அலகு 11

pகட்டத்தனிமங்கள்

அடைநோக்குகள்

இந்த அலகை கற்றபின் உங்களால் இயலக்கூடியவை

- **pகட்டத்தனிமங்களின் வேதியியலிலுள்ள பொதுவான போக்கை அறிதல்**
- **$13, 14$ஆம் தொகுதித்தனிமங்களின் இயற்பண்புகளிலும் வேதிப்பண்புகளிலுமுள்ள போக்குகளை விவரித்தல்**
- **போரான், கரிமம் ஆகியவற்றின் ஒழுங்குவிலகிய நடத்தையை விளக்கல்**
- **கரிமத்தின் புறவேற்றிய நிலைகளை விவரித்தல்**
- **போரான், கரிமம், சிலிக்கான் ஆகியவற்றின் சில முக்கியமான சேர்மங்களின் வேதியியலை அறிதல்**
- **$13, 14$ஆம் தொகுதித்தனிமங்கள், அவற்றின் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் முக்கியப்பயன்களை பட்டியலிடல்**

pகட்டத்தனிமங்களில் (உபிக்கட்டத்தனிமங் களில்) இறுதியெதிர்மின்னி மீவெளிய pபரிதியத்தில் நுழைகிறது. pபரிதியங்களின் எண்ணிக்கை மூன்று என்பதை அறிவோம்; இதனால் pபரிதியங்களில் இருக்கக்கூடிய எதிர்மின்னிகளின் மீப்பெரும எண்ணிக்கை ஆறு. இதன்விளைவாக, சீரொழுங்கட்டவணையில் ஆறு தொகுதிகளாக pகட்டத்தனிமங்கள் இருக்கின்றன. இவற்றின் தொகுதியெண்கள் 13இலிருந்து 18வரையானவை. போரான், கரிமம், நைற்றசன், ஆக்குசிசன், புளோரின், ஈலியம் ஆகியவை இந்த தொகுதிகளின் தலைப்பிலுள்ளன. அவற்றின் (ஈலியத்தைத்தவிர) பிணைவுமக்கூட்டின் எதிர்மின்னியமைவடிவம் ns^2np^{1-6}. ஆனால் எதிர்மின்னியமைவடிவங்களின் உள்ளகங்கள் வேறுபடுகின்றன.

அட்டவணை 11.1 pகட்டத்தனிமங்களின் பொது எதிர்மின்னியமைவடிவங்களும் ஆக்குசேற்றநிலைகளும்

தொகுதி	13	14	15	16	17	18
எதிர்மின்னியமைவடிவம்	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6 $(He: 1s^2)$
தொகுதியின் முதலுறுப்பினர்	B	C	N	O	F	He
தொகுதியாக்குசேற்றநிலை	$+3$	$+4$	$+5$	$+6$	$+7$	$+8$
மற்ற ஆக்குசேற்ற நிலைகள்	$+1$	$+2, -4$	$+3, -3$	$+4, +2, -2$	$+5, +3, +1, -1$	$+6, +4, +2$

தனிமங்களின் உள்ளக வேறுபாடுகள் அவற்றின் இயற் பண்புகளிலும் (அணுவாரம், அயனியாரம், அயனியா தலகவெப்பம், இன்ன பிற) வேதிப்பண்புகளிலும் விளைவுசெலுத்துகின்றன. இதனால், pகட்டத்தனிமங் களின் பண்புகளில் மிகுந்த மாறுபாடுகள் காணப்படுகின்றன. ஒரு pகட்டத்தனிமத்தின் மீயதிக ஆக்குசேற்றநிலை அதன் பிணைவும எதிர்மின்னி களின் எண்ணிக்கைக்கு (அதாவது, s, pஎதிர்மின்னி களின் மொத்தத்துக்கு) சமம். சாத்தியமான ஆக்குசேற்றநிலைகளின் எண்ணிக்கை சீரொழுங் கட்டவணையில் வலப்பக்கம்நோக்கி அதிகரிப்பது தெளிவு. இந்த*தொகுதியாக்குசேற்றநிலை*யுடன், pகட்டத்தனிமங்களுக்கு வேறு ஆக்குசேற்ற நிலைகளும் இருக்கலாம்; இந்த நிலைகள் பொதுவாக (கண்டிப்பாக என்றில்லை) பிணைவும எதிர்மின்னிகளின் எண்ணிக்கைகளிலிருந்து இரண்டால் வேறுபடுகின்றன. pகட்டத்தில் காணும் முக்கிய ஆக்குசேற்றநிலைகளை அட்டவணை 11.1 பட்டியலிடுகின்றது. போரான், கரிமம், நைற்றசன்

ஆகிய தொகுதிகளில் நிறைகுறைந்த தனிமங்களுக்கு தொகுதியாக்குசேற்றநிலை மீநிலைப்பான நிலை. ஆனால், தொகுதியின் கனத்தனிமங்களுக்கு தொகுதியாக்குசேற்ற நிலையிலிருந்து இரண்டால் குறைந்த நிலை படிப்படியாக அதிக நிலைப்புள்ளதாகிறது. தொகுதியாக்குசேற்றநிலையிலிருந்து இரண்டால் குறைந்த ஒரு நிலை இருப்பதற்கு சிலநேரங்களில் 'மந்தச்சோடிவிளைவு' காரணமாகலாம். தொகுதி யாக்குசேற்றநிலைக்கும் அதிலிருந்து இரண்டு குறைந்த நிலைக்குமான ஒப்பும நிலைப்புமைகள் தொகுதிக்குத்தொகுதி மாறுபடலாம். அவற்றை தகுந்தவிடங்களில் உரையளிப்போம்.

அன்மாழைகளும் மாழையனையங்களும் சீரொழுங்கட்டவணையில் pகட்டத்திலே உள்ளன என்பது ஆர்வமானது. தனிமங்களின் அன்மாழைத் தன்மை தொகுதியில் கீழ்நோக்கி குறைகிறது. உண்மையில், ஒவ்வொரு pகட்டத்தொகுதியிலும் மீநிறையான தனிமமே மீமாழைய இயல்புள்ளது. மாழையிலிருந்து அன்மாழைக்கு மாறுவது, தொகுதியைப்பொறுத்து, இந்த தனிமங்களின் வேதியியலில் பன்மயத்தை விளைவிக்கிறது.

பொதுவாக, அன்மாழைகளுக்கு மாழைகளை விட அதிக அயனியாதலகவெப்பமும் அதிக மின்னெதிர்மையும் உள்ளன. எனவே, நேரயனிகளை எளிதில் உண்டாக்கும் மாழைகளுக்கு மாறாக, அன்மாழைகள் எதிரயனிகளை எளிதில் உண்டாக்குகின்றன. மின்னெதிர்மையில் மாழைக ளுக்கும் அன்மாழைகளுக்குமுள்ள வேறுபாட்டால், அதிவினைய மாழைகள் அதிவினைய அன்மாழை களுடன் உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் பொதுவாக அயனிச்சேர்மங்கள். இதன் மறுபக்கமாக, அன்மாழைகள் தங்களுக்குள்ளே உருவாக்கும் சேர்மங்கள், மின்னெதிர்மையிலுள்ள வேறுபாடுகள் சிறியனவாயிருப்பதால், பெரும்பாலும் உடன்பிணை வுமத்தன்மையன. அன்மாழைத்தன்மையிலிருந்து மாழைத்தன்மைக்கு மாறுவதை இவை உருவாக்கும் ஆக்குசைடுகளால் எடுத்துக்காடலாம். அன்மாழை யாக்குசைடுகளுக்கு அமிலத்தன்மையோ நடுவத் தன்மையோ உள்ளன; மாழையாக்குசைடுகள் காரத்தன்மையன.

pகட்டத்தில் ஒரு தொகுதியின் முதல் தனிமம் அதன் மற்றத்தனிமங்களிலிருந்து இரண்டு முக்கியமான வழிகளில் வேறுபடுகிறது. முதலாவது, அளவும் அளவைச்சார்ந்த மற்றப்பண்புகளும். இந்த பண்புகளில் sகட்டத்தனிமங்களான இலித்தியமும் பெரிலியமும் காட்டும் வேறுபாடுகளை மீக்குறைந்த நிறையுள்ள pகட்டத்தனிமங்களும் காட்டுகின்றன. இரண்டாம் வேறுபாடு pகட்டத்தனிமங்களுக்கே உரியது. இது மூன்றாம் சீரொழுங்கில் தொடங்கும் தனிமங்களில் பிணைவுமக்கூட்டில் dபரிதியங்கள் இருப்பதாலும் இரண்டாம் சீரொழுங்குத் தனிமங்களில் அவை இல்லாததாலும் ஏற்படுகிறது. போரானில் தொடங்கும் இரண்டாம் சீரொழுங்கின் pகட்டத்தனிமங்களுக்கு மீப்பெருமப்பிணைவுமை (ஒரு $2s$, மூன்று $3p$ பரிதியங்கள்) நான்கு. மாறாக, pதொகுதிகளின் மூன்றாம் சீரொழுங்கில் $3s^2 3p^n$ என்ற எதிர்மின்னியமைவடிவங்களுள்ள தனிமங்க ளில் எதிர்மின்னிகள் இல்லாத dபரிதியங்கள் உள்ளன; இவை $3p, 4s$ ஆகிய ஆற்றன்மட்டங்களுக்கு இடையில் உள்ளன. இந்த dபரிதியங்களை பயன்படுத்தி மூன்றாம் சீரொழுங்குத்தனிமங்கள் தங்கள் பிணைவுமையை நான்குக்கு மேல் விரிக்கலாம். சான்றாக, போரான் BF_4^-ஐ மட்டுமே உருவாக்குகிறது; ஆனால் அலுமினியம் AlF_6^{2-}அயனியை தருகிறது. இந்த dபரிதியங்கள் இருப்பது கனத்தனிமங்களின் வேதியியலில் வேறு பல வழிகளிலும் விளைவுசெலுத்துகிறது. அளவும் dபரிதியங்கள் இருப்பதும் சேர்ந்து இந்த தனிமங்கள் பகரப்பிணைப்பை (πபிணைப்பை) உண்டாக்கும் இயன்மையில் விளைவூட்டுகின்றன. இந்த தொகுதிகளின் முதல் உறுப்பினர்கள் $p\pi - p\pi$ பிணைப்புகளை தன்னுடனும் ($C = C, C \equiv C, N \equiv N$) மற்ற இரண்டாம் சீரொழுங்குத்தனிமங்களுடனும் ($C = O, C = N, C \equiv N, N = O$) உண்டாக்குகின்றன. இவ்வகையான பகரப்பிணைப்பு pகட்டத்தின் கனத்தனிமங்களுக்கு அவ்வளவாக வலுவில்லா தவை. கனத்தனிமங்கள் பகரப்பிணைப்புகளை உண்டாக்குகின்றன; ஆனால் இவற்றில் dபரிதியங் கள் பங்குபெறுகின்றன ($d\pi - p\pi, d\pi - d\pi$). இந்த dபரிதியங்கள் pபரிதியங்களைவிட அதிக ஆற்றலுள்ளவை; அதனால், மூலக்கூறுகளின் மொத்த நிலைப்புமைக்கு இவை இரண்டாம் சீரொழுங்குத் தனிமங்களின் $p\pi - p\pi$பிணைப்புகளைவிட குறைவாகவே பங்களிக்கின்றன. ஆனால், கனத்தனிமங்களின் இனங்களில் ஈதலெண்கள் அதே ஆக்குசேற்றநிலையிலுள்ள முதற்றனிமத்தைவிட அதிகமாயிருக்கலாம். சான்றாக, +5 ஆக்குசிசேற்ற நிலையில், N, P ஆகிய இரண்டும் ஆக்குசவெதிரயனி களை உண்டாக்குகின்றன: NO_3^- (நைற்றசனின் pபரிதியம் பங்குபெறும் πபிணைப்புடன் மூவீதல்), PO_4^{3+} (s, p, d பரிதியங்கள் பங்களிக்கும் πபிணைப்புடன் நாலீதல்). இந்த அலகில் சீரொழுங்கட்டவணையின் 13,14ஆம் தொகுதித் தனிமங்களின் வேதியியலை படிப்போம்.

11.1 13ஆம் தொகுதித்தனிமங்கள்: போரானின் தொகுதி

இந்தத்தொகுதியின் தனிமங்களின் பண்புகள் மாறுபட்டவை. போரான் ஒரு சராசரியான அன்மாழை. அலுமினியம் மாழை; ஆனால் அதற்கு போரானையொத்த பல வேதிப்பண்புகளும் இருக்கின்றன. காலியம், இண்டியம், தாலியம், நிகோனியம் ஆகியவை கிட்டத்தட்ட முழுவதுமாக மாழைகள்.

போரான் மலினங்குறைந்த தனிமம். அதன் பெருமளவு அடுபோரிகவமிலம் (H_3BO_3), போராச்சு ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), கெருனைட்டு ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) ஆகிய வடிவங்களில் கிடைக்கிறது. இந்தியாவில் போராச்சு இலடாக்கிலுள்ள புகாப்பள்ளத்தாக்கிலும் இராசசுத்தானிலுள்ள சாம்பரேரியிலும் கிடைக்கிறது. நிலமேலோட்டில் போரானின் மலினம் நிறையால் 0.0001%ஐவிட குறைவு. போரானின்

இரண்டு சமவிடத்தான்கள் உள்ளன. அவை $^{10}B(19\%), {}^{11}B(81\%)$.

அலுமினியம் நிலமேலோட்டில் மீமலின மாழை (நிறையால் 8.3%); ஆக்குசிசனுக்கும் (45.5%) சிலிக்கானுக்கும் (27.7%) அடுத்தபடியாக மூன்றாவது மீமலினத்தனிமம். பாக்குசைட்டும் $(Al_2O_3.2H_2O)$ பனிக்கல்லும் (Na_3AlF_6) அலுமினியத்தின் முக்கியமான கனிமங்கள். இந்தியாவில் இது மத்தியப்பிரதேசம், கர்நாடகா, ஒரிசா, சம்மு ஆகிய இடங்களில் மைக்காவாக கிடைக்கிறது.

காலியம், இண்டியம், தாலியம் ஆகியவை இயற்கையில் மேலும் மலினங்குறைந்த தனிமங்கள். நிகோனியத்தின் அடையாளம் Nh, அணுவெண் 113, அணுநிறை 286 அறிய. எதிர்மின்னியமைவடிவம் $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$. இதுவரை இதை சிற்றளவிலே தயாரித்திருக்கிறார்கள். இதன் மீநிலைப்புமச் சமவிடத்தானின் அரையாயுள் 20 நொடிகள். இக்காரணங்களால் செயற்கையாகத்தயாரித்த நிகோனியத்தின் வேதியியலை நிலைநாட்டவில்லை. மற்ற 13ஆம் தொகுதித்தனிமங்களின் இயற்பண்பு களையும் வேதிப்பண்புகளையும் கீழே காண்போம்.

