Crash Course for NEET 2020

KEY NOTES ON The d-and f-Block Elements

Biomentors Classes Online, Mumbai

NCERT Based - Very Important Points

Copyright Reserved with Biomentors; Please do not redistribute the content

Electronic Electronic Configurations of the d-Block Elements (d -ब्लॉक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक

विन्यास)

In general the electronic configuration of outer orbitals of these elements is $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$. The (n-1) stands for the inner d orbitals which may have one to ten electrons and the outermost ns orbital may have one or two electrons.

सामान्य रूप से इन तत्वों के बाहरी कक्षकों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ है। (n-1)आंतरिक d कक्षकों को इंगित करता है, जिस में एक से दस इलेक्ट्रान हो सकते हैं तथा बऱ्यातम ns कक्षक में एक अथवा दो इलेक्ट्रान हो सकते हैं।

Electronic Configurations of outer orbitals of the Transition Elements (ground state)

संक्रमण तत्वों के बाहरी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास(मूल अवस्था)

| | 1 | | | | 1st Se | ries | | | | |
|------------|----|----|----|----|--------|-------|----|----|----|----|
| | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Z | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| 4s | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| 3d | 1 | 2 | 3 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | 2nd Se | eries | | | | |
| | Y | Zr | Nb | Mo | Тс | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| Z | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 |
| 5 <i>s</i> | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 2 |
| 4d | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 | 10 |
| | | | | | 3rd Se | ries | | | | |
| | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
| z | 57 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 |
| 6 <i>s</i> | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| 5 <i>d</i> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 10 |

| | 4th Series | | | | | | | | | | |
|------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | Ac Rf Db Sg Bh Hs Mt Ds Rg | | | | | | | | | | |
| Z | 89 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | |
| 7 <i>s</i> | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | |
| 6d | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 10 | |

Physical properties (भौतिक गुणधर्म)

Lattice Structures of Transition Metals(संक्रमण धातुओं की जालक संरचनाए)

| Sc | Ti | v | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|------------------|--------------|-----|-----|-----------------|--------------|--------------|-----|-----|------------|
| hep (bee) | hep (bee) | bee | bee | X (bcc, ccp) | bee (hep) | eep (hep) | ccp | cep | X (hep) |
| Y | Zr | Nb | Мо | Тс | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| hep (bcc) | hep (bee) | bee | bee | hcp | hep | cep | сер | сер | X (hep) |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |
| hep (cep,bee) | hep (bee) | bee | bee | hep | hcp | cep | сер | сер | X |

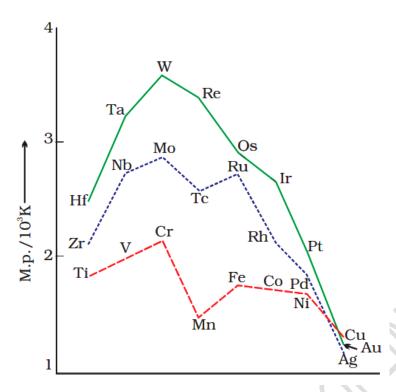
Bcc – Body Centred Cubic

Hcp – Hexagonal Closed packing

Ccp – cubic closed packing

X – a typical metallic structure

Trends in melting points of transition metal (संक्रमण तत्वों के गलनांको की प्रवृत्तियाँ)



- The high melting points of these metals are attributed to the involvement of greater number of electrons from (n-1)d in addition to the ns electrons in the interatomic metallic bonding.
 (उच्च गलनांक का कारण अन्तरपरमाणविक धात्विक बंधन में ns इलेक्ट्रान के अतिरिक्त (n-1)d कक्षकों के अधिक इलेक्ट्रोनो की भागीदारी है ।)
- II. In any row the melting points of these metals rise to a maximum at d^5 except for anomalous values of Mn and Tc and fall regularly as the atomic number increases. (केवल Mn तथा Tc अपवादों को छोड़कर कर किसी भी श्रेणी के धातुओं के गलनांक d^5 विन्यास पर अधिकतम होते हैं तथा बढ़ते हुए परमाणु क्रमांको के साथ गलनांको में नियमित रूप से कमी आती हैं।
- III. The maxima at about the middle of each series indicate that one unpaired electron per d orbital is particularly favourable for strong interatomic interaction. (प्रत्येक श्रेणी में लगभग मध्य में उच्चतम मान इस तथ्य को दर्शाता है कि प्रबल अंतरापरमाण्विक अन्योन्यक्रिया के लिए प्रति d कक्षक एक अयुगलित इलेक्ट्रान का होना विशेष रूप से अनुकूल है ।)
- In general, greater the number of valence electrons, stronger is the resultant bonding.(
 सामान्यतः संयोजकता इलेक्ट्रॉनों कि संख्या जितनी अधिक होगी, उतना ही प्रबल परिमाणी आबंधन होगा
 I)

