिष्ट हीलियम को द्रव वायु से शीतित सक्रियित चारकोल के ऊपर प्रवाहित कर शुद्ध किया जाता है। अपेक्षाकृत भारी उत्कृष्ट गैसों के अंशों को चारकोल अवशोषित कर लेता है और शुद्ध हीलियम शेष रह जाती है। किसी बंदपात्र में कुछ सप्ताहों तक रेडियम या उसके किसी लवण के क्षय से रेडॉन प्राप्त की जाती है।

#### शुष्क वायु का संघटन

गैस	आयतन अनुसार %	क्वथनांक (केल्विन)
N <sub>2</sub>	78.03	77.2
O <sub>2</sub>	20.99	90.1
Ar	0.93	87.2
CO <sub>2</sub>	0.033	194.7
Ne	0.0018	27.2
H <sub>2</sub>	0.0010	20.2
He	0.0005	4.2
Kr	0.0001	119.6
Xe	0.000008	165.1

50

अत्यन्त हल्की तथा अज्वलनशील होने के कारण हीलियम का प्रयोग मौसमी गुब्बारों को उड़ाने तथा विशाल वायुयानों के टायरों को फूलाने के लिए किया जाता है ताकि उनके नीतभार (payload) में वृद्धि हो सके। गंभीर सागर (deep-sea) गोताखारों के श्वसन के लिए वायु के स्थान पर 80% हीलियम और 20% ऑक्सीजन के मिश्रण का प्रयोग किया जाता है। चूंकि नाइट्रोजन की तुलना में हीलियम रक्त में कहीं कम विलेय है, इस कारण गोताखोर के बाहर सतह पर आने पर मुक्त हुए दाब के कारण बुदबुदन से उत्पन्न बीमारी नहीं हो पाती। हीलियम का क्वथनांक सभी ज्ञात पदार्थों की तुलना में न्यूनतम है। अतः हिमांकमिति (Cryoscopy) में शीतलन मिश्रण के रूप में इसका उपयोग विस्तृत रूप से होता है। आपने अतिचालकता का नाम सुना होगा, इससे हमारे जीवन में क्रांतिकारी परिवर्तन आने की अपेक्षा की जाती है। अब तक अतिचालकता जैसी निम्नताप परिघटना के अध्ययन और उसको उपयोग में लाने का हीलियम ही व्यवहारिक साधन है। यद्यपि, इस दिशा में गहन शोध कार्य किया जा रहा है और कुछ द्रव्यों में 125 केल्विन पर अतिचालकता प्राप्त किए जाने के दावे भी प्रस्तुत किए गए हैं। पुनः उच्चताप रिएक्टर में उत्पन्न ऊष्मा को किसी उपयुक्त शीतलक द्वारा बाहर निकाला जाना चाहिए। इन रिएक्टरों में हीलियम एक उत्कृष्ट शीतलक का कार्य करता है। गैस-द्रव वर्णलेखन तथा सूक्ष्म विश्लेषण में भी प्रवाह गैस के रूप में, इसका प्रयोग किया जाता है।

कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं जैसे Mg, Al, Ti तथा स्टेनलेस स्टील की वेल्डिंग संक्रियाओं तथा सिलिकन और जर्मेनियम के मंडल परिष्करण (zone refining) में अक्रिय वातावरण उपलब्ध कराने में हीलियम और आर्गन का प्रयोग किया जाता है। तापदीप्त विद्युत् बल्बों और रेडियो नलिकाओं में धातु-फिलामेंट के ऑक्सीकरण तथा वाष्पन को रोकने के लिए नाइट्रोजन के स्थान पर आर्गन का अक्सर प्रयोग किया जाता है। विसर्जन नलिकाओं अर्थात् विज्ञापन के लिए तथाकथित निऑन लाइटों में निऑन, आर्गन, क्रिप्टॉन तथा जीनॉन का प्रयोग किया जाता है जिनमें उत्पन्न रंग, प्रयुक्त गैसों के मिश्रण पर निर्भर करता है। कैसर उपचार में रेडॉन का सीमित प्रयोग है।

अतिचालकता वह परिघटना है जिसमें पदार्थ विद्युत् प्रवाह का कोई विरोध नहीं करता है। इससे लगभग बिना किसी ह्रास के विद्युत् ऊर्जा का संचरण हो जाता है।

## 11.4 सामान्य अभिलक्षण

सभी उत्कृष्ट गैस तत्व रंगहीन, गंधहीन तथा स्वादहीन एक परमाणुक गैसें हैं। वास्तव में ये ही केवल ऐसे तत्व हैं जो कक्षताप और एक वायुमंडल दाब पर असंयुक्त गैसीय परमाणुओं के रूप पाए जाते हैं। प्रत्येक परमाणु इस प्रकार व्यवहार करता है कि मानो वह प्रभावी रूप से विलगित किया गया है। उत्कृष्ट गैसों के कुछ गुणधर्मों का सारांश सारणी 11.1 में दिया गया है।

सारणी 11.1 : उत्कृष्ट गैसों के कुछ गुणधर्म

गुण-धर्म	हीलियम	निऑन	आर्गन	क्रिप्टॉन	जीनॉन	रेडॉन
परमाणु क्रमांक	2	10	18	36	54	86
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	$1s^2$	[He] $2s^2 2p^6$	[Ne] $3s^2 3p^6$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
परमाणु भार	4.0026	20.183	39.948	83.80	131.30	(222)
वानडरवाल्स त्रिज्या (पीकोमीटर)	—	131	174	189	210	215
क्वथनांक (केल्विन)	4.2	27.2	87.2	119.6	165.1	211
गलनांक (केल्विन)	1 (26 ऐटमॉस्फियर दाब पर)	24	84	116	161	202
क्वथनांक पर द्रवघनत्व ( $10^3 \times$ किग्रा $\text{मी}^{-3}$ )	0.126	1.20	1.40	2.60	3.06	4.40
आयनन ऊर्जा (किलोजूल मोल $^{-1}$ )	2372	2081	1520	1350	1170	1037
इलेक्ट्रॉन बंधुता (किलोजूल मोल $^{-1}$ )	54	99	—	—	—	—
शुष्क वायु में बाहुल्य (आयतन अनुसार, ppm)	5.2	18.2	93.40	1.14	0.087	0
आग्नेय शैलों में बाहुल्य (भार अनुसार, ppm)	$3 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-2}$	—	—	$1.7 \times 10^{-10}$

इस सारणी से आप यह देख सकते हैं कि सभी उत्कृष्ट गैसों के संयोजकता-कोश में 8 इलेक्ट्रॉन हैं। हीलियम ही एक अपवाद है जिसके संयोजकता-कोश में केवल 2 इलेक्ट्रॉन हैं। 1962 तक उत्कृष्ट गैसों अक्रिय मानी जाती थीं क्योंकि उनके यौगिक ज्ञात नहीं थे। लूइस तथा कोसेल ने 1916 में अपने संयोजकता इलेक्ट्रॉन सिद्धांत में यह प्रतिपादित किया था कि संयोजकता कोश में आठ इलेक्ट्रॉनों का समूह या एक अष्टक अत्यंत स्थायी विन्यास निरूपित करता है। अतः उन्होंने अष्टक नियम प्रस्तावित किया। इस नियम के अनुसार तत्वों की अभिक्रियाओं की व्याख्या उनके द्वारा इलेक्ट्रॉन प्राप्त कर, खोकर या उनका सहभाजन कर निकटतम उत्कृष्ट गैस का स्थायी इलेक्ट्रॉनी विन्यास  $ns^2 np^6$  प्राप्त करने की प्रवृत्ति के आधार पर की जा सकती है।