11.1.1 எதிர்மின்னியமைவடிவம்

இந்த தனிமங்களின் வெளியெதிர்மின்னி யமைவடிவம் ns^2np^1. எதிர்மின்னியமைவடிவத்தை கூர்ந்து கவனிக்கும்போது போரானுக்கும் அலுமினியத்துக்கும் மந்தவளிமங்களின் உள்ளகம் இருப்பதையும், காலியத்துக்கும் இண்டியத்துக்கும் மந்தவளிமத்துடன் 10 dஎதிர்மின்னிகளும் உள்ள கங்களாயிருப்பதையும், தாலியத்துக்கு மந்த வளிமத்துடன் 14 fஎதிர்மின்னிகளும் உள்ளக மாயிருப்பதையும் காண்கிறோம். இவ்வாறு, இந்த தனிமங்களின் எதிர்மின்னிக்கட்டமைப்புகள் அலகு 10இல் நாம் கண்ட முதலிரண்டு தொகுதிகளைவிட மேலும் சிக்கலானவை. இந்த வேறுபாடு இந்த தொகுதிகளின் பண்புகளிலும் வேதியியலிலும் விளைவுகளை ஏற்படுத்துகின்றன.

11.1.2 அணுவாரம்

தொகுதியில் கீழே செல்லும்போது அடுத்தடுத்த உறுப்பினருக்கு ஒரு எதிர்மின்னிக்கூடு சேர்கிறது; இதனால் அணுவாரம் அதிகரிப்பதை எதிர் பார்ப்போம். ஆனால், ஒரு விலகலையும் காணலாம். காலியத்தின் அணுவாரம் அலுமினியத்தைவிட குறைவானது. இதை உள்ளக எதிர்மின்னியமை வடிவங்களின் மாறுபாட்டால் புரிந்துகொள்ளலாம். காலியத்தில் 10 கூடுதலான dயெதிர்மின்னிகள் கூடுதலான அணுக்கருமின்மத்திலிருந்து நன்கு கவசமிடவில்லை (அலகு 2). இதன்விளைவாக, காலியத்தின் அணுவாரம் $(135\ pm)$ அலுமினியத் தினதைவிட $(143\ pm)$ குறைவு.

11.1.3 அயனியாதலகவெப்பம்

அயனியாதலகவெப்பம் பொதுப்போக்கில் எதிர்பார்க்கும்படி தொகுதியின் கீழ்நோக்கி படிப்படியாக குறையவில்லை. போரானைவிட அலுமினியத்தின் அயனியாதலகவெப்பம் குறைவது அளவு அதிகரிப்பதுடன் தொடர்பானது. அயனியாதலக வெப்பத்தில் அலுமினியத்துக்கும் (Al) காலியத்துக்குமிடையிலும் (Ga) இண்டியத் துக்கும் (In) தெலுரியத்துக்குமிடையிலும் (Tl) கண்டறியும் தொடர்ச்சியின்மை குறைந்த கவசமிடுமையுள்ள d, f எதிர்மின்னிகள் அதிகரிக்கும் அணுக்கருமின்மங்களை ஈடுசெய்ய இயலாததால் ஏற்படுகிறது.

ஓரணுவின் அடுத்தடுத்த அயனியாதலக வெப்பங்கள் எதிர்பார்த்தபடி $\Delta_{அய}H_1 < \Delta_{அய}H_2 < \Delta_{அய}H_3$ என்ற முறைமையில் இருக்கின்றன. முதல் மூன்று அயனியாதலகவெப்பங்களின் கூட்டுத் தொகை மிகவும் அதிகம். இதன் விளைவுகள் இவற்றின் வேதிப்பண்புகளில் வெளியாகின்றன.

11.1.4 மின்னெதிர்மை

மின்னெதிர்மை தொகுதியின் கீழ்நோக்கி முதலில் Bஇலிருந்து Alக்கு குறைந்து பிறகு சற்றே அதிகரிக்கிறது (அட்டவணை 11). இது தனிமங் களின் அணுவளவிலுள்ள ஒப்பிசைவின்மையால் எழுகிறது.

அட்டவணை 11. 12, 13ஆந்தொகுதித்தனிமங்களின் அணுப்பண்புகளும் இயற்பண்புகளும்

பண்பு		தனிமம்				
		போரான் B	அலுமினியம் Al	காலியம் Ga	இண்டியம் In	தாலியம் Tl
அணுவெண்		5	13	31	49	81
அணுநிறை (அறிய)		10.81	26.98	69.72	114.82	204.38
எதிர்மின்னியமைவடிவம்		$[He]2s^22p^1$	$[Ne]2s^23p^1$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
அணுவாரம் $/pm^a$		(88)	143	135	167	170
அயனியாரம் M^{3+}/pm^b		(27)	53.5	62.0	80.0	88.5
அயனியாரம் M^+/pm		–	–	120	140	150
அயனியாதல கவெப்பம் $(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta_{அய}H_1$	801	577	579	558	589
	$\Delta_{அய}H_1$	2427	1816	1979	1820	1971
	$\Delta_{அய}H_1$	3659	2744	2962	2704	2877

மின்னெதிர்மை[c]	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
அடர்வு $/g\ cm^{-3}$ 298 Kஇல்	2.35	2.70	5.90	7.31	11.85
உருகுநிலை $/K$	2453	933	303	430	576
கொதிநிலை $/K$	3923	2740	2676	2353	1730
$E^0\ /V\ \ (M^{3+}/M)$	–	-1.66	-0.56	-0.34	$+1.26$
$E^0\ /V\ \ (M^{+}/M)$	–	$+0.55$	-0.79 (அமி) -1.39 (கார)	-0.18	-0.34

a மாழையாரம், b ஈதலெண் 6, c பாலிங்களவம்

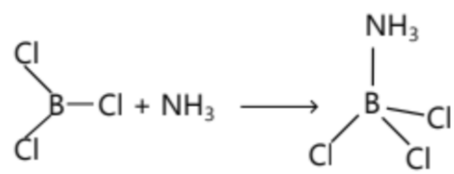
11.1.5 இயற்பண்புகள்

போரான் அன்மாழைத்தன்மையுள்ளது. இது மிகவும் கடினமான நீலநிறத்திண்மம். பல புறவேற்றிய வடிவங்களில் உள்ளது. மிகவலுவான படிகவணிக்கட்டினால் போரானின் உருகுநிலை வழக்கத்துக்குமாறாக உயர்ந்தது. எஞ்சிய உறுப்பினர்கள் குறைந்த உருகுநிலையும் அதிக மின்கடத்துமையுமுள்ள மென்மையான மாழைகள். காலியத்தின் உருகுநிலை வழக்கத்துக்குமாறான அளவில் $(303\ K)$ குறைவாயிருப்பதால் அது கோடைக்காலத்தில் நீர்மமாக இருக்கலாம். இதன் உயர்கொதிநிலையால் $(2676\ K)$ உயர்வெப்பநிலை களை அளப்பதில் இது பயன்படுகிறது. தனிமங்களின் அடர்வு தொகுதியின் கீழ்நோக்கி போரானிலிருந்து தாலியத்துக்கு அதிகரிக்கிறது.

11.1.6 வேதிப்பண்புகள்

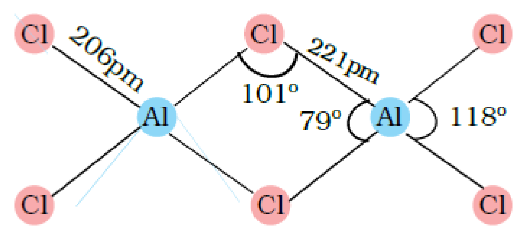
போரானின் சிறிய அளவினால் அதன் முதல் மூன்று அயனியாதலகவெப்பங்களின் கூட்டுத் தொகை மிக அதிகம். இது $+3$அயனிகள் உருவாவதை தடுத்து உடன்பிணைவுமச் சேர்மங்களை உண்டாக்கத்தூண்டுகிறது. போரானி லிருந்து அலுமினியத்துக்கு நகரும்போது, அலுமினியத்தின் முதல் மூன்று அயனியாத லகவெப்பங்களின் கூட்டுத்தொகை கணிசமாக குறைகிறது; இதனால் Al^{3+}அயனிகள் உருவாகின்றன. உண்மையில், அலுமினியம் அதிகமாக மின்னேர்மையான மாழை. ஆனால் தொகுதியின் கீழ்ச்செல்ல, இடைப்பட்ட d, fபரிதியங்களின் கவசமிடும் விளைவு குறைவானதால், அதிகரிக்கும் விளைவுறு அணுக்கருமின்மம் nsஎதிர்மின்னிகளை இறுக்கமாக வைத்து (மந்தச்சோடிவிளைவுக்கு காரணமானது) அவை பிணைப்பில் ஈடுபடுவதை மட்டுப்படுத்துகிறது. இதன் விளைவாக, pபரிதிய எதிர்மின்னிகளே பிணைப்பில் ஈடுபடுகின்றன. உண்மையில், Ga, In, Tl ஆகியவற்றில், $+1$, $+3$ ஆகிய ஆக்குசேற்றநிலைகளை காண்கிறோம். $+1$ஆக்கு சேற்றநிலையின் ஒப்பும நிலைப்புமை கனத்தனிமங்களுக்கு $Al < Ga < In < Tl$ என்ற முறைமையில் அதிகரிக்கிறது. தாலியத்தில் $+1$ஆக்குசேற்றநிலை மேலோங்குகிறது; $+3$ஆக்கு சேற்றநிலை மிகவும் ஆக்குசேற்றத்தன்மையுள்ளது. $+1$ஆக்குசேற்றநிலையிலுள்ள சேர்மங்கள், ஆற்றல் களின் அடிப்படையில் நாம் எதிர்பார்ப்பதுபோலவே, ஆக்குசேற்றநிலையிலுள்ள சேர்மங்களைவிட அதிக அயனித்தன்மையன.

முப்பிணைவும நிலையில், இந்த தனிமங்களின் சேர்மங்களில் மூலக்கூறின் (சான்றாக, BF_3இல் போரான்) மைய அணுவைச்சுற்றியுள்ள எதிர்மின்னி களின் எண்ணிக்கை 6க்குமேல் இருக்கவியலாது. இதைப்போன்ற எதிர்மின்னிக் குறைவான மூலக் கூறுகள் நிலைப்பும எதிர்மின்னியமைவடிவத்தை அடைய ஒரு எதிர்மின்னிச்சோடியை ஏற்கும் போக்குள்ளவை; இதனால், இவை நூயியமிலங்களாக செயலாற்றுகின்றன. தொகுதியின் கீழாக அளவு அதிகரிப்பதுடன் நூயியமிலமாக செயலாற்றும் இந்தப்போக்கு குறைகிறது. BCl_3 அம்மோனியா விலிருந்து ஒரு எதிர்மின்னித் தனிச்சோடியை எளிதில் ஏற்று $BCl_3.NH_3$ஐ உருவாக்குகிறது.



சமத்தளம் நான்முகி

$AlCl_3$ இருமமாவதால் நிலைப்படைகிறது.



முப்பிணைவுமநிலையில் பெரும்பான்மை யானவை உடன்பிணைப்புச்சேர்மங்கள் என்பதால் நீரில் நீராற்பகுப்புறுகின்றன. சான்றாக, முக்குளோரைடுகள் நீராற்பகுப்புறும்போது நான்முக $[M(OH)_4]^-$ இனத்தை உண்டாக்குகின்றன; Mஇன் கலப்பினமாதல் sp^3. அலுமினியக்குளோரைடு அமிலமாக்கிய நீரியக்கரைசலில் எண்முக $[Al(H_2O)_6]^{3+}$அயனியை உண்டாக்குகிறது. இந்த கூட்டுமவயனியில் அலுமினியத்தின் எல்லா $3d$பரிதியங்களும் பங்கேற்கின்றன; Alஇன் கலப்பினமாதல் sp^3d^2.

சிக்கல் 11.1

Al^{3+}/Alக்கு செந்தர மின்வாயழுத்த மதிப்பு $E^0 = -1.66\ V$; Tl^{3+}/Tlக்கு $E^0 = +1.26\ V$.

கரைசலில் M^{+3}அயனி உருவாவதையும் இரண்டு மாழைகளின் மின்னேர்மத்தையும் முன்னறிக.

தீர்வு

இரண்டு அரைவினைகளுக்குமான செந்தர மின்வாயழுத்த மதிப்புகள் அலுமினியம் Al^{3+}(நீரி) அயனிகளை உண்டாக்க அதிக ஆர்வமுள்ளது என்றும் Tl^{3+}அயனி கரைசலில் நிலைப்பற்றது மட்டுமல்லாமல் வலுவான ஆக்குசேற்றி என்றும் காட்டுகின்றன. அதாவது, கரைசலில் Tl^{3+}ஐவிட Tl^{+} அதிக நிலைப்பானது. $+3$அயனிகளை எளிதில் உண்டாக்கும் அலுமினியம் தாலியத்தைவிட அதிக மின்னேர்மமானது.

(அ) வளியுடன் வேதிவினைமை

போரான் படிகவடிவில் வினைமையற்றது. அலுமினியம் மேற்பரப்பில் ஒரு மெல்லிய ஆக்குசைட்டுப்படலத்தை உண்டாக்குகிறது; இந்தப்படலம் மாழை மேலும் விளைவுக்குள்ளா காமல் காக்கிறது. படிகவடிவற்ற போரானும் அலுமினியமாழையும் வளியில் சூடாக்கப்படும் போது B_2O_3, Al_2O_3. ஆகியவற்றை உண்டாக்கு கின்றன. உயர்வெப்பநிலைகளில் இருநைற்றச னுடன் நைற்றைட்டுகளை உண்டாக்குகின்றன.

$$2E(\text{தி}) + 3O_2(\text{வ}) \xrightarrow{\Delta} 2E_2O_3(\text{தி})$$

$$2E(\text{தி}) + N_2(\text{வ}) \xrightarrow{\Delta} 2EN(\text{தி}) \qquad E = \text{தனிமம்}$$

இந்த ஆக்குசைடுகளின் இயல்பு தொகுதியில் மேலுங்கீழுமாக மாறுடுகிறது. போரான்மூவாக்கு சைடு அமிலமானது; காரவாக்குசைடுகளுடன் (மாழையாக்குசைடுகளுடன்) வினையாகி மாழைப் போரேட்டுகளை உண்டாக்குகிறது. அலுமினியவாக் குசைடும் காலியவாக்குசைடும் படிகமற்றவை; இண்டியவாக்குசைடும் தாலியவாக்குசைடும் காரப் பண்புள்ளவை.

(ஆ) அமிலங்களுடனும் காரங்களுடனும் வேதிவினைமை

மிதமான வெப்பநிலைகளிலும் போரான் அமிலங்களுடனோ காரங்களுடனோ வினையாவ தில்லை; ஆனால் அலுமினியம் கனிமவமிலங்க ளிலும் நீர்மக்காரங்களிலும் கரைந்து இருமிரப் பண்பை காட்டுகிறது.

அலுமினியம் நீர்த்த ஐதரசக்குளோரிகவமிலத் தில் கரைந்து ஈரைதரசனை வெளியேற்றுகிறது.

$$2Al(\text{தி}) + 6HCl(\text{நீரி}) \rightarrow 2Al^{3+}(\text{நீரி}) + 6Cl^{-}(\text{நீரி}) + 3H_2(\text{வ})$$

ஆனால், செறிந்த நைற்றிகவமிலம் அலுமினி யத்தை வினையிலாததாக்குகிறது; எவ்வாறெனின், மேற்பரப்பில் ஒரு ஆக்குசைட்டுப்படலம் தோன்றி காப்பிடுகிறது.