Oxidation States of the first row Transition Metals (the most common ones are in bold types)

प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएं

| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Со | Ni | Cu | Zn |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +2 | +1 | +2 |
| +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +3 | +2 | |
| | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | +4 | | |
| | | +5 | +5 | +5 | | | | | |
| | | | +6 | +6 | +6 | | | | |
| | | | | +7 | | | | | |

From the table it can be seen that Mn exhibit highest oxidation state. (सरणी से यह देखा जा सकता है कि Mn उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था का प्रदर्शन करता है।)

Magnetic Properties (च्म्बकीय ग्ण)

The magnetic moment is determined by the number of unpaired electrons and is calculated by using the 'spin-only' formula (चुम्बकीय आघूर्ण का निर्धारण उसमें उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रोनो की संख्या के आधार पर किया जाता है तथा इसकी गणना निचे दिए गए प्रचक्रण -मात्र सूत्र दवारा की जाती है ।)

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

Where n = no of unpaired electrons.

& μ is the magnetic moment in Bohr magneton.

A single unpaired electron has a magnetic moment of 1.73 Bohr magnetons (BM). (एक अयुगलित इलेक्ट्रान का चुम्बकीय आधूर्ण 1.73बोर मैग्नेटोन (BM) होता है ।)

The magnetic moment increases with the increasing number of unpaired electrons. (अयुगलित इलेक्ट्रोनो की बढ़ती संख्या के साथ चुम्बकीय आघूर्ण का मान बढ़ता है ।)

By putting the value of no of unpaired electrons in the formula magnetic moment can be calculated. Some of the elements are given below with no of unpaired electrons. Calculate theoretical magnetic moment by your selves.

| Element | No of unpaired |
|--------------------------------------|----------------|
| | electrons |
| Sc ⁺³ | 0 |
| Ti ⁺³ | 1 |
| Ti ⁺² V ⁺² | 2 |
| V ⁺² | 3 |
| Cr ⁺² | 4 |
| Mn ⁺² | 5 |
| Fe ⁺² | 4 |
| Co ⁺² | 3 |
| Ni ⁺² | 2 |
| Cu ⁺² Zn ⁺² | 1 |
| Zn ⁺² | 0 |

Formation of Coloured Ions(रंगीन आयनो का बनना)

When an electron from a lower energy d orbital is excited to a higher energy d orbital, the energy of excitation corresponds to the frequency of light absorbed. This frequency generally lies in the visible region. The colour observed corresponds to the complementary colour of the light absorbed.

जब निम्न ऊर्जा वाले d कक्षक इलेक्ट्रान का उत्तेजन, उच्च ऊर्जा वाले d कक्षक में होता है तो उत्तेजन ऊर्जा का मान अवशोषित प्रकाश की आवृति में सांगत होता है। सामान्यः यह आवृति दृश्य प्रक्षेत्र में स्थित होती है। प्रेक्षित रंग अवशोषित प्रकाश का पूरक रंग होता है ।

| Configuration | Example | Colour |
|---------------|-----------------------------------|------------|
| 3d° | Sc ³⁺ | colourless |
| $3d^{0}$ | Ti ⁴⁺ | colourless |
| $3d^1$ | Ti ³⁺ | purple |
| $3d^{1}$ | V ⁴⁺ | blue |
| $3d^2$ | V ³⁺ | green |
| $3d^3$ | V ²⁺ | violet |
| $3d^3$ | Cr ³⁺ | violet |
| $3d^4$ | Mn ³⁺ | violet |
| $3d^4$ | Cr ²⁺ | blue |
| $3d^5$ | Mn ²⁺ | pink |
| $3d^5$ | Fe ³⁺ | yellow |
| $3d^6$ | Fe ²⁺ | green |
| $3d^63d^7$ | Co ³⁺ Co ²⁺ | bluepink |
| $3d^8$ | Ni ²⁺ | green |
| $3d^9$ | Cu ²⁺ | blue |
| 3d10 | Zn ²⁺ | colourless |