चूँकि सभी उत्कृष्ट गैसों में स्थायी इलेक्ट्रॉनी विन्यास  $1s^2$  या  $ns^2 np^6$  होता है, अतः अपने-अपने आवर्तों में अन्य तत्वों की तुलना में इनकी आयनन ऊर्जाएँ अधिकतम होती हैं। इसी कारण रासायनिक अभिक्रियाशीलता के प्रति ये अरुचि दर्शाती हैं। वैसे भी, इन तत्वों की इलेक्ट्रॉन बंधुता या तो शून्य है या इसका अल्प धनात्मक मान है। अतः ये इलेक्ट्रॉनों को स्वीकार कर ऋणायन बनाने में असमर्थ हैं। जैसे-जैसे हम समूह में नीचे की ओर जाते हैं वैसे-वैसे उत्कृष्ट गैसों की आयनन ऊर्जा घटती जाती है। इस प्रकार हीलियम से रेडॉन तक नीचे की ओर आने पर, उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अभिक्रियाशीलता में वृद्धि होती जाती है।

चूँकि उत्कृष्ट गैस परमाणुओं के मध्य सामान्य इलेक्ट्रॉन युग्म अन्योन्य क्रियाएँ नहीं होतीं, अन्योन्य क्रियाएँ केवल दुर्लभ वानडरवाल्स बलों के रूप में घटित होती हैं। अतः लगभग समान परमाणु भार या अणु भार वाले तत्वों की तुलना में इनके गलनांक तथा क्वथनांक अत्यन्त कम होते हैं। वास्तव में, किसी भी ज्ञात पदार्थ की तुलना में हीलियम के गलनांक एवं क्वथनांक न्यूनतम हैं। प्रति अणु या परमाणु में इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अनुसार अणुओं या परमाणुओं में वानडरवाल्स आकर्षण बढ़ता जाता है। हल्के अणुओं की तुलना में अधिक इलेक्ट्रॉन युक्त भारी अणु परस्पर अधिक प्रबलता से आकर्षित करते हैं। अतः हीलियम से जीनॉन तक समूह में नीचे आने पर उत्कृष्ट गैस परमाणुओं के मध्य वानडरवाल्स बलों में वृद्धि होती जाती है। परिणामस्वरूप परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ, गलनांक एवं क्वथनांकों में भी वृद्धि होती जाती है।

$^3\text{He}$  तथा  $^4\text{He}$ , हीलियम के दो समस्थानिक हैं। वायुमंडलीय हीलियम लगभग 100%  $^4\text{He}$  है।  $^3\text{He}$  तो सामान्य व्यवहार करती है परन्तु  $^4\text{He}$  विचित्र गुणधर्म प्रदर्शित करती है। एक वायुमंडलीय दाब पर 2.2 केल्विन से कम ताप पर ठंडा किए जाने पर हीलियम-I नामक साधारण द्रव  $^4\text{He}$  एक अपसामान्य रूप में बदल जाता है जो हीलियम-II कहलाता है। वह ताप जिस पर He-I से He-II में संक्रमण होता है, लेम्डा बिन्दु कहलाता है। इस ताप से कम ताप पर He-II की तापीय चालकता दस लाख गुना बढ़ जाती है और प्रभावी रूप से श्यानता शून्य हो जाती है। अतः यह अतितरल कहलाता है।

सभी उत्कृष्ट गैसों, विशेषकर हीलियम में लगभग सभी प्रकार के काँच, रबर, पीवीसी इत्यादि में विसरण की आश्चर्यजनक क्षमता होती है।

#### बोध प्रश्न 2

आप ऊपर पढ़ चुके हैं कि क्वथनांक परमाणुओं/अणुओं के मध्य आबंधन-बलों से संबंधित है। उत्कृष्ट गैसों में परमाणु एक दूसरे से वानडरवाल्स बलों से संबद्ध होते हैं। क्या आप निम्नलिखित खाली स्थान में यह समझा सकते हैं कि,

क) क्वथनांक और वानडरवाल्स बलों के मध्य क्या संबंध है ?

.....

.....

.....

.....

ख) He से Rn तक आने में क्वथनांकों में निरंतर वृद्धि क्यों होती जाती है ?

.....

.....

.....

.....

## 11.5 उत्कृष्ट गैसों के यौगिक

सूर्य के प्रकाश में पाइरेक्स काँच के बल्ब में जीनों और फ्लूओरीन गैसों की सरल अभिक्रिया के द्वारा अब जीनों डाइफ्लूओराइड बनाया जा सकता है। फिर भी, उत्कृष्ट गैसों के यौगिक 1962 तक अज्ञात थे। क्या यह विस्मयकारी नहीं है कि एक यौगिक जो इतनी आसानी से बनाया जा सकता हो वह विज्ञान जगत में इतने समय तक अज्ञात रहा हो? इसका एक कारण तो यह था कि अधिकांश अभिक्रियाएँ आर्गन पर संपन्न की गईं, जो सबसे अधिक आसानी से उपलब्ध थी। साथ ही, यह भी विश्वास किया गया कि आर्गन पर किए गए प्रयोगों के निष्कर्ष सभी उत्कृष्ट गैसों पर लागू होंगे। म्वांसां ने 1896 में यह पाया कि आर्गन, फ्लूओरीन के साथ किसी भी परिस्थिति में अभिक्रिया नहीं करती। दूसरा कारण यह था कि विद्युत-विसर्जन विधियों का प्रयोग कर जीनों की फ्लूओरीन के साथ अभिक्रिया कराने के प्रयासों में अधिक सफलता नहीं मिली। यद्यपि पाउलिंग का पूर्वानुमान था कि कुछ उत्कृष्ट गैसों के फ्लूओराइड स्थायी होने चाहिए। इन विफलताओं से रसायनज्ञों को निराशा हुई साथ ही उनके मन में पहले से ही यह धारणा भी थी कि अपने स्थायी इलेक्ट्रॉनी विन्यास के कारण उत्कृष्ट गैसों अक्रिय होनी चाहिए।