அலுமினியம் நீரியக்காரங்களுடனும் வினை யாகி ஈரைதரசனை வெளியேற்றுகிறது.

$$2Al(\text{தி}) + 2NaOH(\text{நீரி}) + 6H_2O(\text{நீ}) \rightarrow 2Na^{+}[Al(OH)_4]^{-}(\text{நீரி}) + 3H_2(\text{வ})$$

இங்கு உண்டாகும் கூட்டுமவுப்பு சோடியநாலைதராக் குசவலுமினேட்டு(III).

(இ) உப்பாக்கிகளுடன் வேதிவினைமை

இந்த தனிமங்கள் உப்பாக்கிகளுடன் வினையாகி மூவுப்பாக்கிகளை (TlI_3 தவிர) உண்டாக்குகின்றன.

$$2E(\text{தி}) + 3X_2(\text{வ}) \rightarrow 2EX_3(\text{தி}); \ (X = F, Cl, Br, I)$$

சிக்கல் 11.2

படிகமற்ற அலுமினியக்குளோரைட்டின் புட்டிலைச்சுற்றிலும் வெள்ளை ஆவி தோன்றுகிறது. காரணங்கூறுக.

தீர்வு

படிகமற்ற அலுமினியக்குளோரைடு வளிக்கோளத்திலுள்ள ஈரத்தால் பகுதிநீரா்ற் பகுப்புற்று HCl வளிமத்தை வெளியிடுகிறது. ஈரமான HCl வெண்ணிறமாக தோன்றுகிறது.

11.2 முக்கியமான போக்குகளும் போரானின் ஒழுங்குவிலகிய பண்புகளும்

13ஆந்தொகுதித்தனிமங்களின் வேதிநடத்தை யில் சில முக்கியமான போக்குகளை காணலாம். முக்குளோரைடுகளும் முப்புரோமைடுகளும் மூவயோடைடுகளும் உடன்பிணைப்புச்சேர்மங்களா தலால் நீரில் நீராற்பகுப்புறுகின்றன. போரானைத் தவிர, $[M(OH)_4]^{-}$ என்ற நான்முக இனங்களும் $[M(H_2O)_6]^{3+}$ என்ற எண்முக இனங்களும் நீரியவூடகத்தில் இருக்கின்றன.

ஒரும முக்குளோரைடுகள் எதிர்மின்னிக் குறைவாயிருப்பதால் வலுவான நூயியமிலங்கள். போரான்முக்குளோரைடு NH_3 போன்ற நூயிக் காரங்களுடன் எளிதில் வினையாகி போரானின் எண்வத்தை முழுமையாக்குகின்றன.

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

dபரிதியங்கள் இல்லாததாலே போரானின் மீயதிகப்பிணைவுமை 4. அலுமினியத்துக்கும் மற்ற தனிமங்களுக்கும் dபரிதியங்கள் இருப்பதால் 4க்கு மேலான மீயதிகப்பிணைவுமையை எதிர்பார்க்க லாம். பெரும்பாலான மற்ற மாழையுப்பாக்கிகள் (சான்றாக, $AlCl_3$) உப்பாக்கிப்பாலத்தால் இருமமா கின்றன (Al_2Cl_6). இந்த உப்பாக்கிப்பாலமுள்ள சேர்மங்களில் மாழையினம் உப்பாக்கிகளிலிருந்து எதிர்மின்னிகளை ஏற்பதால் தன் எண்வத்தை முழுமையாக்குகிறது.

சிக்கல் 11.3

போரான் BF_6^{-}அயனியை உருவாக்க வியலாது. விளக்குக.

தீர்வு

dபரிதியங்கள் இல்லாததால் போரான் எண்வத்தை விரிவாக்க இயலவில்லை. எனவே, போரானின் மீப்பெரும பிணைவுமை 4ஐ மீறவியலாது.

11.3 போரானின் சில முக்கியமான சேர்மங்கள்

போரானின் சில பயனுள்ள சேர்மங்கள் போராச்சு, அடுபோரிகவமிலம், இருபோரேன் ஆகியவை. இவற்றின் வேதியியலை நாம் சுருக்கமாக கற்போம்.

11.3.1 போராச்சு

இது போரானின் அதிமுக்கியமான சேர்மம். இது $Na_2B_4O_7.10H_2O$ என்ற வாய்ப்பாடுள்ள வெள்ளையான படிகத்திண்மம். உண்மையில் இதில் $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ என்ற நான்ம அலகுகள் உள்ளன. இதனால், சரியான வாய்ப்பாடு $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$. போராச்சு நீரில் கரைந்து ஒரு காரக்கரைசலை தருகிறது.

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3 \text{ அடுபோரிகவமிலம்}$$

சூடாக்கும்போது போராச்சு முதலில் நீர்மூலக்கூறுகளை இழந்து வீக்கமடைகிறது. மேலும் சூடாக்கும்போது ஒரு ஒளிபுகு நீர்மமாகிறது. இந்த நீர்மம் உறையும்போது போராச்சுப்பரல் என்ற கண்ணாடிபோன்ற பொருள் உருவாகிறது.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O \xrightarrow{\Delta} Na_2B_4O_7 (\text{சோடியமேற்போரேட்டு}) \xrightarrow{\Delta} 2NaBO_2 + B_2O_3 (\text{போரிகநீரிலி})$$

பல இடைமாழைகளின் மேற்போரேட்டுகள் தனித்தன்மையான நிறங்களுள்ளவை. எனவே அவற்றை சோதனைக்கூடத்தில் இனங்காண போராச்சுப்பரற்சோதனை பயன்படுகிறது. சான்றாக, போராச்சை CoOஉடன் ஒரு பிளாட்டினக்கம்பிமீது வைத்து புன்சனெரிப்பியின் சுடரில் சூடாக்கும்போது நீலநிறமான $Co(BO_2)_2$ப்பரல் உண்டாகிறது.

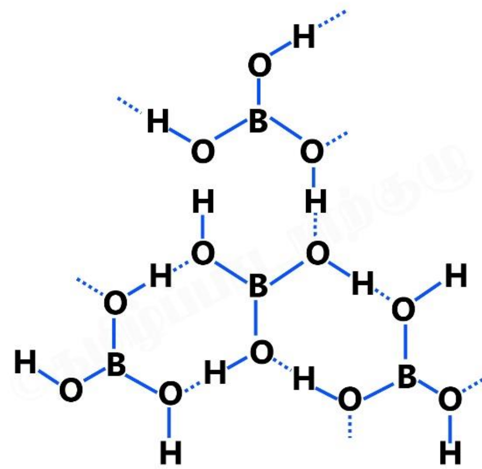
11.3.2 அடுபோரிகவமிலம்

அடுபோரிகவமிலத்தை (H_3BO_3) போரிகவமிலம் என்றும் அழைப்பதுண்டு. இது தொடுவதற்கு வழவழப்பான வெள்ளையான படிகத்திண்மம். இது நீரில் சற்றே கரையக்கூடியது; ஆனால் வெந்நீரில் அதிகம் கரைகிறது. இதை போராச்சின் நீரியக் கரைசலை அமிலமாக்குவதால் தயாரிக்கலாம்.

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

போரானின் உப்பாக்கைடுகள், ஐதரைடுகள் போன்ற பெரும்பான்மையான போரான்சேர்மங் களை நீராற்பகுப்பதாலும் (நீருடனோ நீர்த்த அமிலத்துடனோ வினையாக்கல்) இதை தயாரிக்கலாம்.

இதற்கு ஒரு படலக்கட்டமைப்பு உள்ளது. படம் 11.1இல் காட்டியபடி, தளமான BO_3 அலகுகள் ஐதரசப்பிணைப்புகளால் இணைகின்றன.



படம் 11.1 போரிகவமிலத்தின் கட்டமைப்பு. புள்ளிக்கோடுகள் ஐதரசப்பிணைப்பை குறிக்கின்றன.

போரிகவமிலம் ஒரு ஒற்றைக்கார மென்னமிலம். இது நேர்மின்னியமிலமன்று; ஆனால் ஐதராக்குச வயனியிலிருந்து எதிர்மின்னிகளை ஏற்பதன்மூலம் நூயியமிலமாக செயலாற்றுகிறது.

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

அடுபோரிகவமிலத்தை $370\ K$க்குமேல் சூடாக்கும்போது மேற்போரிகவமிலம் (HBO_2) உண்டாகிறது. இது மேலும் சூடாக்கும்போது போரிகவாக்குசைட்டை (B_2O_3) தருகிறது.

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

சிக்கல் 11.4

போரிகவமிலத்தை ஏன் மென்னமிலமாக கருதுகிறோம்?

தீர்வு

ஏனெனில், இது தானாகவே H^+அயனியை வெளியிடவியலாது. இது தன் எண்வத்தை நிறைவாக்க நீர்மூலக்கூறிலிருந்து OH^-அயனியை பெற்று அதனாலே H^+அயனியை வெளியிடுகிறது.

11.3.3 இருபோரேன், B_2H_6

நாமறிந்த மீயெளிமையான போரானைதரைடு இருபோரேன். இதை தயாரிக்க போரான்முப்புளோரைட்டை $LiAlH_4$, இருமீத்தைலீத்தர் ஆகியவற்றுடன் சேர்க்கிறோம்.

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

இருபோரேனின் ஒரு வசதியான சோதனைக் கூடத்தயாரிப்பில் சோடியப்போரவைதரைட்டை அயோடின் ஆக்குசேற்றுகிறது.

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

தொழிலக அளவில் இருபோரேனை தயாரிக்க BF_3ஐ சோடியவைதரைட்டுடன் வினையாக்கு கிறோம்.

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

இருபோரேன் நிறமற்றதும் அதிக நச்சுவமுமான வளிமம்; கொதிநிலை $180\ K.$ வளியுடன் தொடர்புறும்போது தானாகவே தீப்பற்றுகிறது. ஆக்குசிசனில் எரிந்து பேரளவான வெப்பத்தை வெளியிடுகிறது.

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O;$$
$$\Delta_{\text{எரி}}H^0 = -1976\ kJ\ mol^{-1}$$

பெரும்பாலான உயர்போரேன்களும் வளியில் தானாக தீப்பற்றக்கூடியவை. போரேன்கள் நீரில் எளிதில் நீராற்பகுப்படைந்து போரிகவமிலத்தை தருகின்றன.

$$B_2H_6(\text{வ}) + 6H_2O(\text{நீ}) \rightarrow 2B(OH)_3(\text{நீரி}) + 6H_2(\text{வ})$$

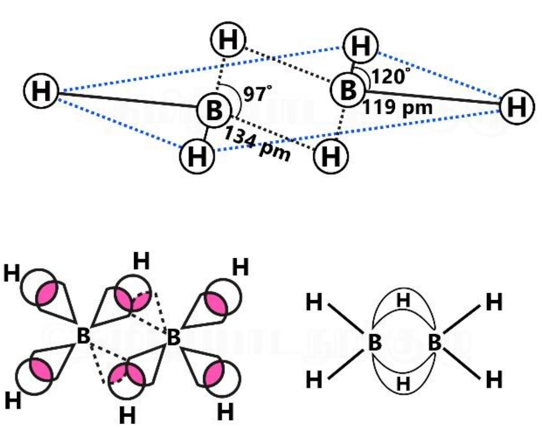
இருபோரேன் நூயிக்காரங்களுடன் பிளவுவினைகளில் ஈடுபட்டு போரேனின் சேர்த்தற்சேர்மங்களான $BH_3.L$ஐ தருகிறது. சான்றாக,

$$B_2H_6 + 2NMe_3 \rightarrow 2BH_3.NMe_3$$
$$B_2H_6 + 2CO \rightarrow 2BH_3.CO$$

இருபோரேனும் அம்மோனியாவும் வினையாகி, முதலில் $B_2H_2.2NH_3$ஐ தருகிறது. இது $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]$ என்ற வாய்ப்பாட்டால் குறிக்கத்தக்கது. பிறகு, சூடாக்கும்போது போரசீனை $(B_3N_3H_6)$ தருகிறது. BHதொகுதிகளும் NHதொகுதிகளும் மாறிமாறி வரும் இதன் வளையக்கட்டமைப்பால் இதை 'அலார்கனிகப்பென்சீன்' என்கிறோம்.

$$3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow 3[BH_3(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$$
$$\xrightarrow{\text{வெப்பம்}} 2B_3N_3H_6 + 12H_2$$

இருபோரேனின் கட்டமைப்பை படம் 11.2இல் மேலுள்ளது காட்டுகிறது. நான்கு நுனிய ஐசரசவணுக்களும் இரண்டு போரானணுக்களும் ஒரு (நீலச்செவ்வகமாக காட்டிய) தளத்தில் கிடக்கின்றன. தளத்தின் கீழும் மேலுமாக இரண்டு பாலமிடும் ஐதரசன்கள் உள்ளன. நான்கு நுனிய $B-H$பிணைப்புகளும் இயல்பான இருமைய ஈரெதிர்மின்னிய (அதாவது இரண்டு மையங்களும் இரண்டு எதிர்மின்னிகளுமுள்ள) பிணைப்புகள். மற்ற இரண்டு பாலப்பிணைப்புகளும் $(B-H-B)$ வேறுபட்டவை. இவற்றை படம் 11.2இல் கீழுள்ளதில் காட்டியதைப்போல் மும்மைய (மூன்று மையங்களுள்ள) ஈரெதிர்மின்னியப்பிணைப்புகளாக விவரிக்கலாம்.



படம் 11.2 இருபோரேனின் கட்டமைப்பும் பிணைப்புகளும். ஒவ்வொரு B அணுவும் sp^3கலப்பினமாகிறது. ஒவ்வொன்றிலுமுள்ள நான்கு sp^3கலப்பினங்களுள் ஒன்றில் எதிர்மின்னிகள் இல்லை. இதை படத்தில் உடைகோடுகளால் காட்டியிருக்கிறோம். நுனிய $B-H$பிணைப்புகள் வழக்கமான இருமைய ஈரெதிர்மின்னியப்பிணைப்புகள்; ஆனால், இரண்டு பாலப்பிணைப்புகள் மும்மைய ஈரெதிர்மின்னியப்பிணைப்புகள். மும்மைய ஈரெதிர்மின்னியப்பிணைப்புகளை வாழைப்பழப்பிணைப்புகள் என்றும் அழைக்கிறோம்.

போரான் ஐதரசப்போரேட்டுகள் என்ற சேர்மங்களையும் உண்டாக்குகிறது. இவற்றுள் மீமுக்கியமானது நான்முக $[BH_4]^-$அயனி. பல மாழைகளின் நாலைதரசப்போரேட்டுகளை அறிவோம். **போரவைதரைடு**கள் என்றும் வழங்கும் இலித்தியநாலைதரசப்போரேட்டையும் சோடிய நாலைதரசப்போரேட்டையும் தயாரிக்க மாழையைதரைடுகளை B_2H_6உடன் இருமீத்தைலீத்தரில் வினையாக்குகிறோம்.

$$2MH + B_2H_6 \rightarrow 2M^+[BH_4]^-;\ [M = Li, Na]$$

$LiBH_4$, $NaBH_4$ ஆகிய இரண்டுமே ஆர்கனியத் தொகுத்தாக்கங்களில் ஆக்குசிறக்கியாக பயன்படுகின்றன. இவை மற்ற மாழைபோரவைதரைடுகளின் தயாரிப்பில் பயனுள்ள தொடக்கப்பொருள்கள்.