Catalytic Properties (उत्पेरकीय गुण)

The transition metals and their compounds are known for their catalytic activity. This activity is ascribed to their ability to adopt multiple oxidation states and to form complexes. (संक्रमण धातुए तथा इनके यौगिक उत्प्रेरकीय के लिए जाने जाते हैं. संक्रमण धातुओं का याग गुण उनकी परिवर्तनशील संयोजकता और संक्ल यौगिक बनने के गुण के कारण हैं ।)

Formation of Interstitial Compounds (अंतराकाशी यौगिकों का बनना)

Interstitial compounds are those which are formed when small atoms like H, C or N are trapped inside the crystal lattices of metals. They are usually non stoichiometric and are neither typically ionic nor covalent, for example, TiC, Mn_4N , Fe_3H , $VH_{0.56}$ and $TiH_{1.7}$, etc.

जब संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल जालक के भीतर छोटे आकर वाले परमाणु जैसे H , N तथा C संपोषितहो जाते हैं तो अंतराकाशी यौगिकों की रचना होती हैं। ये रचना सामान्यतया होते हैं तथा न तो आयनी न ही संयोजी I उदाहरण के लिए TiC, Mn_4N , Fe_3H , $VH_{0.56}$ aतथा $TiH_{1.7}$ इत्यादि

The principal physical and chemical characteristics of these compounds are as follows:

- i. They have high melting points, higher than those of pure metals.(अंतराकाशी यौगिकों के गलनांक उच्च होते हैं जो श्द्ध धात्ओं से भी अधिक हैं।)
- ii. They are very hard, some borides approach diamond in hardness. (ये अति कठोर होते हैं. यहाँ तक की कुछ बिराइडो की कठोरता लगभग हीरे की कठोरता की समान होती हैं।)
- iii. They retain metallic conductivity (इन यौगिकों की धात्विक चालकता स्रक्षित रहती हैं ।)
- iv. They are chemically inert. (रासायनिक रूप से अंतराकाशी यौगिक निष्क्रिय हैं)

Alloy Formation (मिश्रित धातुओं का बनना)

Because of similar radii and other characteristics of transition metals, alloys are readily formed by these metals. The alloys so formed are hard and have often high melting points. (संक्रमण धातुओं के अभिलाक्षणित गुणों तथा उनको त्रिज्याओं में समानता के कारण धातुओं द्वारा मिश्रातुओं की रचना सरलतापूर्वक होती हैं । इस प्रकार प्राप्त मिश्रातु कठोर होते हैं तथा इनके गलनांक उच्च होते हैं ।)

Some Important Compounds of Transition Elements (संक्रमण तत्वों के कुछ महत्त्वपूर्ण यौगिक)

Oxides and Oxoanions of Metals (धातुओं के ऑक्साइड तथा ऑक्सो-ऋणायन)

Chromium containing compounds (क्रोमियम युक्त यौगिक)

Potassium dichromate(, (K₂Cr₂O₇)

Potassium dichromate is a very important chemical used in leather industry and as an oxidant for preparation of many azo compounds. (पोटैशियम डाईक्रोमेटउद्योग के लिए एक महत्त्व पूर्ण रसायन हैं. इसका उपयोग कई ऐजो यौगिकों के बनाने में ऑक्सीकारक के रूप में किया जाता हैं।

Preparation (विरचन)

Step-I

Dichromates are generally prepared from chromate, which in turn are obtained by the fusion of chromite ore $(FeCr_2O_4)$ with sodium or potassium carbonate in free access of air. The reaction with sodium carbonate occurs as follows:

डाईक्रोमेट को सामान्यतः क्रोमेट से बनाया जाता हैं। क्रोमेट अयस्क ($FeCr_2O_4$) को जब वायु की उपस्थिति में सोडियम या पोटैशियम कार्बोनेट के साथ संगलित किया जाता है तो क्रोमेट प्राप्त होता। क्रोमेट की सोडियम कार्बोनेट के साथ अभिक्रिया नीचे दी गयी है।

4
$$FeCr_2O_4$$
 + 8 Na_2CO_3 + 7 $O_2 \rightarrow 8$ Na_2CrO_4 + 2 Fe_2O_3 + 8 CO_2

Step-II

The yellow solution of sodium chromate is filtered and acidified with sulphuric acid to give a solution from which orange sodium dichromate, $Na_2Cr_2O_7$. $2H_2O$ can be crystallised.