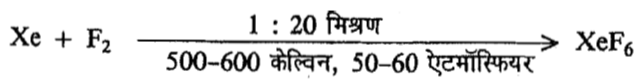
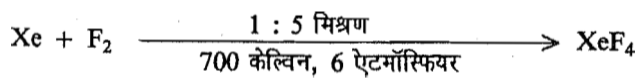
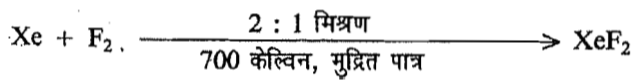
1960 ई. में अंग्रेज रसायनज्ञ नील बार्टलेट ने सर्वप्रथम उत्कृष्ट गैस यौगिकों को बनाने में सफलता प्राप्त की। वे नव आविष्कृत यौगिक  $PtF_6$  बनाने का प्रयास कर रहे थे, इसके स्थान पर उन्हें ऑक्सीजन युक्त एक लाल रंग का यौगिक प्राप्त हुआ। लाल ठोस पदार्थ के X-किरण विवर्तन चित्र से ज्ञात हुआ कि यह यौगिक डाइऑक्सीजनिल धानयन का प्रथम ज्ञात लवण  $[O_2]^+ [PtF_6]^-$  है। इससे यह विदित हुआ कि प्लैटिनम हेक्साफ्लूओराइड ऑक्सीजन अणु को ऑक्सीकृत कर देता है। बार्टलेट का विचार था कि जीनों को भी अनुरूप यौगिक बनाना चाहिए क्योंकि जीनों की आयनन ऊर्जा,  $1170$  किलोजूल मोल<sup>-1</sup>, ऑक्सीजन-अणु की आयनन ऊर्जा,  $1180$  किलोजूल मोल<sup>-1</sup>, से किंचित कम है। जब उन्होंने जीनों और  $PtF_6$  की परस्पर अभिक्रिया करायी तो उन्हें पीले नारंगी रंग का ठोस पदार्थ, जीनों हेक्साफ्लूओरोप्लैटिनेट,  $[Xe]^+ [PtF_6]^-$ , प्राप्त हुआ। इस प्रकार उत्कृष्ट गैसों के रसायन के अध्ययन का मार्ग प्रशस्त हुआ।

उत्कृष्ट गैसों में वास्तविक रासायनिक आबंधन, क्रिप्टॉन, जीनों तथा रेडॉन तक ही सीमित प्रतीत होता है जब कि फ्लूओरीन अथवा ऑक्सीजन संलग्नी परमाणु हैं। यद्यपि, इनमें से कोई भी ऑक्सीजन के साथ सीधा संयोग नहीं करती। फ्लूओराइडों की जल के साथ अभिक्रिया के द्वारा ऑक्साइड बनाए जाते हैं। क्रिप्टॉन रसायन तो डाइफ्लूओराइड तथा फ्लूओरीन के साथ एक या दो संकुल तक ही सीमित है।  $KrF_2$  353 केल्विन से कम ताप पर स्थायी है और संकुलों में फ्लूओरीन क्रिप्टॉन तथा अन्य तत्व के बीच सेतु का कार्य करती है। रेडॉन का कम से कम एक फ्लूओराइड तो ज्ञात है परन्तु रेडॉन नाभिक के उग्र विघटन के कारण उसका सूत्र अभी तक स्थापित नहीं हो सका है। इस प्रकार उत्कृष्ट गैस रसायन प्रभावी रूप से जीनों के यौगिकों तक ही सीमित है।

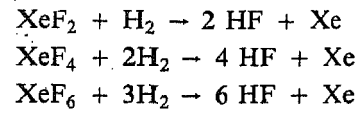
### 11.5.1 जीनों के यौगिक

इस समूह में जीनों का रसायन सर्वाधिक विस्तृत है तथा Xe की ज्ञात ऑक्सीकरण अवस्थाओं का परास +2 से +8 तक है। Xe के अधिक महत्वपूर्ण यौगिकों के कुछ संरचनात्मक विवरण सारणी 11.2 में दिए गए हैं।

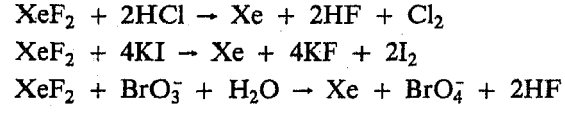
जीनों, फ्लूओरीन के साथ सीधे अभिक्रिया करती है जब इन दोनों गैसों को निकैल-पात्र में गर्म किया जाता है। प्राप्त उत्पाद फ्लूओरीन की मात्रा और अभिक्रिया के प्रतिबंधों पर निर्भर करते हैं:



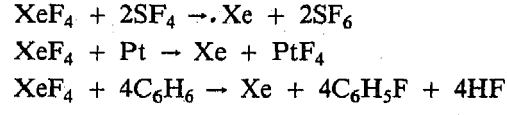
यौगिक  $XeF_2$ ,  $XeF_4$  तथा  $XeF_6$  श्वेत ठोस हैं जो कक्ष ताप पर ऊर्ध्वपातित किए जा सकते हैं। निम्नतर फ्लूओराइड, दाब पर गर्म किए जाने पर फ्लूओरीन के साथ अभिक्रिया कर उच्चतर फ्लूओराइड बनाते हैं। ये फ्लूओराइड अत्यंत प्रबल ऑक्सीकारक तथा फ्लूओरीनीकर्मक हैं। ये हाइड्रोजन के साथ मात्रात्मकतः अभिक्रिया करते हैं।



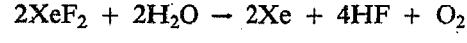
ये फ्लुओराइड, क्लोराइडों को क्लोरिन if, आयोडाइडों को आयोडीन if Ce(III) को Ce(IV) में, Ag(I) को Ag(II) में, Cr(III) को Cr(VI) में तथा Br(V) को Br(VII) if ऑक्सीकृत करते हैं :



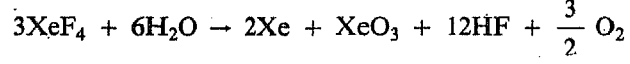
ये बहुत से तत्वों तथा यौगिकों को फ्लुओरीनित करते हैं :



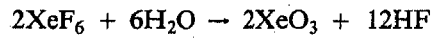
ये फ्लुओराइड जल के प्रति भिन्न-भिन्न अभिक्रियाशीलता दर्शाते हैं। XeF<sub>2</sub> जल या अम्लीय विलयन में विलीन होकर अपरिवर्तित रहता है परंतु रखा रहने पर यह धीरे-धीरे अपघटित हो जाता है। क्षार के साथ अपघटन अधिक तेजी से होता है :



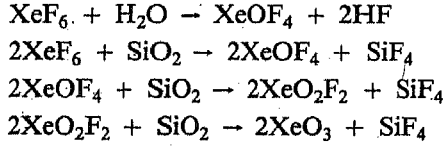
XeF<sub>4</sub> की जल के साथ प्रचण्ड अभिक्रिया होती है क्योंकि प्राप्त जीनॉन ट्राइऑक्साइड, XeO<sub>3</sub>, अत्यंत विस्फोटक होता है :



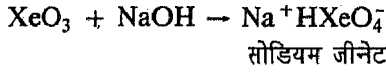
XeF<sub>6</sub> भी जल के साथ प्रचण्ड अभिक्रिया करता है और वायुमंडलीय नमी द्वारा इसके जल अपघटन से अत्यधिक विस्फोटक ठोस XeO<sub>3</sub> प्राप्त होता है :



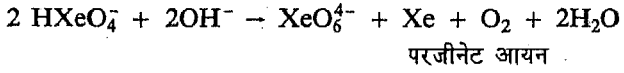
जल की अल्पमात्रा के साथ आंशिक जल-अपघटन होता है और जीनॉन ऑक्सीफ्लुओराइड, XeOF<sub>4</sub>, नामक एक रंगहीन द्रव प्राप्त होता है। जब XeF<sub>6</sub> सिलिका या कोंच के साथ अभिक्रिया करता है तो भी यही उत्पाद प्राप्त होता है। पदशः अभिक्रिया के कारण, जिसका अंतिम उत्पाद खतरनाक XeO<sub>3</sub> होता है, XeF<sub>6</sub> का कोंच या क्वार्ट्ज के उपकरणों में प्रयोग नहीं किया जा सकता :