11.4 போரான், அலுமினியம், அவற்றின் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் பயன்கள்

போரான் உயர் உருகுநிலையுள்ள மிகக் கடினமான திண்மம்; ஒளிவிலக்கக்கூடியது; குறைந்த அடர்வும் குறைந்த மின்கடத்துமையும் உள்ளது. இந்தப்பண்புகளால் இதற்கு பல பயன்கள் உள்ளன. போரானாரிழைகள் குண்டுபாயாத ஆடைகளையும் விமானங்களுக்கான நிறைகுறைந்த தொகுமப் பொருண்மங்களையும் செய்ய பயன்படுகிறது. போரான்10 (^{10}B) நொதுமிகளை அதிகம் உட்கவர்வதால் மாழைப்போரைடுகள் அணுக்கருத் தொழிலகத்தில் காப்புக்கவசங்களாகவும் கட்டுப் பாட்டுக்கோல்களாகவும் பயன்படுகின்றன. போராச்சுக்கும் போரிகவமிலத்துக்குமான முதன்மையான தொழிலகப்பயன்பாடு வெப்பத்தடையமளிக்கும் பைரசக்கண்ணாடி, கண்ணாடிக்கம்பளி, நாரிழைக் கண்ணாடி ஆகியவற்றின் தயரிப்பிலுள்ளது. போராச்சு மாழைகளின் வெப்பவொட்டலில் பாயமாகவும், மட்கலங்களில் வெப்பத்தையும் கீறலையும் கறையையும் எதிர்க்கும் மினுக்கூட்டப்பூச்சாகவும், மருத்துவச்சோப்புகளின் உள்ளடங்கியாகவும் பயன்படுகிறது. அடுபோரிகவமிலத்தின் ஒரு நீரியக்கரைசல் ஒரு மிதமான பொதுக்கிருமியெதிர்ப்பியாக பயன்படுகிறது.

அலுமினியம் அதிக விறைப்புவலிமையுள்ள ஒளிர்வெண்மையான மாழை; இதன் மின்கடத்துமையும் வெப்பக்கடத்துமையும் அதிகம். எடைக்கெடையான அடிப்படையில், அலுமினியத்தின்

மின்கடத்துமை செம்பினதைப்போல் இரண்டு மடங்கு. அலுமினியம் அன்றாட வாழ்க்கையிலும் தொழிலகத்திலும் அதிகமாக பயன்படுகிறது. இது Cu, Mn, Mg, Si, Zn ஆகியவற்றுடன் சேர்வைகளை உண்டாக்குகிறது. அலுமினியத்துக்கும் அதன் சேர்வைகளுக்கும் குழாய்கள், குழல்கள், தண்டுகள், கம்பிகள், தகடுகள், மென்றாள்கள் ஆகியவற்றின் வடிவங்களை கொடுக்கலாம்; எனவே, பொதிவு, சமையற்கலன்களை தயாரித்தல், கட்டுமானம், வானூர்தி, போக்குவரத்து ஆகிய தொழிலகங்களில் பயன்களை வழங்குகிறது. அலுமினியமும் அதன் சேர்மங்களும் வீட்டுப்பயனில் வெகுவாக குறைந்திருக்கிறது. அது அவற்றின் நச்சுவப் பண்பினால்.

11.5 14ஆம் தொகுதியின் தனிமங்கள்: கரிமத்தொகுதி

கரிமம், சிலிக்கான், செருமேனியம், தகரம், ஈயம், பிளிரோவியம் ஆகியவை 14ஆந்தொகுதித் தனிமங்கள்.

நிலமேலோட்டில் எடையின்படி 17ஆம் மீமலினத்தனிமம் கரிமம். இயற்கையில் தனியாகவும் சேர்மமாகவும் மிகப்பரவலாக காணப்படுகிறது. தனிமநிலையில் இது நிலக்கரி, கடுங்கரி, வைரம் ஆகியனவாக கிடைக்கிறது. சேர்ந்த நிலையில் மாழைக்கரிமமிலேட்டுகள், ஐதரசக்கரிமங்கள், வளியில் கரிமவீராக்கு சைட்டுவளிமம் (0.03%) ஆகியனவாக இருக்கின்றது. உலகில் கரிமமே மிகவும் பலபயனான தனிமம் என்று துணிவுடன் கூறலாம். ஈரைதரசன், ஈராக்குசிசன், குளோரின், கந்தகம் போன்ற மற்ற தனிமங்களுடன் இது சேர்ந்து, உயிரிகளின் தசைகளிலிருந்து மருந்துகள் உட்பட நெகிழிப்பொருள்கள்வரையாக, வியப்பூட்டும் எண்ணிக்கையிலும் விதங்களிலுமான பொருள்களை உண்டாக்குகிறது. இது எல்லா உயிரினங்களிலும் அவசியமான உள்ளடங்கி. இயற்கையிலுள்ள கரிமத்தில் ^{12}C, ^{13}C ஆகிய இரண்டு நிலைப்பான சமவிடத்தான்கள் உள்ளன. மற்றொரு சமவிடத்தானாகிய ^{14}C கதிரியக்கமானது; இதன் அரையாயுள் 5770 ஆண்டுகள். இது கதிர்க்கரிமக்காலங்காணலில் பயன்படுகிறது.

சிலிக்கான் நிலமேலோட்டில் இரண்டாவது மீமலினத்தனிமம் (நிறையால் 27.7%). இயற்கையில் சிலிக்காவாகவும் சிலிக்கேட்டுகளாகவும் இருக்கிறது. சிலிக்கான் மட்பொருள், கண்ணாடி, பைஞ்சுதை ஆகியவற்றில் முக்கியமான கூறு. செருமேனியம் சிற்றளவிலே இருக்கிறது. தகரம் முதன்மையாக தகரக்கல்லில் தகரவாக்குசைடாகவும் (SnO_2) ஈயம் கலினாவில் ஈயக்கந்தகைடாகவும் (PbS) கிடைக்கின்றன. பிளரோவியம் செயற்கையாக தயாரித்த கதிரியக்கத்தனிமம்.

செருமேனியமும் சிலிக்கானும் மிகுதூய வடிவத்தில் திரிதடையிகளையும் குறைகடத்தி யமைகருவிகளையும் ஆக்குவதில் பயன்படுகின்றன.

பிளரோவியத்தின் அடையாளம் Fl, அணுவெண் 114, அணுநிறை 289 அநஇய, எதிர்மின்னி யமைவடிவம் $[Rn]5f^{14}6d^{10}6s^{2}7p^{2}$. இதை சிற்றளவிலே தயாரித்திருக்கிறார்கள். இதன் அரையாயுள் மிகக்குறுகியது. இதன் வேதியியலை இன்னும் நிலைநாட்டவில்லை.

பிளரோவியத்தைத்தவிர மற்ற 14ஆந்தொகுதித் தனிமங்களின் அணுப்பண்புகளையும் இயற்பண்பு களையும் எதிர்மின்னியமைவடிவங்களுடன் அட்டவணை 11.2 காட்டுகிறது. சில அணுப்பண்புகளையும் இயற்பண்புகளையும் கீழே உரையாற்றுவோம்.

அட்டவணை 11.2 14ஆந்தொகுதித்தனிமங்களின் அணுப்பண்புகளும் இயற்பண்புகளும்

பண்பு		தனிமம்				
		கரிமம் C	சிலிக். Si	செருமே. Ge	தகரம் Sn	ஈயம் Pb
அணுவெண்		6	14	32	50	82
அணுநிறை (அநிய)		12.01	28.09	72.60	118.71	207.2
எதிர்மின்னி யமைவடிவம்		$[He]2s^2 2p^2$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^2 4p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2 5p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^2$
உடன்பிணைப்பாரம் / pm^a		7	118	122	140	146
அயனியாரம் M^{4+}/pm^b		–	40	53	69	78
அயனியாரம் M^{3+}/pm^b		–	–	73	118	119
அயனியாதலக வெப்பம் $(kJ\ mol^{-1})$	$\Delta_{அய}H_1$	1086	786	761	708	715
	$\Delta_{அய}H_1$	2352	1577	1537	1411	1450
	$\Delta_{அய}H_1$	4620	3228	3300	2942	3081
	$\Delta_{அய}H_1$	6220	4354	4409	3929	4082
மின்னெதிர்மை		2.5	1.8	1.8	1.8	1.9

அடர்வு[d] $/g\ cm^{-3}$ 298 Kஇல்	3.51^{e}	2.34	5.32	7.26^{f}	11.34
உருகுநிலை $/K$	4373	1693	1218	505	600
கொதிநிலை $/K$	−	3550	3123	2896	2024
மின்தடையுமை/ $ohm\ cm$ (293 K)	$10^{14} - 10^{16}$	50	50	10^{-5}	2×10^{-5}

[a] M^{IV}ஆக்குசேற்றநிலைக்கு; [b] 6-ஈதல்; [c] பாலிங்களவம்; [d]293 K; [e] வைரத்துக்கு, கடுங்கரியின் அடர்வு 2.22; [f] βவடிவம் (அறைநிலையில் நிலைப்பானது).

11.5.1 எதிர்மின்னியமைவடிவம்

இத்தனிமங்களின் பிணைவுமக்கூட்டின் எதிர்மின்னியமைவடிவம் ns^2np^6. உள்ளக எதிர்மின்னியமைவடிவங்கள் வேறுபடுகின்றன.

11.5.2 உடன்பிணைப்பாரம்

Cஇலிருந்து Siக்குச்செல்லும்போது உடன் பிணைப்பாரம் கணிசமாக அதிகரிக்கிறது. அதன்பின் Siஇலிருந்து Pbக்கு சிறு அதிகரிப்புகளையே காண்கிறோம். இதன் காரணம் கனத்தனிமங்களில் முற்றிலும் நிரம்பிய d, fபரிதியங்கள் இருப்பதே.

11.5.3 அயனியாதலகவெப்பம்

ஒரு 14ஆந்தொகுதித்தனிமத்தின் முதல் அயனியாதலகவெப்பம் நிகரான 13ஆந்தொகுதித் தனிமத்தைவிட அதிகம். உள்ளக எதிர்மின்னிகளின் விளைவை இங்கும் காணலாம். பொதுவாக, அயனியாதலகவெப்பம் தொகுதியின் கீழாக குறைகிறது. அணுவின் அளவு அதிகரிப்பதாலும் d, fஎதிர்மின்னிகளின் கவசமிடல் சிறந்ததாக இல்லாததாலும், Siஇலிருந்து Geக்கும் Snக்கும் செல்லும்போது $\Delta_{அயய}H$ சிறிதளவு குறைவதையும் Snஇலிருந்து Pbக்குச்செல்லும்போது சற்றே அதிகரிப்பதையும் காண்கிறோம்.

11.5.4 மின்னெதிர்மை

13ஆந்தொகுதித்தனிமங்களின் ஒப்பீட்டில் இந்த தொகுதியின் தனிமங்களின் அளவு சிறியதாயிருப்பதால் இவற்றின் மின்னெதிர்மை சற்று அதிகம். Siஇலிருந்து Pbவரையிலான தனிமங்களின் மின்னெதிர்மை கிட்டத்தட்ட சமம்.

11.5.5 இயற்பண்புகள்

14ஆந்தொகுதியின் எல்லாத்தனிமங்களும் திண்மங்கள். கரிமமும் சிலிக்கானும் அன்மாழைகள்; செருமேனியம் மாழையனையம்; தகரமும் ஈயமும் குறைந்த உருகுநிலைகளுள்ள மென்மாழைகள். 14ந்தொகுதியின் உருகுநிலைகளும் கொதி நிலைகளும் நிகரான 13ஆந்தொகுதியைவிட மிக அதிகம்.

11.5.6 வேதிப்பண்புகள்

ஆக்குசேற்றநிலைகளும் வேதிவினைமையின் போக்குகளும்

14ஆந்தொகுதித்தனிமங்களின் மீவெளியக் கூட்டில் நான்கு எதிர்மின்னிகள் உள்ளன. இந்த தனிமங்களில் காணப்படும் வழக்கமான ஆக்குசேற்றநிலைகள் +4உம் +2உம். கரிமம் எதிர்ம ஆக்குசேற்றநிலைகளையும் காட்டுகிறது. முதல் நான்கு அயனியாதலகவெப்பங்களின் கூட்டுத் தொகை மிக அதிகமாயிருப்பதால், +4 ஆக்குசேற்றநிலையிலுள்ளவை உடன்பிணை வுமத்தன்மையன. $2s$எதிர்மின்னிகள் பிணைப்பில் ஈடுபட இயலாதபோது +2ஆக்குசேற்றநிலை கிடைக்கிறது. கன உறுப்பினர்களில் +2ஆக்குசேற்ற நிலையை காணும் போக்கு $Ge < Sn < Pb$ என்ற முறைமையில் அதிகரிக்கிறது. இந்த இரண்டு ஆக்குசேற்றநிலைகளின் ஒப்பும நிலைப்புமை தொகுதியின் கீழாக மாறுபடுகிறது. கரிமமும் சிலிக்கானும் பெரும்பாலும் +4 நிலையையும் ஒரு சில சேர்மங்களிலே +2 ஐயும் காட்டுகின்றன. தகரம் இரண்டு ஆக்குசேற்றநிலைகளிலும் சேர்மங்களை உருவாக்குகிறது. +2 நிலையிலுள்ள Sn ஒரு ஆக்குசிறக்கி. ஈயத்தின் +2நிலையிலுள்ள சேர்மங்கள் நிலைப்பானவை; +4 நிலையிலுள்ளவை வலுவான ஆக்குசேற்றிகள். நாற்பிணைவும நிலையில் ஒரு மூலக்கூறின் (சான்றாக, CH_4இல் கரிமம்) மையவணுவைச்சுற்றி உள்ள எதிர்மின்னிகளின் எண்ணிக்கை எட்டு. இவ்வாறு, இவை எதிர்மின்னிநிறைவான மூலக்கூறுகள். எனவே இவை பொதுவாக எதிர்மின்னிவழங்கிகளா கவோ எதிர்மின்னியேற்பிகளாகவோ செயலாற்ற வில்லை. கரிமத்தில் உடன்பிணைவுமை 4க்குமேல் இருக்கவியலாதெனினும், தொகுதியின் மற்றத் தனிமங்களில் dயெதிர்மின்னிகள் இருப்பதால் உடன்பிணைவுமை 4க்குமேல் இருக்கலாம். இவற்றின் உப்பாக்கைடுகள் நீராற்பகுப்படைந்து எதிர்மின்னிவழங்கிகளிலிருந்து எதிர்மின்னிச் சோடிகளை பெற்று கூட்டுமங்களை உண்டாக்கும் போக்கை காண்கிறோம். சான்றாக, SiF_5^{2-}, $GeCl_6^{2-}$, $Sn(OH)_6^{2-}$ போன்ற இனங்கள் உள்ளன; இங்கு மையவணுவின் கலப்பினமாதல் sp^3d^2.

ஆக்குசிசனுடன் வினைமை

ஆக்குசிசனில் சூடாக்கும்போது எல்லா உறுப்பினர்களும் ஆக்குசைடுகளை உண்டாக்கு கின்றன. முதன்மையாக இரண்டு வகையான ஆக்குசைடுகள் உள்ளன. இவை MO, MO_2 என்ற வாய்ப்பாடுகளுள்ள ஒற்றையாக்குசைடுகளும் ஈராக்குசைடுகளும். SiO உயர்வெப்பநிலையிலே உள்ளது. உயராக்குசேற்றநிலைகளிலுள்ள ஆக்கு சைடுகள் பொதுவாக தாழ்ந்த ஆக்குசேற்றநிலை யிலுள்ளவற்றைவிட அதிக அமிலத்தன்மையுள்ளவை. CO_2, SiO_2, GeO_2 ஆகிய ஈராக்குசைடுகள் அமிலத்தன்மையன; SnO_2, PbO_2 ஆகியவை

இருமிரமானவை. ஒற்றையாக்குசைடுகளுள் CO நடுவமானது; GeO ஐயத்துக்கிடமின்றி அமிலமானது; SnO, PbO ஆகியவை இருமிரமானவை.