सोडियम क्रोमेट के पिले विलयन को छानकर उसे सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा अम्लीय बना लिया जाता है जिसमें से नारंगी सोडियम डाइक्रोमेट, $Na_2Cr_2O_7$. $2H_2O$ को क्रिस्टालित कर लिया जाता है ।

$$2Na_2CrO_4 + 2H^+ \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + 2Na^+ + H_2O$$

Step-III

Sodium dichromate is more soluble than potassium dichromate. The latter is therefore, prepared by treating the solution of sodium dichromate with potassium chloride. (सोडियम डाइक्रोमेट की विलेयता, पोटैशियम डाइक्रोमेट से अधिक होती है। इसलिए सोडियम डाइक्रोमेट के विलयन में पोटैशियम क्लोराइड डालकर पोटैशियम डाइक्रोमेट प्राप्त कर लिया जाता है।

$$Na_2Cr_2O_7 + 2 KCl \rightarrow K_2Cr_2O_7 + 2 NaCl$$

Orange crystals of potassium dichromate crystallise out (पोटैशियम डाइक्रोमेट) के नारंगी रंग का क्रिस्टल, क्रिस्टलीकृत हो जाता हैं।)

Physical properties of $K_2Cr_2O_7$ ($K_2Cr_2O_7$ के भौतिक गुणधर्म)

- 1. Potassium dichromate forms orange-red coloured crystals.(पोटेशियम डाइक्रोमेट नारंगी-लाल रंग के क्रिस्टल बनाता है।)
- 2. It melts at 671 K. (**K**₂**Cr**₂**O**₇ कि गलनांक 671 K हैं I)
- 3. Potassium dichromate is used as a primary standard in volumetric analysis. In acidic solution, its oxidising action can be represented as follows: (पोटेशियम डाइक्रोमेट का उपयोग आयतनिमतीय विश्लेषण में प्राथमिक मानक के रूप में किया जाता है। अम्लीय माधयम में डाइक्रोमेट आयन की ऑक्सीकरण क्रिया निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा शक्तिओ हैं।)

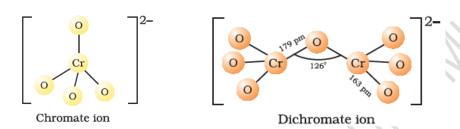
$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Uses:

- 1. An oxidising agent
- 2. The raw meterial for preparing large number of chromium compounds
- 3. Primary standard in the volumetric analysis.

Structures of Chromate and Dichromate Ions (क्रोमेट और डाइक्रोमेट आयन की संरचना)

The chromate ion is tetrahedral whereas the dichromate ion consists of two tetrahedra sharing one corner with Cr—O—Cr bond angle of 126°. (क्रोमेट आयन चतुष्फलकीय होता है जबिक डाइक्रोमेट आयन में दो चतुष्फलको के शीर्ष आपस साझेदारी किए रहते हैं, जिसमें Cr—O—Cr आबंध कोण का मान 126° होता हैं।



Chemical properties of K2Cr2O7 (K2Cr2O7 का रासायनिक गुण)

Action of heat(ऊष्मा का प्रभाव) :

Potassium dichromate when heated strongly. Decomposes to give oxygen.

$$4\,K_2Cr_2O_7\!\left(s\right)\!\!\stackrel{\Delta}{\longrightarrow}\! 4\,K_2CrO_4\!\left(s\right) + 2Cr_2O_3\!\left(s\right) + 3\,O_2$$

- II. Action of acids (अम्लों का प्रभाव)
 - a. In cold, with concentrated H_2SO_4 , red crystals of chromium trioxide separate out.

$$K_2Cr_2O_7(aq) + conc.H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4(aq) + 2CrO_3(s) + H_2O_4(aq) + CrO_3(s) + Cr$$

b. On heating a dichromate-sulphuric acid mixture, oxygen gas is given out.

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 3O_2$$

c. With HCI, on heating chromic chloride is formed and CI_2 is liberated.

$$K_2Cr_2O_{7(aq)} + 14HCl(aq) \rightarrow 2CrCl_{3(aq)} + 2KCl(aq) + 7H_2O + 3Cl_2(g)$$

III. Action of alkalies(क्षार का प्रभाव) : With alkalies, it gives chromates. For example, with KOH,

$$\begin{array}{c} K_2Cr_2O_4 + 2KOH \ \rightarrow \ 2K_2CrO_4 + H_2O \\ {\it orange} \end{array}$$

On acidifying, the colour again changes to orange-red owing to the formation of dichromate.