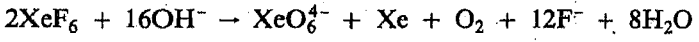
जलीय विलयन में XeO<sub>3</sub> आयनित नहीं होता परंतु pH 10.5 से अधिक क्षारीय विलयनों में यह जीनेट आयन, HXeO<sub>4</sub><sup>-</sup>, बनाता है :



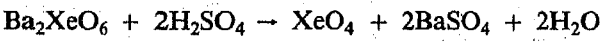
क्षारीय विलयन में जीनेट धीरे-धीरे असमानुपातित होकर परजीनेट तथा Xe गैस देते हैं :



XeF<sub>6</sub> के क्षारीय जल अपघटन से भी परजीनेट बनते हैं :



परजीनेट अत्यंत प्रबल ऑक्सीकारक हैं और ये HCl को Cl<sub>2</sub> में, H<sub>2</sub>O को O<sub>2</sub> में तथा Mn(II) को Mn(VII) में ऑक्सीकृत कर सकते हैं। सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> के साथ, ये जीनॉन टेट्राऑक्साइड, XeO<sub>4</sub>, देते हैं जो वाष्पशील तथा विस्फोटक है :

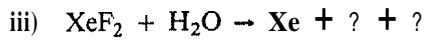
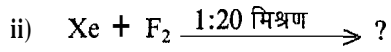


XeF<sub>4</sub> फ्लुओराइड दाता का कार्य करता है और PF<sub>5</sub>, AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, NbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, RuF<sub>5</sub>, RhF<sub>5</sub>, IrF<sub>5</sub> तथा PtF<sub>5</sub> जैसे पेंटाफ्लुओराइडों के साथ अभिक्रिया कर [XeF]<sup>+</sup>[MF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [XeF]<sup>+</sup>[M<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>

तथा  $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$  जैसे लवण बनाता है। इस संदर्भ में  $\text{XeF}_4$  कहीं कम क्रियाशील है और यह केवल  $\text{SbF}_5$  तथा  $\text{BiF}_5$  जैसे प्रबलतम  $\text{F}^-$  ग्रहियों के साथ अभिक्रिया करता है। परंतु  $\text{XeF}_6$  पेंटाफ्लूओराइडों के साथ संयोग करके  $[\text{XeF}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$  तथा  $[\text{XeF}_3]^+[\text{PtF}_6]^-$  जैसे 1 : 1 संकुल बनाता है।

### बोध प्रश्न 3

प्रत्येक अभिक्रिया के सामने खाली स्थान में अभिक्रिया प्रतिबंध/उत्पाद को लिखकर निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए :



### 11.5.2 उत्कृष्ट गैसों के क्लैथ्रेट यौगिक

उत्कृष्ट गैसों के क्रिस्टलीय क्लैथ्रेट या समाविष्ट यौगिक बहुत समय से ज्ञात हैं। इन यौगिकों में उत्कृष्ट गैसों के परमाणु, क्विनॉल या जल जैसे कुछ यौगिकों के क्रिस्टल जालक की गुहिकाओं (cavities) में विपाशित रहते हैं। ऐसा प्रतीत होता है कि क्लैथ्रेट यौगिकों का बनना, किसी विशेष रासायनिक बंधुता की अपेक्षा, आपेक्षिक आण्विक आमापों पर निर्भर करता है। किसी पदार्थ के उपयुक्त आमाप के ऐसे परमाणु या अणु क्लैथ्रेट यौगिक बनाते हैं जो आतिथेय जालक की गुहिकाओं में समा सकते हैं। इस प्रकार  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  तथा  $\text{MeOH}$  अन्य पदार्थों के ऐसे उदाहरण हैं जो क्विनॉल के साथ क्लैथ्रेट यौगिक बनाते हैं।

जब क्विनॉल Ar, Kr या Xe जैसी अपेक्षाकृत भारी उत्कृष्ट गैसों की उपस्थिति में 10-40 एटमॉस्फियर दाब पर अपने जलीय विलयन से क्रिस्टलित किया जाता है तो G.3 Quinol संघटन के क्लैथ्रेटों के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। ये क्रिस्टल पर्याप्त मात्रा में स्थायी होते हैं और इन्हें कई वर्षों तक रखा जा सकता है। हालाँकि, गर्म करने या जल में विलीन करने पर गैस पलायन कर जाती है और क्विनॉल शेष रह जाता है। इसी प्रकार जब दाब पर आर्गन, क्रिप्टॉन या जीनॉन की उपस्थिति में जल का हिमीकरण किया जाता है तो उत्कृष्ट गैस के परमाणु, बर्फ के क्रिस्टल जालक में विपाशित हो जाते हैं और  $8\text{G} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  संघटन के तदनुसूची क्लैथ्रेट यौगिक प्राप्त होते हैं। ये क्लैथ्रेट यौगिक उत्कृष्ट गैस हाइड्रेट भी कहलाते हैं। आप देख सकते हैं कि ये हाइड्रेट हो सकता है रससमीकरणमितीय न हों क्योंकि गुहिकाओं में भरण की मात्रा, अतिथि पदार्थ के आंशिक दाब पर निर्भर करती है।

समूह में नीचे की ओर आने पर इन हाइड्रेटों के तापीय स्थायित्व में वृद्धि होती जाती है क्योंकि उत्कृष्ट गैसों अधिकाधिक ध्रुवणीय होती जाती हैं। एक एटमॉस्फियर के आंशिक दाब पर जीनॉन के साथ बना हाइड्रेट 275 केल्विन तक स्थायी होता है। अत्यल्प ध्रुवणीयता, लघु आमाप और निम्न क्वथनांकों के कारण हीलियम और निऑन का कोई भी हाइड्रेट नहीं बनाया जा सका है। क्लैथ्रेट यौगिक उत्कृष्ट गैसों के भंडारण तथा न्यूक्लीय रिएक्टरों में उत्पन्न Kr तथा Xe के विभिन्न रेडियोएक्टिव समस्थानिकों के प्रहस्तन के साधन हैं।

### बोध प्रश्न 4

संक्षेप में व्याख्या कीजिए :

i) हीलियम और निऑन का कोई भी यौगिक क्यों ज्ञात नहीं है ?

.....  
 .....  
 .....

ii) केवल ऑक्सीजन तथा फ्लूओरीन संलग्नियों के साथ ही उत्कृष्ट गैसों यौगिक क्यों बनाती हैं ?

.....  
 .....  
 .....

iii) समूह में नीचे की ओर आने पर क्लैथ्रेटों को बनाने की प्रवृत्ति क्यों बढ़ती जाती है ?

.....  
 .....  
 .....