நீருடன் வினைமை

கரிமம், சிலிக்கான், செருமேனியம் ஆகியவை நீரால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. தகரம் நீராவியை சிதைத்து ஈராக்குசைடையும் ஈரைதரசவளிமத்தையும் உண்டாக்குகிறது.

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

ஈயம் நீரால் பாதிக்கப்படுவதில்லை; இதன் காரணம் ஒரு ஆக்குசைட்டுப்படலம் உருவாகி காப்பிடுவதாயிருக்கலாம்.

சிக்கல் 11.5

14ஆந்தொகுயின் உறுப்பினர்களிலிருந்து கீழ்க்காண்பவற்றை தேர்ந்தெடுக்க: (அ) மீயமில ஈராக்குசைட்டை உருவாக்குவது, (ஆ) வழக்கமாக +2ஆக்குசேற்றநிலையில் காணப்படுவது, (இ) குறைகடத்தியாக பயன்படுவது.

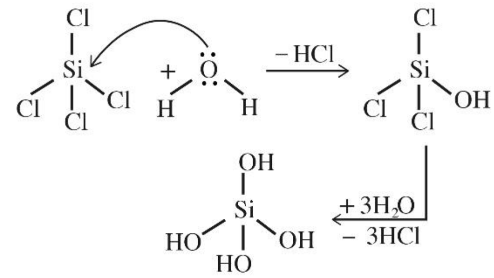
தீர்வு

(அ) கரிமம், (ஆ) ஈயம், (இ) சிலிக்கானும் செருமேனியமும்.

உப்பாக்கிகளுடன் வினைமை

இந்த தனிமங்கள் MX_2, MX_4, $X = F, Cl, Br, I$ என்ற வாய்ப்பாடுகளுள்ள உப்பாக்கிகளை உண்டாக்குகின்றன. கரிமத்தைத்தவிர மற்றத் தனிமங்கள் தகுந்த நிலைமைகளில் உப்பாக்கியுகளுடன் நேரடியாக வினையாகி உப்பாக்கைடுகளை தருகின்றன. பெரும்பான்மையான MX_4 உடன்பிணைவுமையானவை. இந்த உப்பாக்கைடுகளில் மைய மாழையணு sp^3 கலப்பினத்துக்குள்ளாகிறது; மூலக்கூறு நான்முக வடிவானது. இதற்கு விதிவிலக்குகள் SnF_4, PbF_4; இவை அயனித்தன்மையன. PbI_4 என்ற சேர்மம் இல்லை. ஈயவணுக்கு நாற்பிணைப்பு உண்டாக, $6s^2$ எதிர்மின்னிகள் சோடிபிரிந்து அவற்றுளொன்று உயராற்றன்மட்டத்துக்கு கிளர்ச்சியடையவேண்டும். இதற்குத்தேவையான போதுமான ஆற்றலை $Pb - I$ பிணைப்பு வெளியிடவில்லை. Geமுதல் Pbவரையான கனத்தனிமங்கள் MX_2 என்ற வாய்ப்பாடுள்ள உப்பாக்கிகளை உண்டாக்குகின்றன. ஈருப்பாக்கிகளின் நிலைப்புமை தொகுதியின் கீழாக அதிகரிக்கிறது. வெப்பநிலைப்புமையையும் வேதிநிலைப்புமையையும் பொறுத்தவரையில், GeX_2ஐவிட GeX_4 அதிகமாகவும், PbX_2ஐவிட PbX_4 குறைவாகவும் நிலைப்புள்ளவை.

CCl_4ஐத்தவிர மற்ற நாலுப்பாக்கைடுகள் நீரில் எளிதாக நீராற்பகுப்படைகின்றன; ஏனெனில், மையவணு நீர்மூலக்கூறின் ஆக்குசிசவணுவிலிருந்து பெற்ற தனிச்சோடியெதிர்மின்னிகளை தன் dபரிதியத்தில் வைக்கலாம். இந்த நிகழ்முறையை $SiCl_4$ஐ சான்றாக வைத்து கீழ்க்காணுமாறு விளக்கலாம்.



சிலிக்கவமிலம்

முதலில் நீர்மூலக்கூறிலிருந்து வரும் எதிர்மின்னித்தனிச்சோடியை சிலிக்கானின் dபரிதியம் ஏற்கிறது; இறுதியில், படத்தில் காட்டியபடி, $Si(OH)_4$ உருவாகிறது.

சிக்கல் 11.6

SiF_6^{2-} இருப்பதை அறிவோம்; ஆனால் $SiCl_6^{2-}$ என்பதை நாம் அறியவில்லை. சாத்தியமான காரணங்களை கூறுக.

தீர்வு

முதன்மைக் காரணங்கள்:

(அ) ஆறு பெரிய குளோரைடயனிகளை அளவில் சிறிய Si^{4+}ஐச்சுற்றி வைக்கவியலாது.

(ஆ) குளோரைடயனியின் தனிச்சோடிக்கும் Si^{4+}அயனிக்கும் இடைவினை மிக வலுவானதன்று.

11.6 கரிமத்தின் முக்கியப்போக்குகளும் மாற்றொழுங்குகளும்

மற்றத்தொகுதிகளின் முதற்றனிமங்களைப் போலவே கரிமமும் அதன் தொகுதியின் மற்றவுறுப்பினர்களிலிருந்து வேறுபடுகிறது. இது அதன் சிறிய அளவாலும் அதிக மின்னெதிர்மையாலும் அதிக அயனியாதலக வெப்பத்தாலும் dபரிதியம் இல்லாததாலும் ஏற்படுகிறது.

கரிமத்தில் பிணைப்புக்காக s, pபரிதியங்களே உள்ளன; இதனால் அதனைச்சுற்றி நான்கு எதிர்மின்னிச்சோடிகளே இருக்கவியலும். மற்ற தனிமங்கள் dபரிதியங்களால் பிணைவுமையை விரிவாக்குதைப்போல் கரிமம் செய்யவியலாது.

தன்னணுவுடனும் சிறிய அளவும் அதிக மின்னெதிர்மையுமுள்ள பிறவணுக்களுடனும் $p\pi - p\pi$ பிணைப்புகளை உருவாக்கும் கரிமத்தின் இயல்பு ஒருத்துவமானது. $C = C, C \equiv C, C = O, C = D, C \equiv N$ ஆகியவை பன்மப்பிணைப்புகளுக்கு சில சான்றுகள். கனத்தனிமங்கள் $p\pi - p\pi$ பிணைப்புகளை உருவாக்குவதில்லை; ஏனெனில், அவற்றின் பரிதியங்கள் மிகப்பெரிதாகவும் விரவலாகவும் இருப்பதால் அவை விளைவுறுவகையில் மேற்கவியவில்லை.

கரிமவணுக்கள் உடன்பிணைப்புகளால் ஒன்றுடனொன்று தொடுத்து தொடுப்பங்களையும் வளையங்களையும் உண்டாக்கும் போக்கு

இருக்கிறது. இந்தப்பண்பை **தொடுப்பமாக்கம்** என்கிறோம். $C-C$பிணைப்பு மிகவும் வலிமையாயிருப்பதால் தொடுப்பமாக்கம் ஏற்படுகிறது. தொகுதியின் கீழ் அளவு அதிகரித்து மின்னெதிர்மை குறைவதால் தொடுப்பமாக்கப்போக்கு குறைகிறது. இதை பிணைப்பகவெப்ப மதிப்புகளில் தெளிவாக காணலாம். தொடுப்பமாக்கமுறைமை $C \gg Si > Ge = Sn.$ ஈயம் தொடுப்பமாவதில்லை.

பிணைப்பு	பிணைப்பகவெப்பம் / $kJ\ mol^{-1}$
$C-C$	348
$Si-Si$	297
$Ge-Ge$	260
$Sn-Sn$	249

தொடுப்பமாக்கமும் $p\pi - p\pi$பிணைப்புமான பண்புகளால் கரிமம் புறவேற்றிய வடிவங்களில் காணப்படுகிறது.

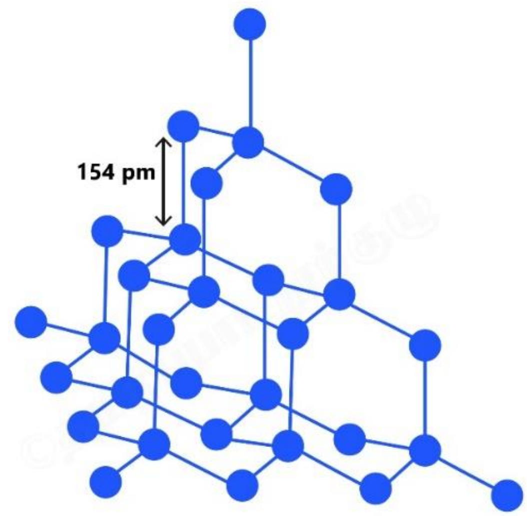
11.7 கரிமத்தின் புறவேற்றியன்கள்

கரிமம் படிகமானவையும் படிகமற்றவையுமான பல புறவேற்றிய வடிவங்களை காட்டுகிறது. வைரமும் கடுங்கரியும் நாமறிந்த கரிமப்படிகங்கள். 1985இல் புல்லரீன் என்ற மற்றொருவகையை ஆ. குரோட்டோ, இரி. சுமாலி, இரா. கரில் ஆகியோர் கண்டுபிடித்தனர். இந்த கண்டுபுடிப்புக்காக அவர்கள் 1996இல் நோபல்பரிசை பெற்றனர்.

11.7.1 வைரம்

இதற்கு ஒரு படிக அணிக்கட்டு உள்ளது. வைரத்தில் ஒவ்வொரு கரிமவணுவும் sp^3 கலப்பினமாதலுக்குட்பட்டு மற்ற நான்கு கரிம வணுக்களுடன் கலப்பினப்பரிதியங்களால் நான்முக வடிவில் இணைகிறது. $C-C$பிணைப்புநீளம் $154\ pm.$ இந்த கட்டமைப்பு வெளியில் நீண்டு கரிமவணுக்களின் நெளியாத முப்பரிமாண வலையத்தை உண்டாக்குகிறது. இந்த கட்டமைப்பில் (படம் 11.3) திசையமைந்த உடன்பிணைப்புமப் பிணைப்புகள் அணிக்கட்டுமுழுவதிலும் உள்ளன.

உடன்பிணைவுமப்பிணைப்புகளின் இந்த பரந்த வலையத்தை உடைப்பது மிகவும் கடினம். அதனால் வைரம் உலகிலே கடினமாக பொருள். கூர்மையான கருவிகளை சாணைபிடிக்கும் தேய்ப்பியாக பயன்படுகிறது. மேலும், சாயப்பொருள்களை தயாரிப்பதிலும், மின்விளக்குகளுக்கான தங்குசிட்டச்சிற்றிழைகளின் உற்பத்தியிலும் பயன்படுகிறது.



படம் 11.3 வைரத்தின் கட்டமைப்பு

சிக்கல் 11.7

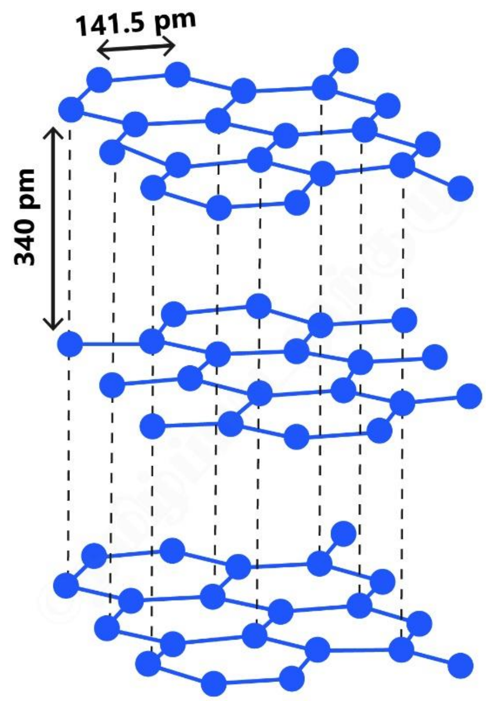
வைரம் உடன்பிணைப்புமமாயிருப்பினும் அதன் உருகுநிலை மிக உயர்ந்தது. ஏன்?

தீர்வு

வைரத்திலுள்ள வலுவான $C-C$பிணைப்புகளாலான முப்பரிமாண வலையத்தை உடைப்பது மிகவும் கடினம். இதனால் வைரத்தின் உருகுநிலை அதிகமானது.

11.7.2 கடுங்கரி

கடுங்கரி படலக்கட்டமைப்புள்ளது (படம் 11.4). படலங்கள் வாண்டர்வால்சின் விசைகளால் சேர்ந்துள்ளன. இரண்டு படலங்களுக்கிடையான தொலைவு $340\ pm.$ ஒவ்வொரு படலத்திலும் கரிமவணுக்களாலான அறுகோண வளையங்கள் உள்ளன. படலத்தில் $C-C$பிணைப்புநீளம் $141.5\ pm.$ அறுகோணத்திலுள்ள ஒவ்வொரு கரிமமும் sp^2கலப்பினமாதலுக்குள்ளாகி அண்டையணுக்களுடன் மூன்று சகரப்பிணைப்புகளை உண்டாக்குகிறது. நான்காம் எதிர்மின்னி பகரப்பிணைப்பை உண்டாக்குகிறது. எதிர்மின்னிகள் முழுப்படலத்தாளிலும் பொதுவிடமாகியுள்ளன. எதிர்மின்னிகள் அலையக்கூடியவை; இதனால் கடுங்கரி தாளுக்கு இணையாக மின்சாரத்தை கடத்துகிறது. கடுங்கரி தாள்களுக்கிடையில் எளிதாக பிளவுறுகிறது; அதனால் இது மென்மையானதும் வழுக்குவதும். இக்காரணத்தால், நெய்யங்களை பயன்படுத்தவியலாத உயர்வெப்பநிலைகளில் இயங்கும் எந்திரங்களில் உலருயவியாக கடுங்கரி பயன்படுகிறது.

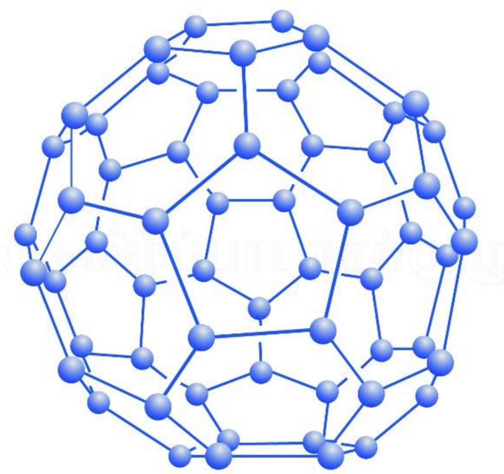


படம் 11.4 கடுங்கரியின் கட்டமைப்பு

11.7.3 புல்லரீன்கள்

ஈலியம், ஆர்கான் போன்ற மந்தவளிமங்களின் முன்னிலையில் கடுங்கரியை சூடாக்கி மின்வில்லை செலுத்தும்போது புல்லரீன்கள் உண்டாகின்றன. கடுங்கரி ஆவியாகி குளிரும்போது உண்டாகும் படிபுகையில் பெருமளவு C_{60} என்ற புல்லரீனும், சிறிதளவு C_{70}உம் 350 வரையான இரட்டைப்படையெண்களில் கரிமவணுக்களுள்ள புல்லரீன்களும் உள்ளன. புல்லரீன்கள் கரிமத்தால் மட்டுமேயான தூய சேர்மங்கள்; ஏனெனில் வைரத்திலும் கடுங்கரியிலும் தொங்கும் பிணைப்புகளாக இருக்கும் விளிம்புவிளைவுகள் இல்லாத வழவழப்பான கட்டமைப்புகள் உள்ளவை.