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Actually, in dichromate solution, the $c_{r_2}o_7^{2-}$ ions are in equilibrium with $c_ro_4^{2-}$ ions.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Reactions showing oxsidizing property (अभिक्रिया जो ऑक्सीकरण कर्मक ग्ण दर्शाते हैं)

a. Ferrous salts to ferric salts

$$K_2CrO_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

 $2FeSO_4 + H_2SO_4 + [O] \rightarrow Fe_2[SO_4]_3 + H_2O \times 3$
 $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$

Ionic equation

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

b. Sulphites to sulphates

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

 $Na_2SO_3 + [O] \rightarrow Na_2SO_4] \times 3$

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3Na_2SO_3 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2\big(SO_4\big)_3 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O_4$$
 Ionic equation

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3SO_3^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O_4^{2-}$$

c. Arsenites are oxidised to arsenates.

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3AsO_3^{3-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3AsO_4^{3-} + 4H_2O_4^{3-}$$

d. Hydrogen halides to halogens.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

2HX + O \rightarrow H_2O + X_2] \times 3

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 6HX \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3X_2$$

where, X may be Cl, Br, I.

lonic equation :
$$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6HX \rightarrow 2Cr^{3+} + 3X_2 + 7H_2O$$

e. lodides to iodine

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \to K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

 $2KI + H_2O + [O] \to 2KOH + I_2] \times 3$
 $2KOH + H_2SO_4 \to K_2SO_4 + 2H_2O] \times 3$

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI \rightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$$

Ionic equation : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\Gamma \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3I_2$

Thus, when KI is added to an acidified solution of $K_2Cr_2O_7$ iodine gets liberated.

d. It oxidises H₂S to S.

$$\begin{split} &K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \to K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3\big[O\big] \\ &H_2S + \big[O\big] \to H_2O + S\big] \times 3 \\ &K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2S \to K_2SO_4 + Cr_2\big(SO_4\big)_3 + 7H_2O + 3S \\ &\text{lonic equation} \\ &Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3H_2S \to 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O \end{split}$$

Potassium permanganate $(KMnO_4)$

Preparation(विरचन)

1. Commercially it is prepared by the alkaline oxidative fusion of MnO_2 followed by the electrolytic oxidation of manganate (VI)

औद्योगिक स्तरपर पोटैशियम परमैंगनेट का उत्पादन MnO_2 के क्षारीय आक्सीकरणी संगलन के पश्चात मैगनेट (VI) के विद्युत अपघटनी ऑक्सीकरण द्वारा किया जाता हैं।

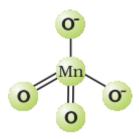
$$\begin{array}{c} \text{MnO}_2 \xrightarrow{\text{Fused with KOH, oxidised}} \\ \text{MnO}_2 \xrightarrow{\text{with air or KNO}_3} \\ \text{manganate ion} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Electrolytic oxidation in} \\ \text{MnO}_4^{2-} & \xrightarrow{\text{alkaline solution}} \text{MnO}_4^{-} \\ \text{manganate} & \text{permanganate ion} \end{array}$$

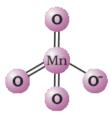
2. In the laboratory, a manganese (II) ion salt is oxidised by peroxodisulphate to permanganate. (प्रयोगशाला में मैंगनीज (II)आयन के लवण पर ऑक्सोडाइसल्फेट द्वारा ऑक्सीकृत होकर परमैंगनेट बनाते है ।)

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^{-} + 10SO_4^{2-} + 16H^{+}$$

Structures(संरचना)



Tetrahedral manganate ion (green)



Tetrahedral permanganate ion (purple)

A few important oxidising reactions of $KMnO_4$ are given below ($KMnO_4$ की कुछ महत्त्वपूर्ण ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ निन्मलिखित हैं

1. In acid solutions:

(a) Iodine is liberated from potassium iodide:

$$10I^{-} + 2MnO_{4}^{-} + 16H^{+} \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_{2}O + 5I_{2}$$

(b) Fe²⁺ ion (green) is converted to Fe³⁺ (yellow):

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$$

(c) Oxalate ion or oxalic acid is oxidised at 333 K:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^{-} + 16H^{+} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