गुहिकाओं युक्त क्रिस्टल जालक आतिथेय (host) कहलाता है और गुहिकाओं के अंदर विपाशित पदार्थ अतिथि (guest) कहलाते हैं।

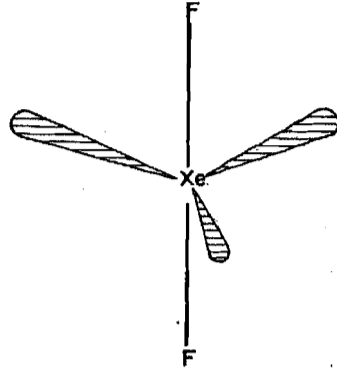


### 11.5.3 जीनोंन यौगिकों की संरचना तथा उनमें आबंधन

आपको स्मरण होगा कि 1962 से पहले आम तौर पर यह विश्वास किया जाता था कि अपने इलेक्ट्रॉनी विन्यास के स्थायित्व के कारण उत्कृष्ट गैसों रासायनिक दृष्टि से अक्रिय होती हैं। इन गैसों के यौगिकों की खोज के बाद यह जानना आवश्यक हो गया कि इन गैसों द्वारा बनने वाले यौगिकों में आबंधों की प्रकृति कैसी है? उत्कृष्ट गैसों के यौगिकों के निर्माण में प्रयुक्त आबंधों तथा कक्षकों की प्रकृति अत्यन्त रोचक है। यह विषय पर्याप्त विवादास्पद रहा है जैसा कि कुछ जीनोंन यौगिकों में आबंधन पर चर्चा से स्पष्ट हो जाएगा।

#### जीनोंन डाइफ्लुओराइड

यह एक रेखिक अणु है।  $\text{XeF}_2$  में आबंधन की व्याख्या संयोजकता आबंध सिद्धांत की सहायता से की जा सकती है जिसे आप इकाई 4 खंड 1, परमाणु और अणु पाठ्यक्रम में पढ़ चुके हैं। जीनोंन के 5p स्तर से एक इलेक्ट्रॉन का उन्नयन 5d स्तर में हो जाता है, तत्पश्चात्  $sp^3d$  संकरण प्राप्त होता है।



चित्र 11.1 :  $\text{XeF}_2$  की संरचना

निम्नतम अवस्था में जीनोंन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	5s ↑↓	5p ↑↓ ↑↓ ↑↓	5d □ □ □ □ □
उत्तेजित अवस्था में जीनोंन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	↑↓	↑↓ ↑↓ 1	1 □ □ □ □

$sp^3d$  संकरण – त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी संरचना

त्रिकोणीय द्विपिरैमिड के दो अक्षीय कक्षकों में उपस्थित दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन दो फ्लुओरीन परमाणुओं के साथ आबंध बनाते हैं और तीन एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म निरक्षीय स्थलों पर अवस्थित हैं। इस प्रकार एक रेखिक अणु बनता है जिसे चित्र 11.1 में दिखाया गया है।

इस प्रतिरूप के बारे में यह आपत्ति है कि जीनोंन के 5d कक्षक बहुत बड़े हैं तथा इनकी ऊर्जा बहुत अधिक प्रतीत होती है जिसके कारण ये संकरण में भाग नहीं ले सकते हैं। यद्यपि यह सुझाव दिया गया है कि फ्लुओरीन जैसे उच्च ऋणविद्युती परमाणुओं से 5d कक्षकों के आमाप में इतना अधिक संकुचन हो जाता है कि वे आबंधन में भाग ले सकते हैं।

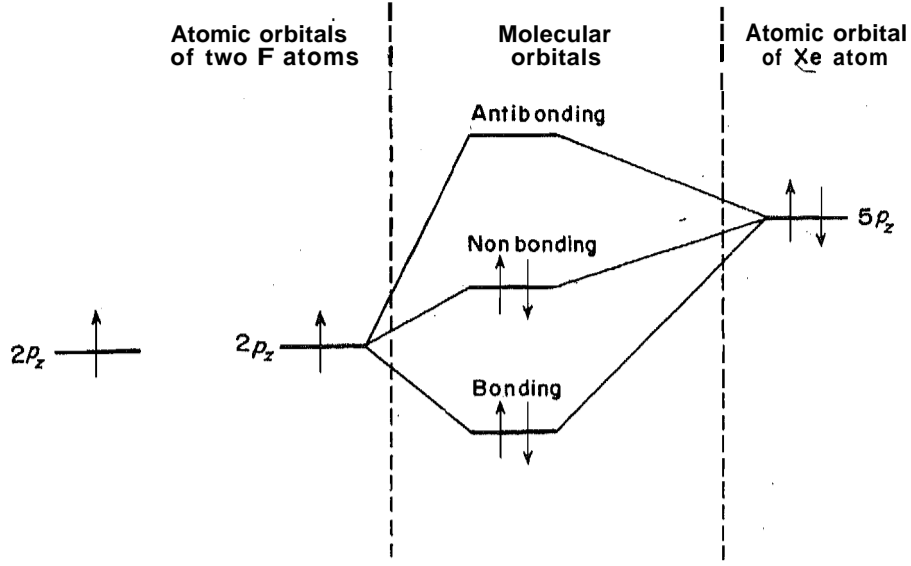
उत्कृष्ट गैसों के यौगिकों में आबंधन की व्याख्या करने में अणु कक्षक सिद्धांत (Molecular Orbital Theory) अधिक स्वीकार्य माना गया है जिसके अनुसार त्रि-केंद्र चार-इलेक्ट्रॉन आबंध बनते हैं। जीनोंन डाइफ्लुओराइड के आबंधन में सम्मिलित परमाणुओं का बाह्य इलेक्ट्रॉनी विन्यास इस प्रकार है :

Xe	5s ↑↓	5p <sub>x</sub> 5p <sub>y</sub> 5p <sub>z</sub> ↑↓ ↑↓ ↑↓	;	F	2s 1	2p <sub>x</sub> 2p <sub>y</sub> 2p <sub>z</sub> 1 1 1
----	----------	---	---	---	---------	--

यह कल्पना की गई है कि जीनोंन का 5p<sub>z</sub> कक्षक तथा दो फ्लुओरीन परमाणुओं के दो 2p<sub>z</sub> कक्षक आबंधन में भाग लेते हैं। ये तीन परमाणु कक्षक संयोग करके तीन अणु कक्षक देते हैं जिनमें एक आबंधी एक अनाबंधी तथा एक प्रति-आबंधी कक्षक होता है, जो चित्र 11.2 में दर्शाये गये अनुसार निरूपित किए जा सकते हैं।

F (-) (+)	Xe (-) (+)	F (-) (+)	प्रतिआबंधी अणु कक्षक	कक्षकों में अतिव्यापन के लिए गलत सममिति है।
(-) (+)	(-) (+)	(+) (-)	अनाबंधी अणु कक्षक	जीनोंन के 5p <sub>z</sub> कक्षक का कोई योगदान नहीं है क्योंकि प्रथम अर्ध का आबंधी प्रभाव, दूसरे अर्ध के अनाबंधी प्रभाव द्वारा निरस्त हो गया है।
(-) (+)	(+) (-)	(-) (+)	आबंधी अणु कक्षक	कक्षकों में अतिव्यापन के लिए सही सममिति है।

चित्र 11.2 :  $\text{XeF}_2$  में त्रिकेंद्र चार इलेक्ट्रॉन आबंध का अणु कक्षक निरूपण