புல்லரீன்கள் கூண்டுவடிவ மூலக்கூறுகள். C_{60}மூலக்கூறு காற்பந்தின் வடிவமுள்ளது. இதை பக்குமினிற்றர்புல்லரீன் என்றழைக்கிறோம் (படம் 11.5). இதில் இருபது அறுவுறுப்பினர்வளையங்களும் பன்னிரண்டு ஐயுறுப்பினர்வளையங்களும் உள்ளன. ஒரு அறுவுறுப்பினர்வளையம் ஐயுறுப்பினர்வளையங்களுடனும் அறுவுறுப்பினர்வளையங்களுடனும் மாறிமாறி ஒன்றிழைகிறது; ஆனால் ஒரு ஐயுறுப்பினர்வளையம் அறுவுறுப்பினர்வளையங்களுடன் மட்டுமே ஒன்றிழையவியலும். எல்லாக் கரிமவணுக்களும் சமானமானவை; இவை sp^2கலப்பினமாதலுக்குள்ளானவை. ஒவ்வொரு கரிமவணுவும் மற்ற மூன்று கரிமவணுக்களுடன் மூன்று சகரப்பிணைப்புகளை உண்டாக்குகிறது. ஒவ்வொரு கரிமத்திலுமுள்ள எஞ்சிய எதிர்மின்னி மூலக்கூறுபரிதியங்களில் பொதுவிடமாகின்றன. இது மூலக்கூறுக்கு அரோமாட்டியத்தன்மையை வழங்குகிறது. பந்துவடிவமான இந்த மூலக்கூறில் 60 உச்சிகளும் ஒவ்வொரு உச்சியிலும் ஒரு கரிமவணுவும் உள்ளன. எல்லாப்பிணைப்புகளும் சமானமானவையல்ல. இரண்டு அறுகோணங்களையொட்டிய பிணைப்பு $138.3\ pm$ நீளமுள்ளதால் இதை ஒரு இரட்டைப்பிணைப்பாகவும் அறுகோணத்தையும் ஐங்கோணத்தையும் இணைக்கும் பிணைப்பு $143.5\ pm$ நீளமுள்ளதால் ஒற்றைப்பிணைப்பாகவும் கருதலாம். ஆனால் இது ஒரு எளிநிலைச்சித்திரமே. துல்லியமான கணக்கீடுகள் கரிமவணுவின் கனப்பினமாதல் sp^2க்கும் sp^3க்கும் இடைப்பட்டதென்றும், இருவிதமான பிணைப்புகளும் ஒற்றைப்பிணைப்புக்கும் இரட்டைப்பிணைப்புக்கும் இடைப்பட்டவையென்றும் காட்டுகின்றன. கோளவடிவமான புல்லரீன்களை பக்கிப்பந்துகள் என்றும் சுருக்கமாக அழைப்பதுண்டு.



படம் 11.5 பக்குமினிற்றர்புல்லரீனின் (C_{60}) கட்டமைப்பு. இந்த மூலக்கூறு காற்பந்தின் வடிவத்திலிருப்பதை நோக்குக.

கடுங்கரி ஆற்றலியக்கத்தின்படி கரிமத்தின் மீநிலைப்புமபுறவேற்றியன் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. இதனால், கடுங்கரியின் $\Delta_{உரு}H^0$ஐ சுழியாக எடுக்கிறோம். வைரத்துக்கும் C_{60} என்ற புல்லரீனுக்கும் $\Delta_{உரு}H^0$மதிப்புகள் முறையே $1.90\ kJ\ mol^{-1}$, $38.1\ kJ\ mol^{-1}$.

தனிமக்கரிமத்தின் கருங்கரிமம், கற்கரி, எரிகரி போன்ற மற்ற வடிவங்கள் கடுங்கரி, புல்லரீன் ஆகியவற்றின் தூய்மையற்ற வடிவங்கள். ஐதரக்கரிமங்களை குறைந்தளவான வளிமத்தில் எரிக்கும்போது கருங்கரிமம் உண்டாகிறது. கற்கரியும் எரிகரியும் முறையே மரக்கட்டையையும் நிலக்கரியையும் காற்றில்லாத உயர்வெப்பநிலையில் எரிப்பதால் உண்டாகின்றன.

11.7.4 கரிமத்தின் பயன்கள்

நெகிழிப்பொருள்களில் உட்பதிந்த கடுங்கரியிழைகள் அதிக வலிமையும் குறைந்த எடையுமுள்ள தொகுமப்பொருண்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. இந்த தொகுமங்கள் பூப்பந்துமட்டை, தூண்டில், வானூர்தி, தோணி போன்றவற்றின் உற்பத்தியில் பயன்படுகின்றன. கடுங்கரி நல்ல மின்கடத்தியாதலால் மின்னடுக்குகளிலும் தொழிலகமின்னாற்பகுப்புகளிலும் மின்வாய்களாக பயன்படுகிறது.

கடுங்கரியால் செய்த புடங்கள் நீர்த்த அமிலங்களுடனும் காரங்களுடனும் வினையற்றவை. எரிகரியை அதிக வெப்பநிலைக்கு சூடாக்கும்போது அது புரையமாகி அதன் மேற்பரப்பு அதிகமாகிறது. இதை செயலூட்டிய எரிகரி என்கிறோம். இது நச்சுவளிமங்களை உட்கவர்வதற்காகவும், நீர்வடிகட்டிகளில் ஆர்கனிய மாசுகலப்புகளை நீக்கவும், வளிப்பதனாக்கமைப்புகளில் நாற்றத்தை கட்டுப்படுத்தவும் பயன்படுகிறது. கருங்கரிமம் கருப்புமையில் நிறமியாகவும் தானுந்துவட்டைகளில் நிரப்பியாகவும் பயன்படுகிறது. கற்கரி எரிமமாக வும் மாழையியத்தொழிலகத்தில் ஆக்குசிறக்கியாக வும் பயன்படுகிறது. வைரம் ஒரு அருமணியாக நகைகளில் பயன்படும்போது காரட்டில் அளவிடப்படுகிறது. 1 காரட்டு = 200 மிகி.

11.8 கரிமம், சிலிக்கான் ஆகியவற்றின் சில முக்கியச்சேர்மங்கள்

இவ்விரண்டு தனிமங்களின் ஆக்குசைடுகளை யும் வேறு சில சேர்மங்களையும் காண்போம்.

11.8.1 கரிமவொற்றையாக்குசைடு

கரிமவொற்றையாக்குசைடு குறைந்த ஆக்குசிசனோ வளியோ இருக்கும்போது கரிமத்தின் நேரடியான ஆக்குசேற்றத்தால் உண்டாகிறது.

$$2C(\text{தி}) + O_2(\text{வ}) \xrightarrow{\Delta} 2CO(\text{வ})$$

சிற்றளவில், தூய CO எறும்பிகவமிலத்தை செறிந்த H_2SO_4ஆல் $373\ K$இல் ஐதரசேற்றுவதால் தயாரிக்கிறோம்.

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

வணிகளவில், சூடான கற்கரியின்மீது நீராவியை விடுவதால் தயாராகிறது. இவ்வாறு உற்பத்தியாகும் COஉம் H_2உமுள்ள கலவையை தொகுத்தாக் கவளிமம் (தொகுவளிமம்) என்று அழைக்கிறோம்.

$$2C(\text{தி}) + H_2O \xrightarrow{473-1273\ K} CO(\text{வ}) + H_2(\text{வ}) \quad (\text{தொகுவளிமம்})$$

நீராவிக்குப்பதிலாக வளியை பயன்படுத்தும்போது COஉம் N_2உம் அடங்கிய கலவை உற்பத்தியாகிறது. இதை உற்பத்திவளிமம் என்கிறோம்.

$$2C(\text{தி}) + O_2(\text{வ}) + 4N_2(\text{வ}) \xrightarrow{1273\ K} 2CO(\text{வ}) + 4N_2(\text{வ}) \quad (\text{உற்பத்திவளிமம்})$$

தொகுவளிமமும் உற்பத்திவளிமமும் முக்கியமான தொழிலக எரிமங்கள். இவற்றிலுள்ள கரிமவொற்றை யாக்குசைடு மேலும் எரிதலுக்குள்ளாகி கரிமவீராக்கு சைட்டையும் வெப்பத்தையும் உண்டாக்குகிறது.

கரிமவொற்றையாக்குசைடு நிறமற்றதும் மணமற்றதும் கிட்டத்தட்ட நீரில் கரையாததுமான வளிமம். இது ஒரு வலிமையான ஆக்குசிறக்கி; காரமாழைகளையும் காரமண்மாழைகளையும் அலுமினியத்தையும் வேறு சில இடைத்தனிமங் களையும் தவிர, கிட்டத்தட்ட மற்ற எல்லா மாழைகளின் ஆக்குசைடுகளையும் ஆக்குசிறக்கு கிறது. COஇன் இந்தப்பண்பு பல மாழைகளை அவற்றின் ஆக்குசைடுகளிலிருந்து பிரித்தெடுக்க பயன்படுகிறது.

$$Fe_2O_3(\text{தி}) + 3CO(\text{வ}) \xrightarrow{\Delta} 2Fe(\text{தி}) + 3CO_2(\text{வ})$$

$$ZnO(\text{தி}) + CO(\text{வ}) \xrightarrow{\Delta} Zn(\text{தி}) + CO_2(\text{வ})$$

COமூலக்கூறில் கரிமத்துக்கும் ஆக்குசிசனுக்கு மிடையில் ஒரு சகரப்பிணைப்பும் இரண்டு பகரப்பிணைப்புகளும் உள்ளன. $:C \equiv O$; கரிமத்தில் தனிச்சோடி இருப்பதால், COமூலக்கூறு வழங்கியாக செயலாற்றுகிறது; சூடாக்கும்போது சில மாழைகளுடன் வினையாகி **மாழைக்கரிமாக்குச**ங் களை உண்டாக்குகிறது. கரிமவொற்றையாக்கு சைட்டின் மிகுந்த நச்சுத்தன்மை **ஈமோகுளோபி னுடன் கூட்டும**மாகும் இயன்மையால் உண்டாகிறது. இநத கூட்டுமம் ஆக்குசிசனுக்கும் ஈமோகுளோபி னுக்குமான கூட்டுமத்தைவிட சுமார் 300 மடங்கு நிலைப்புள்ளது. இது குருதியின் சிவப்பணுக்களி லுள்ள ஈமோகுளோபின் ஆக்குசிசனை உடலில் பரப்புவதை தடுத்து இறுதியில் சாவை விளைவிக்கிறது.

11.8.2 கரிமவீராக்குசைடு

கரிமத்தையும் கரிமமுள்ள எரிமங்களையும் மிகுதியான வளியில் எரித்து இதை தயாரிக்கிறோம்.

$$C(\text{தி}) + O_2(\text{வ}) \xrightarrow{\Delta} CO_2(\text{வ})$$

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

சோதனைக்கூடத்தில் கால்சியக்கரிமமிலேட்டின்மீது நீர்த்த HClஇன் வினையால் எளிதில் தயாரிக்கலாம்.

$$CaCO_3(\text{தி}) + 2HCl(\text{நீரி}) \rightarrow CaCl_2(\text{நீரி}) + CO_3(\text{வ}) + H_2O(\text{நீ})$$

வணிகளவத்தில் சுண்ணக்கல்லை சூடாக்குவதால் பெறுகிறோம்.

இது நிறமற்றதும் மணமற்றதுமான ஒரு வளிமம். இது நீரில் சிறிதளவு கரைவதால் உயிர்வேதியியலிலும் நிலவேதியியலிலும் மிகவும் முக்கியமானதாகிறது. நீருடன் இது கரிமமிலத்தை உண்டாக்குகிறது. இது ஈரைதரச மென்னமிலம்; இரண்டு படிகளில் பிரிகையடைகிறது:.

$$H_2CO_3(\text{நீரி}) + H_2O(\text{நீ}) \rightleftharpoons HCO_3^-(\text{நீரி}) + H_3O^+(\text{நீரி})$$

$$HCO_3^-(\text{நீரி}) + H_2O(\text{நீ}) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(\text{நீரி}) + H_3O^+(\text{நீரி})$$

H_2CO_3/HCO_3^- தாங்கமமைப்பு குருதியின் pHஐ 7.25க்கும் 7.42க்குமிடையில் வைத்திருக்க உதவுகிறது. இதன் அமிலத்தன்மையால் காரங்களுடன் சேர்ந்து மாழைக்கரிமமிலேட்டுகளை உண்டாக்குகிறது.

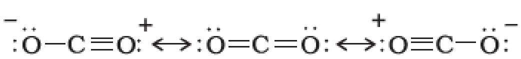
கரிமவீராக்குசைடு வளிக்கோளத்தில் பருமனால் $\sim 0.03\%$வரை இருக்கிறது. இதை **ஒளிச்சேர்க்கை** என்ற நிகழ்முறை நீக்குகிறது. இந்த நிகழ்முறையால் பசுந்தாவரங்கள் வளிக்கோள CO_2ஐ குளுக்கோசுபோன்ற கரிமநீரேட்டுகளாக மாற்றுகின்றன. ஒட்டுமொத்த வேதிமாற்றத்தை கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம்.

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

இந்த நிகழ்முறையால் தாவரங்கள் தங்களுக்கும் விலங்குகளுக்கும் மனிதர்களுக்கும் உணவை ஆக்குகின்றன. இது கரிமவொற்றையாக்கு சைட்டைப்போல் நச்சுவமானதன்று. ஆனால், அண்மைக்காலத்தில் புதைபடிமவெரிமங்களை எரிப்பதும், பைஞ்சுதையின் உற்பத்திக்காக சுண்ணக்கல்லை சிதைவுறச்செய்வதும் வளிக் கோளத்தில் CO_2இல் இருப்பை அதிகரித்திருக் கின்றன. இதனால் ஏற்படும் பசுங்குடில்விளைவு அதிகரித்து வளிக்கோளத்தின் வெப்பநிலை உயர்வதால் தீங்கான பின்விளைவுகள் எற்படலாம்.

நீர்மமாக்கிய கரிமவீராக்குசைட்டை விரைவாக விரிவடையச்செய்வதன்மூலம் **உலர்பனிக்கட்டி** எனப்படும் திண்மக்கரிமவீராக்குசைட்டை பெறலாம். உலர்பனிக்கட்டி பனிப்பாலேட்டுக்கும் உறைந்த உணவுக்கும் குளிரூட்டியாக பயன்படுகிறது. வளிம CO_2 மென்குடிமங்களை கரிமமிலேற்ற பயன்படுகிறது. கனமாகவும் எரிதலை ஊக்குவிக்காமலுமிருப்பதால் இது தீயணைப் பானாக பயன்படுகிறது. இயூரியாவின் உற்பத்தியில் பெருமளவான CO_2 பயன்படுகிறது.