(d) Hydrogen sulphide is oxidised, sulphur being precipitated:

$$H_2S \longrightarrow 2H^+ + S^{2-}$$

 $5S^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S$

(e) Sulphurous acid or sulphite is oxidised to a sulphate or sulphuric acid:

$$5SO_3^{2^-} + 2MnO_4^{-} + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2^+} + 3H_2O + 5SO_4^{2^-}$$

(f) Nitrite is oxidised to nitrate:

$$5NO_{2}^{-} + 2MnO_{4}^{-} + 6H^{+} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_{3}^{-} + 3H_{2}O$$

- 2. In neutral or faintly alkaline solutions:
 - (a) A notable reaction is the oxidation of iodide to iodate:

$$2 \mathrm{MnO_4}^- + \mathrm{H_2O} + \mathrm{I}^- ----> 2 \mathrm{MnO_2} + 2 \mathrm{OH}^- + \mathrm{IO_3}^-$$

(b) Thiosulphate is oxidised almost quantitatively to sulphate:

$$8MnO_4^- + 3S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 8MnO_2 + 6SO_4^{2-} + 2OH^-$$

(c) Manganous salt is oxidised to MnO_2 ; the presence of zinc sulphate or zinc oxide catalyses the oxidation:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

THE INNER TRANSITION ELEMENTS (f-BLOCK) आंतर संक्रमण तत्वों (f - ब्लॉक)

The f-block consists of the two series, lanthanoids (the fourteen elements following lanthanum) and actinoids (the fourteen elements following actinium).

f - ब्लॉक की दो श्रेणियाँ हैं, लैन्थेनाइड (लैन्थेनम के बाद चौदह तत्व) तथा ऐक्टिनाइड (ऐक्टिनम के बाद चौदह तत्व)

The Lanthanoids (लैन्थेनाइड)

Electronic Configurations (इलेक्ट्रॉनिक विन्यास)

It may be noted that atoms of these elements have electronic configuration with $6s^2$ common but with variable occupancy of 4f level. However, the electronic configurations of all the tripositive ions (the most stable oxidation state of all the lanthanoids) are of the form $4f^n$ (n = 1 to 14 with increasing atomic number).

यह देखा जा सकता है कि इन सभी परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में $6s^2$ एक समान है, परंतु 4f स्तर पर परिवर्तनशील निवेशन है । इन सभी तत्वों के त्रिधनात्मक इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का स्वरुप $4f^n$ है ।

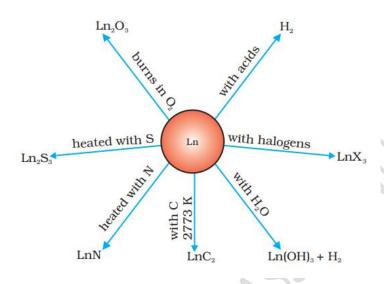
| | | | Electronic | configur | ations* | R | adii/pn | 1 | | |
|--------|--------------|--------|----------------------|------------------|------------------|------------------|---------|------------------|--|--|
| Atomic | Name | Symbol | Ln | Ln ²⁺ | Ln ³⁺ | Ln ⁴⁺ | Ln | Ln ³⁺ | | |
| Number | | | | | | | | | | |
| 57 | Lanthanum | La | $5d^16s^2$ | 5d¹ | $4f^{\circ}$ | | 187 | 106 | | |
| 58 | Cerium | Ce | $4f^{1}5d^{1}6s^{2}$ | $4f^2$ | $4f^{-1}$ | $4f^{0}$ | 183 | 103 | | |
| 59 | Praseodymium | Pr | $4f^{3}6s^{2}$ | $4f^3$ | $4f^2$ | $4f^{-1}$ | 182 | 101 | | |
| 60 | Neodymium | Nd | $4f^{4}6s^{2}$ | $4f^4$ | $4f^3$ | $4f^2$ | 181 | 99 | | |
| 61 | Promethium | Pm | $4f^{5}6s^{2}$ | 4f ⁵ | $4f^4$ | | 181 | 98 | | |
| 62 | Samarium | Sm | $4f^{6}6s^{2}$ | $4f^6$ | $4f^5$ | | 180 | 96 | | |
| 63 | Europium | Eu | $4f^76s^2$ | $4f^7$ | $4f^{6}$ | | 199 | 95 | | |
| 64 | Gadolinium | Gd | $4f^75d^16s^2$ | $4f^75d^1$ | $4f^{7}$ | | 180 | 94 | | |
| 65 | Terbium | Tb | $4f^{9}6s^{2}$ | 4f ⁹ | $4f^{8}$ | $4f^{7}$ | 178 | 92 | | |
| 66 | Dysprosium | Dy | $4f^{10}6s^{2}$ | $4f^{10}$ | $4f^9$ | $4f^{8}$ | 177 | 91 | | |
| 67 | Holmium | Но | $4f^{11}6s^2$ | 4f 11 | $4f^{10}$ | | 176 | 89 | | |
| 68 | Erbium | Er | $4f^{12}6s^2$ | $4f^{12}$ | $4f^{11}$ | | 175 | 88 | | |
| 69 | Thulium | Tm | $4f^{13}6s^2$ | $4f^{13}$ | $4f^{12}$ | | 174 | 87 | | |
| 70 | Ytterbium | Yb | $4f^{14}6s^2$ | $4f^{14}$ | $4f^{13}$ | | 173 | 86 | | |
| 71 | Lutetium | Lu | $4f^{14}5d^16s^2$ | $4f^{14}5d^{1}$ | $4f^{14}$ | - | - | - | | |