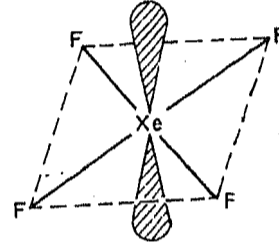
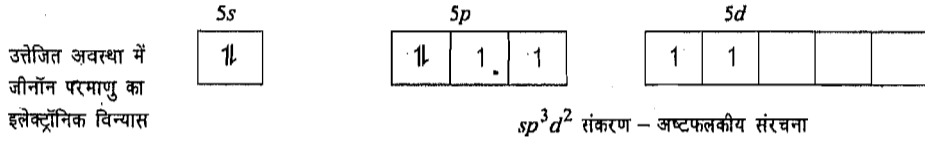


चित्र 11.3 : XeF<sub>2</sub> अणु का अणु कक्षक ऊर्जा स्तर आरेख

प्रेक्षित संरचना के अनुसार परमाणुओं की रैखिक व्यवस्था से कक्षकों का सर्वोत्तम अतिव्यापन प्राप्त होता है। यह स्थिति बोरॉन हाइड्राइडों की स्थिति जैसी है जिनमें त्रि-केंद्र इलेक्ट्रॉन युग्म B-H-B आबंध होते हैं। (देखिए इकाई 6), अंतर केवल इतना है कि जीनॉन डाइफ्लुओराइड में आबंधन में बोरॉन के दो इलेक्ट्रॉनों की तुलना में चार इलेक्ट्रॉन भाग ले रहे हैं।

#### जीनॉन टेट्राफ्लुओराइड

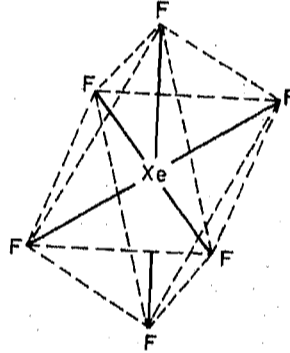
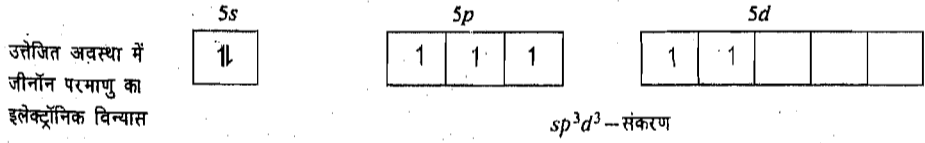
जीनॉन टेट्राफ्लुओराइड की संरचना वर्ग-समतली (चित्र 11.4) होती है। संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर इसकी व्याख्या दो इलेक्ट्रॉनों के उन्नयन द्वारा की जा सकती है जिसके परिणामस्वरूप  $sp^3d^2$  संकरण होता है। अष्टफलक के दो स्थलों पर दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म अवस्थित हैं। इस प्रकार वर्ग-समतली संरचना प्राप्त होती है।



वैकल्पिक व्याख्या के अनुसार XeF<sub>4</sub> में जीनॉन परमाणु चार फ्लुओरीन परमाणुओं के साथ संयोजित है। इस संयोजन में जीनॉन परमाणु के दो p-कक्षकों के प्रयोग से परस्पर समकोण पर दो त्रि-केंद्र अणु कक्षक बनते हैं, जिसके फलस्वरूप XeF<sub>4</sub> का वर्ग समतली स्वरूप होता है।

#### जीनॉन हेक्साफ्लुओराइड

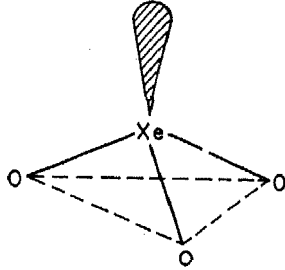
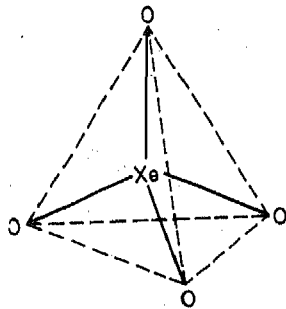
संयोजकता आबंध सिद्धांत के अनुसार XeF<sub>6</sub> में 3 इलेक्ट्रॉनों की प्रोन्नति होती है और  $sp^3d^3$  संकरण प्राप्त होता है जो पंचकोणीय द्विपिरैमिडी अथवा छदित अष्टफलकीय संरचना बताता है, जैसा कि चित्र 11.5 में दर्शाया गया है।



अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार XeF<sub>6</sub> की संरचना की व्याख्या, परस्पर समकोण पर ऐसे तीन त्रि-केंद्री अणु कक्षकों की कल्पना करके की जा सकती है जिनसे सम-अष्टफलकीय आकार प्राप्त हो। अतः यहाँ अणु कक्षक सिद्धांत, सही संरचना की भविष्यवाणी करने में विफल रहा है। इसके बारे में विस्तृत चर्चा, विषय से संबद्ध उच्चतर पाठ्यक्रमों में मिलेगी।

### 11.5.4 उत्कृष्ट गैस यौगिकों की आण्विक संरचना और संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत

अभी तक आपने यह पढ़ा है कि न तो संयोजकता आबंध सिद्धांत और न ही अणु कक्षक सिद्धांत के द्वारा सभी उत्कृष्ट गैस यौगिकों में आबंधन की व्याख्या की जा सकती है। उत्कृष्ट गैस यौगिकों के त्रिविम रसायन की अत्यंत तर्क युक्त व्याख्या और साथ ही इन यौगिकों की संरचनाओं के बारे में सजीव कल्पना गिलेस्पी और नाइहोल्म द्वारा प्रतिपादित, संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत में की गई है। परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 3 में आपको इसके बारे में बताया जा चुका है। पुनः स्मरण स्वरूप, इस सिद्धांत में यह कल्पना की गई है कि आबंधी और अनाबंधी दोनों ही प्रकार के संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण के द्वारा त्रिविम रसायन निर्धारित होती है और अनाबंधी युग्म अपेक्षाकृत प्रबल प्रभाव डालते हैं। इस प्रकार  $\text{XeF}_2$  में जीनों परमाणु के संयोजकता कोश में 10 इलेक्ट्रॉन हैं जिनमें आठ जीनों परमाणु के और एक-एक इलेक्ट्रॉन दो फ्लुओरीन परमाणुओं से प्राप्त हुए हैं। ये इलेक्ट्रॉन पाँच युग्मों में वितरित हैं जिनमें दो आबंधी और तीन अनाबंधी युग्म हैं जो त्रिकोणीय द्विपिरैमिड के कोनों की ओर दिष्ट हैं। इनके अधिक पारस्परिक प्रतिकर्षण के कारण तीनों अनाबंधी युग्म परस्पर  $120^\circ$  कोण पर निरक्षीय तल में स्थित हैं जबकि दो आबंधी युग्म निरक्षीय तल के अभिलंब अक्षीय स्थलों पर हैं जिसके परिणामस्वरूप एक रैखिक अणु  $\text{F-Xe-F}$  प्राप्त होता है।

चित्र 11.6 :  $\text{XeO}_3$  की संरचनाचित्र 11.7 :  $\text{XeO}_4$  की संरचना

इसी प्रकार छह इलेक्ट्रॉन युग्म युक्त  $\text{XeF}_4$ , छद्म अष्टफलकी माना गया है जिसके दो अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म परस्पर ट्रांस तथा शेष चार  $\text{Xe-F}$  आबंध जीनों परमाणु के चारों ओर एक तल में हैं।