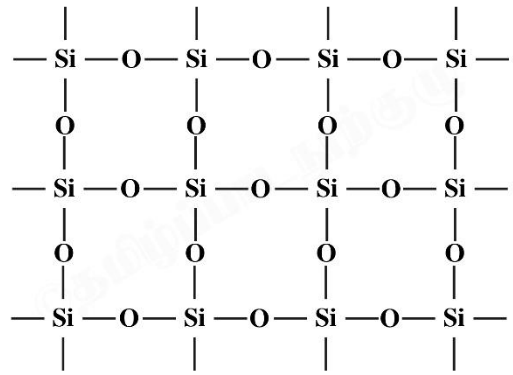
CO_2 மூலக்கூறில் கரிமவணு spகலப்பின மாகிறது. கரிமவணுவின் இரண்டு spகலப்பினப் பரிதியங்கள் ஆக்குசிசணுவின் pபரிதியஙளுடன் மேற்கவிந்து இரண்டு சகரப்பிணைப்புகளை உண்டாக்குகின்றன. கரிமவணுவின் மற்ற இரண்டு எதிர்மின்னிகளும் ஆக்குசிசணுக்களுடன் $p\pi - p\pi$பிணைப்புகளில் பங்கேற்கின்றன. இதனால் இருமுனைத்திருப்புமையற்ற நேரிய மூலக்கூறு விளைகிறது. இரண்டு $C-O$பிணைப்புகளும் $115\ pm$ என்ற சமநீளமானவை. ஒத்தலைவுக்கட்டமைப்புகள்:



11.8.3 சிலிக்கானீராக்குசைடு, SiO_2

நிலமேலோட்டின் 95% சிலிக்காவினாலும் சிலிக்கேட்டுகளாலும் ஆனது. பொதுவாக சிலிக்கா என்று வழங்கும் சிலிக்கானீராக்குசைட்டை பல படிகவடிவங்களில் காண்கிறோம். படிகக்கல், கிரித்தோபலைட்டு, மூவிணையைட்டு ஆகியவை சிலிக்காவின் சில படிகவடிவங்கள். தகுந்த வெப்பநிலைகளில் இவை இடைமாற்றக்கூடியவை.

சிலிக்கானீராக்குசைட்டில் ஒவ்வொரு சிலிக்கானணுவும் நான்கு ஆக்குசிசணுக்களுடன் நான்முகவகையில் உடன்பிணைக்கப்பட்டு, ஒவ்வொரு ஆக்குசிசவணுவும் மறுபக்கம் மற்றொரு சிலிக்கானணுவுடன் பிணைவதால், இது முப்பரிமாணத்தில் வலையக்கட்டமைப்புள்ள ஒரு திண்மம். இந்த கட்டமைப்பை படம் 11.6 காட்டுகிறது. ஒவ்வொரு உச்சியையும் இரண்டு நான்முகிகள் பகிர்கின்றன. இதை சிலிக்கானணுவும் ஆக்குசிச வணுவும் மாறிமாறி வரும் எட்டுறுப்பினர் வளையங்கள் இருப்பதாகவும் காணலாம். இந்த முழுப்படிகத்தையும் ஒரு பேரளவான மூலக்கூறாக கருதலாம்.



படம் 11.6 SiO_2இன் முப்பரிமாணக்கட்டமைப்பு

$Si-O$இன் பிணைப்பகவெப்பம் மிக அதிகமா யிருப்பதால் சிலிக்கா தன் இயல்பான வடிவத்தில் கிட்டத்தட்ட வேதிவினைமையற்றது. உப்பாக்கிகள், ஈரைதரசன், பெரும்பாலான அமிலங்கள், மாழைகள் ஆகியவற்றால் உயர்வெப்பநிலைகளிலும் தாக்க மடைவதில்லை. ஆனால், HF, $NaOH$ ஆகிய இரண்டும் தாக்குகின்றன.

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

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

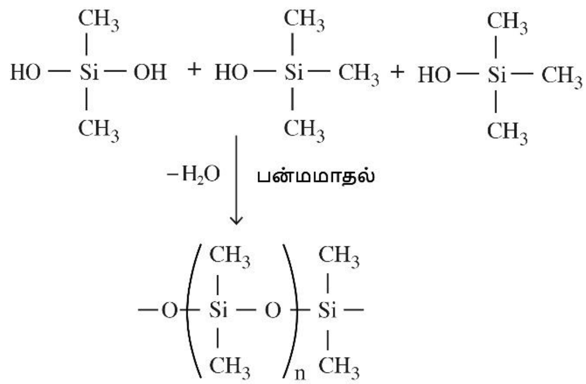
படிகக்கல் அழுத்தமின்பொருளாக வெகுவாக பயன்படுகிறது. இது அதிதுல்லியமான கடிகாரங்கள், புதுக்கால வானலையாலும் தொலைக்காட்சியாலும் அகற்பரப்புகள், அலைபேசியாலும் வானலையாலும் தகவற்றொடர்புகள் ஆகியவற்றின் வளராக்கத்தை சாத்தியமாக்கியிருக்கிறது. சிலிக்காக்களி உலர்த்தியாகவும் நிறப்பிரிகைப்பொருள்களின் தாங்குபொருளாகவும் வினையூக்கியாகவும் பயன்படுகிறது. கீசல்கூர் எனப்படும் படிகமற்ற சிலிக்கா வடிகட்டற்சாலைகளில் பயன்படுகிறது.

11.8.4 சிலிக்கோன்கள்

இவை $-(R_2SiO_4-)$ என்ற மீள்வரும் அலகுள்ள ஆர்கனச்சிலிக்கப்பாலிமங்களின் ஒரு தொகுதி. இவற்றின் உற்பத்திக்கான தொடக்கப்பொருள்கள் ஆல்கைல் தொகுதியாலோ அரைல் தொகுதியாலோ மாற்றிட்ட சிலிக்கக்குளோரைடுகள்; அதாவது $R_nSi\,Cl_{4-n}$; இங்கு, R ஆல்கைல் தொகுதியாகவோ அரைல் தொகுதியாகவோ இருக்கலாம். செம்பு வினையூக்கியாக இருக்கும்போது $573\ K$இல் மீத்தைல்குளோரைடு சிலிக்கானுடன் வினையாகும் போது $MeSoCl_3$, Me_2SiCl_2, Me_3SiCl, சிறிதளவு Me_4Si ஆகிய மாற்றிட்ட மீத்தைல்குளோரோசைலேன்கள் உண்டாகின்றன. இருமீத்தைலிருகுளோரச்சைலே னின் $((CH_3)_2SiCl_2)$ நீராற்பகுப்பும் அதைத் தொடர்ந்த ஒருக்கப்பாலிமமாதலும் நேர்த்தொடுப்பப் பாலிமங்களை தருகின்றன.

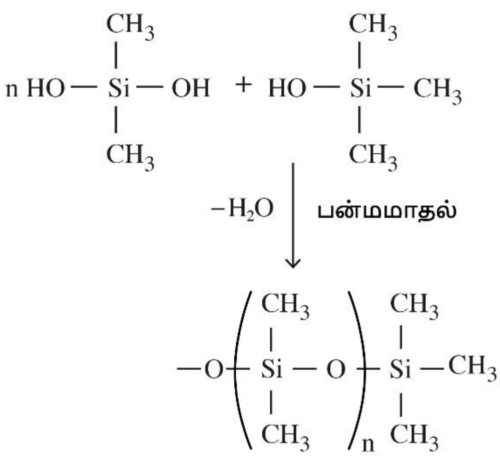
$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow[570\ K]{Cu\ பொடி} [CH_3]_2SiCl_2$$

$$[CH_3]_2SiCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O} [CH_3]_2Si[OH]_2$$



சிலிக்கோன்

பாலிமத்தில் தொடுப்பநீளத்தை கட்டுப்படுத்த $(CH_3)_3SiCl$ஐ சேர்க்கலாம்; இது கீழ்காணும்வகையில் நுனியை தடுப்பிடுகிறது.



சிலிக்கோன்

சிலிக்கோனில் முனையமற்ற ஆல்கைல் தொகுதிகள் சூழ்ந்திருப்பதால் அவை நீர்விலக்கும் தன்மையவை. பொதுவாக இவற்றுக்கு வெப்பநிலைப்புமையும் மின்கடத்தாவலிமையும் ஆக்குசேற்றவெதிர்ப்பும் வேதிவினையவெதிர்ப்பும் அதிகம். இவற்றுக்கு பரந்த பயன்பாடுகள் உள்ளன. இவை அடைபொருளாகவும் பசைநெய்யாகவும் மின்கடத்தற்காப்பிகளாகவும் துணிகளை நீர்புகாத தாக்கவும் பயன்படுகின்றன. இவை உயிரிய வொவ்வுமையாயிருப்பதால் அறுவியலகங்களிலும் ஒப்பனையகங்களிலும் பயன்படுகின்றன.

சிக்கல் 11.8

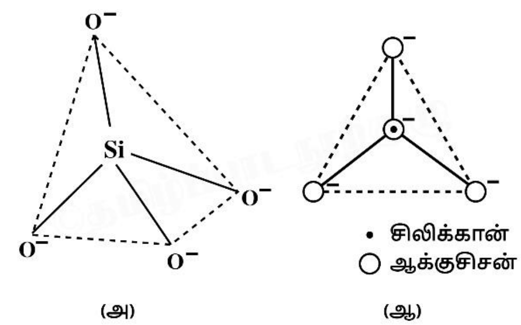
சிலிக்கோன்கள் என்பவை யாவை?

தீர்வு

எளிய சிலிக்கோன்கள் $\text{-}(SiR_2 - O)\text{-}_n$ என்ற தொடுப்பமுள்ளவை; இங்கு, ஒவ்வொரு Rஉம் ஆல்கைல் தொகுதியாகவோ அரைல் தொகுதியாகவோ இருக்கலாம். இவை நீர்வெறுப்பவை.

11.8.5 சிலிக்கேட்டுகள்

அதிக எண்ணிக்கையிலான சிலிக்கேட்டுக் கனிமங்கள் இயற்கையில் உள்ளன. சீருடைகல், சியோலைட்டுகள், மைக்கா, கன்னார் ஆகியவை சான்றுகள். சிலிக்கேட்டுகளின் அடிப்படையலகு SiO_4^-; இதில் சிலிக்கானணு நான்கு ஆக்குசிச வணுக்களுடன் நான்முகவடிவில் பிணைகிறது (படம் 11.7). சிலிக்கேட்டுகளில் இது தனியலகாகவோ பல இணைந்தோ இருக்கலாம். இணையும்போது ஒவ்வொரு அலகிலிருந்தும்1, 2, 3, 4 ஆக்குசிச வணுக்களை பகிர்ந்து தொடுப்பம், வளையம், தாள், முப்பரிமாணவடிவங்கள் ஆகியவற்றை உருவாக்குகின்றன. சிலிக்கேட்டுக்கட்டமைப்பில் எதிர்மமின்மங்களை மாழைநேரயனிகள் நடுவமாக்குகின்றன. நான்கு உச்சிகளையும் மற்ற நான்முகிகளுடன் பகிரும்போது முப்பரிமாண வலையம் உண்டாகிறது. கண்ணாடியும் பைஞ்சுதையும் செயற்கையாக உருவாக்கிய சிலிக்கேட்டுகளே.



படம் 11.7 (அ) SiO_4^-அயனியின் நான்முகக்கட்டமைப்பு. (ஆ) SiO_4^-அலகின் குறிப்பீடு.

11.8.6 சியோலைட்டுகள்

சிலிக்கானீராக்குசைட்டின் முப்பரிமாண வலையத்தில் சில சிலிக்கானணுக்களை அலுமினிய வணுக்கள் மாற்றிட்டால் இந்த மொத்தக் கட்டமைப்பை அலுமினச்சிலிக்கேட்டு என்கிறோம். இது எதிர்மமின்மத்தை அடைகிறது. Na^+, K^+, Ca^{2+} போன்ற நேரயனிகள் எதிர்மவயனிகளை சமனாக்குகின்றன. சீருடைகல்லும் சியோலைட்டும் சான்றுகள். சியோலைட்டுகள் கன்னெய்வேதித் தொழிலகங்களில் ஐதரசக்கரிமங்களை உடைக்க வினையூக்கிகளாக பரவலாக பயன்படுகின்றன. சான்றாக, சிசோமோ5 $(ZSM-5)$ என்பது ஆல்ககாலை எரிசலாக நேரடியாக மாற்ற பயன்படும் ஒருவகையான சியோலைட்டு. கடினநீரை மென்மையாக்க அயனியிடை மாற்றிகளாக நீரேற்ற சியோலைட்டுகள் பயன்படுகின்றன.

சுருக்கவுரை

சீரொழுங்கட்டவணையின் pகட்டத்தனிமங்களில் **மாழைகள், அன்மாழைகள், மாழையனையங்கள்** ஆகிய எல்லா வகையான தனிமங்களும் இருப்பது இந்தக்கட்டத்தின் ஒருத்துவம். இந்த கட்டத்தில் 13இலிருந்து 18வரையான தொகுதிகள் உள்ளன. அவற்றின் பிணைவுமக்கூட்டெதிர்மின்னியமைவடிவம் ns^2np^{1-6} (He தவிர). **உள்ளக** எதிர்மின்னியமைவடிவ வேறுபாடுகள் இயற்பண்புகளிலும் வேதிப்பண்புகளிலும் மிகுந்த விளைவுகளை ஏற்படுத்துகின்றன. தொகுதியாக்குசேற்றநிலைக்கும் மேலாக, இந்த தனிமங்கள் பிணைவும எதிர்மின்னிகளின் எண்ணிக்கையிலிருந்து இரண்டால் வேறுபடும் ஆக்குச்சேற்றநிலைகளையும் காட்டுகின்றன. தொகுதியின் நிறைகுறைந்த தனிமங்களுக்கு தொகுதியாக்குசேற்றநிலைகளே மீநிலைப்பானவை; ஆனால் குறைவான ஆக்குசேற்றநிலைகள் உயர்தனிமங்களுக்கு படிப்படியாக நிலைப்பாகின்றன. அளவின் விளைவும் dபரிதியங்கள் இருப்பதன் விளைவும் சேர்ந்து இந்த தனிமங்கள் πபிணைப்புகளை உருவாக்க காரணமாகின்றன. நிறைகுறைந்த தனிமங்கள் $p\pi - p\pi$பிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன. உயர்தனிமங்கள் $d\pi - p\pi$,$d\pi - d\pi$பிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன. இரண்டாம் சீரொழுங்கில் dபரிதியங்கள் இல்லாததால் இவற்றின் பிணைவுமை 4க்கு அதிகமாக இயலாது; ஆனால் நிறைமிகு தனிமங்கள் இந்த எல்லையை தாண்டுகின்றன.