अधिक स्पष्टतः  $\text{XeF}_6$  if जीनों के चारों ओर सात इलेक्ट्रॉन युग्म असम (non-regular) अष्टफलकीय ज्यामिति की संभावना बताते हैं और इलेक्ट्रॉन युग्मों की अष्टफलकीय अथवा पंचकोणीय पिरैमिडी व्यवस्था पर आधारित ऐसी विरूपित संरचना का संकेत देते हैं जिसमें  $\text{Xe-F}$  आबंध प्रक्षेपी अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों से मुड़कर अलग हो रहे हों।

जीनों ऑक्साइडों की संरचना के लिए भी इसी प्रकार की युक्तिसंगत व्याख्या रोचक होगी। जीनों ट्राइऑक्साइड अणु में जीनों परमाणु के तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों का प्रयोग, तीन ऑक्सीजन परमाणुओं के अष्टकों को परिपूर्ण करने में किया जा सकता है और जीनों पर एक एकाकी युग्म शेष रह जाता है। इस तरह  $\text{XeO}_3$  अणु का त्रिकोणीय पिरैमिडी आकार (चित्र 11.6) होता है। इसी प्रकार जीनों टेट्राऑक्साइड में जीनों के चार इलेक्ट्रॉन युग्म चार ऑक्सीजन परमाणुओं के साथ समन्वित होकर एक चतुष्फलकीय अणु (चित्र 11.7) बनाते हैं। यद्यपि, इस प्रकार के समन्वय से केंद्रीय परमाणु पर उच्च घनात्मक आवेश शेष रह जाता है। जीनों टेट्राऑक्साइड के समइलेक्ट्रॉनी चतुष्फलकीय सिलिकेट, फॉस्फेट तथा सल्फेट आयन,  $p\pi-d\pi$  पश्चआबंधन द्वारा स्थायीकृत होते हैं जिसमें ऑक्सीजन परमाणु के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणु के  $d$ -कक्षकों में कुछ समय व्यतीत करते हैं। इससे आवेश वितरण को एक समान होने में सहायता मिलती है। परन्तु, जीनों के  $5d$ -कक्षक ऑक्सीजन के  $2p$ -कक्षकों के साथ कुमेलित हैं। इस प्रकार दुर्बल  $\text{XeO}$  आबंध अपेक्षाकृत अल्प  $p\pi-d\pi$  आबंधन तथा उसकी पर्याप्त ध्रुवीय प्रकृति के साथ सुसंगत है। संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत पर आधारित कुछ जीनों यौगिकों के संरचनात्मक विवरण सारणी 11.2 में दिए गए हैं। यद्यपि उत्कृष्ट गैस यौगिकों के बनने से रसायनज्ञों को विस्मय हुआ परन्तु जैसा कि आपने देखा है कि शीघ्र ही प्रचलित आबंधन सिद्धांतों के आधार पर इन यौगिकों में आबंधन की व्याख्या हो गयी।

सारणी 11.2 : कुछ प्रमुख जीनों यौगिकों की संरचनाएँ

यौगिक	Xe की ऑक्सीकरण अवस्था	Xe के संयोजकता कोश में इलेक्ट्रॉन-युग्मों की संख्या			संरचना	टिप्पणी
		आबंध युग्म	एकाकी युग्म	कुल		
$\text{XeF}_2$	+II	2	3	5	रैखिक	एकाकी युग्म त्रिकोणीय द्विपिरैमिड के निरक्षीय स्थलों पर हैं।
$\text{XeF}_4$	+IV	4	2	6	वर्ग-समतली	एक एकाकी युग्म अणु-तल के ऊपर और दूसरा एकाकी युग्म अणु-तल के नीचे है।
$\text{XeF}_6$	+VI	6	1	7	विरूपित अष्टफलकीय	एकाकी युग्म या तो फलक के केंद्र पर अथवा कोर के मध्य बिंदु पर है।
$\text{XeO}_3$	+VI	6	1	7	त्रिकोणीय पिरैमिड	आबंध युग्म तीन द्विक आबंधों में हैं। तथा एकाकी युग्म पिरैमिड के शीर्ष से बाहर निकला हुआ है।

$\text{XeO}_4$	+ VIII	8	—	8	चतुष्फलकीय	आबंध युग्म चार द्विक आबंधों में हैं।
$\text{XeO}_2\text{F}_2$	+ VI	6	1	7	सी-सॉ	चार आबंध युग्म दो $\text{Xe}=\text{O}$ आबंधों में हैं और दो आबंध युग्म दो $\text{Xe}-\text{F}$ आबंधों में। एकाकी युग्म निरक्षीय स्थल पर है।
$\text{XeOF}_4$	+ VI	6	1	7	वर्ग पिरैमिडी	दो आबंध युग्म $\text{Xe}=\text{O}$ आबंध में हैं और चार आबंध युग्म चार $\text{Xe}-\text{F}$ आबंधों में। एकाकी युग्म आधार से बाहर निकला हुआ है।
$\text{XeOF}_2$	+ IV	4	2	6	T-आकारी	दो आबंध युग्म $\text{Xe}=\text{O}$ आबंध में हैं और दो आबंध युग्म दो $\text{X}-\text{F}$ आबंधों में। एकाकी युग्म त्रिकोणीय द्विपिरैमिड के दो निरक्षीय स्थलों पर हैं।

**बोध प्रश्न 5**

नीचे स्तंभ I में उत्कृष्ट गैसों के कुछ अपेक्षित यौगिक दिए गए हैं। संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत के आधार पर स्तंभ II में इन यौगिकों की आकृति लिखिए :

स्तंभ I	स्तंभ II
(i) $\text{XeF}_4$	(i)
(ii) $\text{XeOF}_4$	(ii)
(iii) $\text{XeO}_4$	(iii)
(iv) $\text{XeF}_6$	(iv)

**11.6 सारांश**

आपने इस इकाई में जो कुछ पढ़ा है, आइए उसका संक्षेप में पुनः स्मरण करें :

- पृथ्वी के चारों ओर का वायुमंडल नाइट्रोजन (78%), ऑक्सीजन (21%), उत्कृष्ट गैसों (1%),  $\text{CO}_2$  जैसी कुछ अन्य गैसों और वायु-प्रदूषकों का मिश्रण है।
- उत्कृष्ट गैसों की खोज का क्रम इस प्रकार है : वर्ष 1869 में हीलियम, तत्पश्चात् वर्ष 1890 के दशक में निऑन, आर्गन, क्रिप्टॉन तथा जीनॉन और अंत में वर्ष 1902 में रेडॉन।
- उत्कृष्ट गैसों का अभिलक्षणिक इलेक्ट्रॉन विन्यास  $1s^2$  या  $ns^2 np^6$  होता है। अपने-अपने आवर्तों में इनकी आयनन ऊर्जाएँ अधिकतम तथा इलेक्ट्रॉन बंधुता, गलनांक व क्वथनांक एवं वाष्पन ऊष्मा न्यूनतम होती हैं।
- उत्कृष्ट गैसों के विभिन्न उपयोग हैं, जैसे प्रशीतकों के रूप में तथा अक्रिय वातावरण उपलब्ध कराने में। इनके संयोजकता कोशों के संवृत होने के कारण इनमें असाधारण स्थायित्व है, अतः इनका रसायन सीमित है। केवल जीनॉन ही फ्लूओरीन के साथ प्रत्यक्ष अभिक्रिया कर फ्लूओराइड बनाती है। फ्लूओराइडों की जल के साथ अभिक्रिया करने से ऑक्साइड बनाए जा सकते हैं। जीनॉन यौगिकों की संरचना की व्याख्या, संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत के द्वारा की जा सकती है।

**11.7 अंत में कुछ प्रश्न**

- 1) पार्थिव हीलियम का प्रादुर्भाव किस प्रकार हुआ ?
- 2) किन बातों के आधार पर बार्टलेट को यह सोचना पड़ा कि  $\text{PtF}_6$  के द्वारा जीनॉन का ऑक्सीकरण किया जा सकता है ?