போரான் ஒரு அன்மாழை; தொகுதியின் மற்ற தனிமங்கள் மாழைகள். $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ ஆகிய நான்கு பரிதியங்களை பயன்படுத்தி உடன்பிணைப்புகளை உண்டாக்க மூன்று எதிர்மின்னிகளே ($2s^22p1$) இருப்பதால் போரான்சேர்மங்களில் **எதிர்மின்னிக்குறைவு** இருக்கிறது. இதனால் இவை நல்ல எதிர்மின்னிபெறுவிகளாகின்றன; **நூயியமில**ங்களாக செயலாற்றுகின்றன. போரான் ஐதரசனுடன் பிணைந்து போரேன்கள் எனப்படும் உடன்பிணைப்புச்சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. இவற்றுள் மீயெளிமையானது இருபோரேன், B_2H_6. **இருபோரேனி**ல் இரண்டு போரானணுக்களிடையில் ஒரு ஐதரசவணு பாலமாக அமைகிறது. இந்த பாலப்பிணைப்புகளை **மும்மைய ஈரெதிர்மின்னிப்பிணைப்பு**களாக கருதலாம். ஆக்குசிசனுடன் போரானின் முக்கியச்சேர்மங்கள் **போரிகவமில**மும் **போராச்சு**ம். போரிகவமிலம் $B(OH)_3$ ஒரு ஒற்றைக்கார மென்னமிலம். ஐதராக்குசவயனியிடமிருந்து எதிர்மின்னிகளை பெற்று நூயியமிலமாக செயலாற்றுகிறது. போராச்சு $Na_2[B_4O_5(OH)_4].8H_2O$ என்ற வாய்பாடுள்ள ஒரு வெண்படிகத்திண்மம். **போராச்சுப்பரற்சோதனை** இடைமாழைகளின் தனித்தன்மையான நிறங்களை காட்டுகிறது.

அலுமினியத்தில் $+3$ என்ற ஆக்குசேற்றநிலையை காண்கிறோம். தொகுதியின் கீழாக கனத்தனிமங்களில் $+1$ என்ற ஆக்குசேற்றநிலை படிப்படியாக நிலைப்படைகிறது. இது **மந்தச்சோடிவிளை**வால் ஏற்படுகிறது.

கரிமம் ஒரு அன்மாழை. அது $2s^22p^2$ எனும் நான்கு எதிர்மின்னிகளையும் பயன்படுத்தி உடன்பிணைப்புகளை உருவாக்குகிறது. $C-C$ என்ற ஒற்றைப்பிணைப்பாலும் $C=C$, $C \equiv C$ என்ற பன்மப்பிணைப்புகளாலும் தொடுப்பங்களையும் வளையங்களையும் உண்டாக்கும் **தொடுப்பமாக்கம்** என்ற பண்பு உள்ளது. தொடுப்பமாக்கப்போக்கு $C >> Si > Ge \cong Sn > Pb$ என்ற முறைமையில் குறைகிறது. கரிமம் **புறவேற்றுமை**யின் ஒரு நல்ல சான்றாக விளங்குகிறது. வைரம், கடுங்கரி, புல்லரீன்கள் ஆகியவை கரிமத்தின் முக்கியமான புறவேற்றியன்கள். கரிமத்தொகுதியின் உறுப்பினர்கள் முதன்மையாக $+4$, $+2$ ஆகிய ஆக்குசேற்றநிலைகளை காட்டுகின்றன; $+4$நிலையிலுள்ளவை பொதுவாக உடன்பிணைவுமச்சேர்மங்கள். $+2$நிலையை காட்டும் போக்கு கனத்தனிமங்களில் அதிகரிக்கிறது. ஈயம் $+2$நிலையில் நிலைப்பானது; $+4$நிலையில் வலுவான ஆக்குசேற்றி. கரிமம் எதிர்ம ஆக்குசேற்றநிலைகளையும் காட்டுகிறது. அது இரண்டு முக்கியமான ஆக்குசைடுகளை உருவாக்குகிறது. CO_2 அமிலத்தன்மையது; CO நடுவமானது. கரிமவொற்றையாக்குசைட்டின் கரிமத்தில் தனிச்சோடியெதிர்மின்னிகள் இருப்பதால் அது மாழைகளுடன் **மாழைக்கரிமாக்குச**ங்களை உண்டாக்குகிறது. இதனுடன் ஈமோகுளோபின் உண்டாக்கும் கூட்டுமம் ஆக்குசவீமோகுளோபினைவிட மிகவும் நிலைப்பானது என்பதால் கரிமவொற்றையாக்குசைடு சாகடிக்கும் நச்சுவமானது. கரிமவீராக்குசைட்டுக்கு பொதுவாக நச்சுவம் இல்லை. ஆனால் புதைபடிமவெரிமங்களை எரிப்பதாலும் பைஞ்சுதைக்காக சுண்ணக்கற்களை சிதைப்பதாலும் வளிக்கோளத்தில் அதிகரிக்கும் CO_2இன் அளவு **பசுங்குடில்விளை**வை உண்டாக்குகிறது. இது வளிக்கோளத்தின் வெப்பநிலையை அதிகரித்து தீமைகளுக்கு காரணமாகிறது. **சிலிக்கா, சிலிக்கேட்டுகள், சிலிக்கோன்கள்** ஆகிய முக்கியமான சேர்மங்கள் தொழிலகத்திலும் தொழினுட்பத்திலும் மிகவும் பயனுள்ளவை.

பயிற்சிகள்

11.1. (அ) Bஇலிருந்து Tl (ஆ) Cஇலிருந்து Pb ஆகிய தொடர்களில் ஆக்குசேற்றநிலைகளின் மாறுபாடுகளைப்பற்றி உரையளிக்க.

11.2. $TlCl_3$ஐவிட BCl_3 அதிக நிலைப்பானதை எவ்வாறு விளக்கலாம்?

11.3. போரான்முக்குளோரைடு நூயியமிலமாக ஏன் செயலாற்றுகிறது?

11.4. BCl_3, CCl_4 ஆகியவை நீருடன் எவ்வாறு நடந்துகொள்கின்றன? விளக்குக.

11.5. போரிகவமிலம் ஒரு நேர்மின்னியமிலமா? விளக்குக.

11.6. போரிகவமிலத்தை சூடாக்கும்போது நிகழ்வதை விளக்குக.

11.7. BF_3, BH_4^- ஆகியவற்றின் வடிவங்களை விவரிக்க. இந்த இனங்களில் போரானின் கலப்பினமாதலை கூறுக.

11.8. அலுமினியத்தின் இருமிர இயல்பை விளக்க வேதிவினைகளை எழுதுக.

11.9. எதிர்மின்னிக்குறைவுச்சேர்மங்கள் என்பவை யாவை? BCl_3, $SiCl_4$ ஆகியவை எதிர்மின்னிக்குறைவுச்சேர்மங்களா? விளக்குக.

11.10. CO_3^{2-}, HCO_3^- ஆகியவற்றின் ஒத்தலைவுக்கட்டமைப்புகளை எழுதுக.

11.11. (அ) CO_3^{2-}, (ஆ) வைரம், (இ) கடுங்கரி ஆகியவற்றில் கரிமத்தின் கலப்பினமாதல் என்ன?

11.12. வைரம், கடுங்கரி ஆகியவற்றின் பண்புகளிலுள்ள வேறுபாடுகளை அவற்றின் கட்டமைப்புகளின் அடிப்படையில் விளக்குக.

11.13. கீழ்க்காணும் கூற்றுகளின் காரணங்களை கூறி அவற்றுக்கான வேதிவினைகளை தருக.

a. ஈய(II)க்குளோரைடு Cl_2உடன் வினையாகி $PbCl_4$ஐ தருகிறது.

b. ஈய(IV)க்குளைரைடு வெப்பத்துக்கு மிகவும் நிலைப்புமையற்றது.

c. ஈயம் PbI_4 என்ற அயோடைட்டை உருவாக்குவதில்லை.

11.14. BF_4இல் $B-F$பிணைப்புநீளம் $(130\ pm)$ BF_4^-இல் உள்ளதிலிருந்து $(143\ pm)$ வேறுபடுவது ஏன்?

11.15. $B-Cl$பிணைப்புக்கு இருமுனைத்திருப்புமை இருக்க, BCl_3இன் இருமுனைத்திருப்புமை சுழியமாவது ஏன் என்று விளக்குக.

11.16. அலுமினியமுப்புளோரைடு நீரிலா HFஇல் கரைவதில்லை; ஆனால் NaFஐ சேர்க்கும்போது கரைகிறது. இதனால் விளையும் கரைசலில் BF_3வளிமத்தை குமிழிடும்போது அம்மோனியமுப்புளோரைடு வீழ்படிகிறது. காரணங்கூறுக.

11.17. CO ஏன் நச்சுவமானது என்பதற்கு ஒரு காரணத்தை கூறுக.

11.18. CO_2இன் மிகுதி புவிவெம்பலுக்கு எவ்வாறு பொறுப்பாகிறது?

11.19. இருபோரேன், போரிகவமிலம் ஆகியவற்றின் கட்டமைப்புகளை விளக்குக.

11.20. கீழ்க்காண்பவற்றில் என்ன நிகழ்கிறது?

a. போராச்சை வலுவாக சூடாக்கல்

b. போரிகவமிலத்தை நீருடன் சேர்த்தல்

c. அலுமினியத்தை நீர்த்த $NaOH$உடன் சேர்த்தல்

d. BF_3 அம்மோனியாவுடன் வினையாதல்

11.21. கீழ்க்காணும் வினைகளை விளக்குக.

a. சிலிக்கானை மீத்தைல்குளோரைட்டுடன் செம்பின் முன்னிலையில் உயர்வெப்பநிலைக்கு சூடாக்கல்

b. சிலிக்கானீராக்குசைட்டை ஐதரசப்புளோரைட்டுடன் சேர்த்தல்

c. COஐ ZnOஉடன் சூடாக்கல்

d. நீரேற்றிய அம்மோனியாவை நீரிய $NaOH$கரைசலுடன் சேர்த்தல்

11.22. காரணங்கூறுக:

a. செறிந்த HNO_3ஐ அலுமினியக்கலனில் கொண்டுபோகலாம்.

b. நீர்த்த $NaOH$உம் அலுமினியத்துண்டுகளும் வடிகாற்குழாய்களில் அடைப்புநீக்க பயன்படுகிறது.

c. கடுங்கரி உயவுப்பொருளாக பயன்படுகிறது.

d. வைரம் சிராய்ப்பியாக பயன்படுகிறது.

e. அலுமினியச்சேர்வைகள் வானூர்தியுடல்களை கட்ட பயன்படுகின்றன.

f. அலுமினியப்பாத்திரங்களை நீரில் இரவுமுழுவதும் வைக்கக்கூடாது.

g. அலுமினியக்கம்பி கடத்தல்வடங்களை செய்ய பயன்படுகிறது.

11.23. கரிமத்திலிருந்து சிலிக்கானுக்கு அயனியாதலகவெப்பம் மிகவும் குறைவதை விளக்குக.

11.24. Alஐவிட Gaத்தின் அணுவாரம் குறைவாயிருப்பதை எவ்வாறு விளக்கலாம்?

11.25. புறவேற்றியன்கள் என்பவை யாவை? கரிமத்தின் புறவேற்றியன்களான வைரம், கடுங்கரி ஆகியவற்றின் கட்டமைப்புகளை வரைக.

11.26. (அ) கீழ்க்காணும் ஆக்குசைடுகளை அமிலம், காரம், இருமிரம் என்றவாறு வகைப்படுத்துக.

$CO,\quad B_2O_2,\quad SiO_2,\quad CO_2,\quad Al_2O_3,\quad PbO_2,\quad Tl_2O_3$

(ஆ)அவற்றின் இயல்புகளை காட்ட தகுந்த வேதிச்சமன்பாடுகளை எழுதுக.

11.27. தாலியம் சில வேதிவினைகளில் அலுமினியத்தையும் வேறு சிலவற்றில் முதல் தொகுதியின் மாழைகளையும் ஒத்திருக்கிறது. இந்த கூற்றை ஆதரிக்கும் சில சான்றுகளை தருக.

11.28. X என்ற மாழை சோடியவைதராக்குசைட்டுடன் சேரும்போது A என்ற ஒரு வெள்ளையான வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. அது மிகுதியான $NaOH$இல் கரைந்து B என்ற கூட்டுமமாகிறது. A நீர்த்த HClஇல் கரைந்து Cயாகிறது. A வலுவாக சூடாக்கும்போது Dயை தருகிறது. D மாழைகளை பிரிக்க பயன்படுகிறது. X, A, B, C, D ஆகியவற்றை இனங்காண்க. விளக்கத்துக்காக தகுந்த சமன்பாடுகளை எழுதுக.

11.29. (அ) மந்தச்சோடிவிளைவு, (ஆ) புறவேற்றுமை, (இ) தொடுப்பமாக்கம் ஆகியவற்றின் பொருள் என்ன?

11.30. X என்ற ஒரு உப்பு கீழ்க்காணும் விளைவுகளை தருகிறது.

a. அதன் நீரியக்கரைசல் பாசியச்சாயத்துக்கு காரமானது.
b. வலுவாக சூடாக்கும்போது Y என்ற ஒரு கண்ணாடிப்பொருளாக விரிகிறது.
c. Xஇன் சூடான கரைசலுடன் செறிந்த H_2SO_4ஐ சேர்க்கும்போது Z என்ற அமிலத்தின் வெள்ளைப்படிகங்கள் பிரிகின்றன.

மேற்காணும் வேதிவினைகளுக்கு சமன்பாடுகளை எழுதி, X, Y, Z ஆகியவற்றை இனங்காண்க.

11.31. சமானாக்கிய சமன்பாடுகளை எழுதுக:

a. $BF_3 + LiH \rightarrow$
b. $B_2H_6 + H_2O \rightarrow$
c. $NaH + B_2H_6 \rightarrow$
d. $H_3BO_3 \xrightarrow{\Delta}$
e. $Al + NaOH \rightarrow$
f. $B_2H_6 + NH_3 \rightarrow$

11.32. CO, CO_2 ஆகிய ஒவ்வொன்றின் சோதனைக்கூடத்தயாரிப்புக்கும் தொழிலகவுற்பத்திக்கும் ஒவ்வொரு முறையை தருக.

11.33. போராச்சின் நீரியக்கரைசல்

a. நடுவமானது
b. இருமிரமானது
c. காரமானது
d. அமிலமானது

11.34. போரிகவமிலம் பாலிமமாயிருப்பதன் காரணம்

a. அதன் அமிலத்தன்மை
b. ஐதரசப்பிணைப்புகள் இருப்பது
c. அதன் ஒற்றைக்காரத்தன்மை
d. அதன் வடிவம்

11.35. இருபோரேனில் போரானின் கலப்பினமாதலின் வகை

a. sp
b. sp^2
c. sp^3
d. dsp^2

11.36. ஆற்றலியக்கப்படி, கரிமத்தின் மீயதிக நிலைப்புமையான புறவேற்றியம்

a. வைரம்
b. கடுங்கரி
c. புல்லரீன்கள்
d. நிலக்கரி

11.37. 14ஆந்தொகுதியின் தனிமங்கள்

a. $+4$ என்ற ஆக்குசேற்றநிலையை மட்டும் காட்டுகின்றன
b. $+2, +4$ ஆகிய ஆக்குசேற்றநிலைகளை காட்டுகின்றன
c. M^{2-}அயனியையும் M^{4+}அயனியையும் உருவாக்குகின்றன
d. M^{2+}அயனியையும் M^{4+}அயனியையும் உருவாக்குகின்றன

11.38. சிலிக்கோன்களின் உற்ப்பத்திக்கான தொடக்கப்பொருள்கள் $RSiCl_3$ எனில், விளைபொருள்களின் பொதுவாய்ப்பாட்டை எழுதுக.