- 3) क्या आप नाइट्रोजन से  $N_2^+[PtF_6]^-$  प्ररूपी यौगिक बनाने की अपेक्षा करते हैं। कारण सहित उत्तर दीजिए। (नाइट्रोजन की आयनन ऊर्जा 1403 किलोजूल मोल<sup>-1</sup> है)।
- 4) क्या आप अपेक्षा करते हैं कि जीनॉन की अपेक्षा रेडॉन अधिक स्थायी यौगिक बनाएगी? यदि ऐसा है तो क्यों?
- 5)  $XeF_2$ ,  $XeF_4$  तथा  $XeF_6$  में जीनॉन की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ बताइए।

## 11.8 उत्तर

### बोध प्रश्न

- 1) क) अपेक्षाकृत हल्की गैसों We, Ne, तथा Ar रासायनिक अक्रियता अभिक्रियाशील उत्कृष्ट गैसों अर्थात् Kr, Xe तथा Rn का दुर्लभ बाहुल्य, उत्कृष्ट गैसों की खोज में विलंब के कारण थे।  
 ख) लॉर्ड रैले ने यह देखा कि अमोनिया से रासायनिक विधियों से प्राप्त नाइट्रोजन के घनत्व की तुलना में, वायु से विलगित नाइट्रोजन का घनत्व हर बार लगभग 0.5% अधिक था। इस प्रेक्षण के आधार पर लॉर्ड रैले को वायु में किसी अतिरिक्त गैसीय तत्व की उपस्थिति का संदेह हुआ।
- 2) क) क्वथनांक, परमाणुओं/अणुओं के मध्य वानडरवाल्स बलों के अनुक्रमानुपाती होता है। आकर्षण बल जितना अधिक होगा, इन आबंधन बलों को निष्प्रभावित करने के लिए उतने ही अधिक ताप की आवश्यकता होगी, अतः क्वथनांक भी अधिक होगा।  
 ख) जैसे-जैसे इस समूह में हम He से Rn की ओर नीचे आते हैं, वैसे-वैसे उत्कृष्ट गैस परमाणुओं के मध्य वानडरवाल्स आकर्षण बल बढ़ता है, जिसके परिणामस्वरूप क्वथनांकों में स्थिर रूप से वृद्धि होती जाती है।
- 3) (i) Xe और F<sub>2</sub> का मिश्रण 2:1 if, निकैल कुसिबल,  
 (ii) XeF<sub>6</sub>  
 (iii)  $2HF + \frac{1}{2} O_2$
- 4) i) हीलियम तथा निऑन के संयोजकता कोश परिपूर्ण हैं, अतः उनमें इलेक्ट्रॉन को खोने, पाने या सहभाजन की प्रवृत्ति नहीं है। इन्हीं कारणों से He तथा Ne के यौगिक ज्ञात नहीं हैं।  
 ii) चूंकि उत्कृष्ट गैसों की अभिक्रियाशीलता अत्यन्त कम है, इसी कारण इनके यौगिक बनाने के लिए प्रबलतम ऑक्सीकारकों की आवश्यकता पड़ती है।  
 iii) क्लैथ्रेट यौगिकों में उत्कृष्ट गैसों दुर्बल वानडरवाल्स बलों द्वारा बँधी होती हैं। समूह में नीचे की ओर आने पर उत्कृष्ट गैस की ध्रुवणीयता में वृद्धि होती जाती है और साथ ही साथ वानडरवाल्स बलों में भी वृद्धि होती जाती है। अतः क्लैथ्रेट यौगिकों को बनाने की प्रवृत्ति नीचे की ओर आने पर बढ़ती जाती है।
- 5) i) वर्ग-समतलीय  
 ii) वर्ग-पिरैमिडी  
 iii) चुष्फलकीय  
 iv) विरूपित अष्टफलकीय

### अंत में कुछ प्रश्न

- 1) शैलों में रेडियोएक्टिव तत्वों के क्षय से पार्थिव हीलियम का उद्गम हुआ।
- 2) जीनॉन की प्रथम आयनन ऊर्जा ऑक्सीजन की प्रथम आयनन ऊर्जा से किंचित कम है, इसी आधार पर बार्टलेट ने सोचा कि जीनॉन को भी ऑक्सीजन की भाँति, PtF<sub>6</sub> द्वारा ऑक्सीकृत किया जा सकता है।
- 3) ऑक्सीजन और जीनॉन जिनकी आयनन ऊर्जाएँ क्रमशः 1180 किलोजूल मोल<sup>-1</sup> तथा 1170 किलोजूल मोल<sup>-1</sup> हैं, दोनों ही PtF<sub>6</sub> द्वारा ऑक्सीकृत की जा सकती हैं। परन्तु नाइट्रोजन की आयनन ऊर्जा अपेक्षाकृत अधिक अर्थात् 1403 किलोजूल मोल<sup>-1</sup> है अतः यह ऑक्सीकृत नहीं होती और  $[N_2]^+[PtF_6]^-$  प्ररूपी यौगिक नहीं बनता।

- 4) रेडॉन की अपेक्षाकृत उच्च ध्रुवणीयता और अल्प आयनन ऊर्जा के आधार पर रेडॉन से अधिक स्थायी यौगिक बनाने की अपेक्षा की जाती है ! परन्तु इसकी अत्यल्प अर्ध आयु के कारण इसके यौगिक अत्यन्त अस्थायी होते हैं ।
- 5)  $\text{XeF}_2$  में जीनों की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है,  
 $\text{XeF}_4$  में जीनों की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है,  
 $\text{XeF}_6$  में जीनों की ऑक्सीकरण अवस्था +6 है ।

---

### कुछ उपयोगी पुस्तकें

---

- 1) अकार्बनिक रसायन के सिद्धांत, बी. आर. पुरी एवं एल. आर. शर्मा, शोभनलाल नागिन चन्द एण्ड कं., दिल्ली-7
- 2) उच्चतर अकार्बनिक रसायन, सत्यप्रकाश एवं जी. डी. तुली, एस. चाँद एण्ड कं. लि., रामनगर, नई दिल्ली-5
- 3) अकार्बनिक रसायन भाग 1, (स्व.) नवीनचन्द्र सोगानी एवं गजेन्द्र कुमार रुस्तोगी, पंचशील प्रकाशन, जयपुर