Atomic and Ionic Sizes (परमाणु और आयनिक आकार)

- i. The decrease in atomic radii is not quite regular as it is regular in M^{3+} ions . (परमाणु त्रिज्याओं के मानो में पायी गयी कमी नियमित नहिओ है जैसे की M^{3+} आयनो में नियमित रूप से देखने मिलता है
- ii. This contraction is, of course, similar to that observed in an ordinary transition series and is attributed to the same cause, the imperfect shielding of one electron by another in the same sub-shell. (यह आकुंचन ठीक वैसे ही है जैसािक सामान्य संक्रमण श्रेणियों में पाया गया है तथा कारण भी समान है, अर्थात एक ही उपकोश में एक इलेक्ट्रान का दूसरे इलेक्ट्रान द्वारा अपर्ण परिरक्षण प्रभाव।)

iii. However, the shielding of one 4 f electron by another is less than one d electron by another with the increase in nuclear charge along the series. There is fairly regular decrease in the sizes with increasing atomic number. (फिर भी श्रेणी में नाभिकीय आवेश बढ़ने के साथ एक d-इलेक्ट्रान पर दूसरे d-इलेक्ट्रान के परिरक्षण प्रभाव कि तुलना में, एक 4f - इलेक्ट्रान का दूसरे 4f -इलेक्ट्रान पर परिरक्षण प्रभाव कम होता है तथा श्रेणी में बढ़ते हुए नाभिकीय आवेश के कारण बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक के साथ परमाणु के आकार में नियमित हास पाया जाता है।)

Chemical reactions of the lanthanoids. (लैन्थेनाइडो कि रासायनिक अभिक्रियाएँ)



The Actinoids (ऐक्टिनाइड)

Electronic Configurations (इलेक्ट्रॉनिक विन्यास)

- i. All the actinoids are believed to have the electronic configuration of $7s^2$ and variable occupancy of the 5f and 6d subshells.(समजा जाता है कि सभी ऐक्टिनाइडो में $7s^2$ विन्यास होता है तथा 5f और 6d उपकोशों में परिवर्तनशील निवेश होता है।)
- ii. The irregularities in the electronic configurations of the actinoids, like those in the lanthanoids are related to the stabilities of the f^0 , f^7 and f^{14} occupancies of the 5f orbitals.(लैन्थेनाइडो के समान ऐक्टिनाइडो के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में अनियमिताएं, 5f उपकोश में उपस्थित f^0 , f^7 तथा f^{14} विन्यासों के स्थायित्व से सम्बंधित हैं।)

| | | | Electronic | Radii | /pm | | |
|------------------|--------------|------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Atomic Number | Name | Symbol | M | M ³⁺ | M ⁴⁺ | M ³⁺ | M ⁴⁺ |
| 89 | Actinium | Ac | $6d^17s^2$ | 5∫ ° | | 111 | |
| 90 | Thorium | Th | $6d^27s^2$ | 5∫ ¹ | 5 <i>f</i> ° | | 99 |
| 91 | Protactinium | Pa | $5 \int_{0.007}^{2} 6d^{1}7s^{2}$ | 5 ∫ ² | $5f^{-1}$ | | 96 |
| 92 | Uranium | U | $5 \int_{0.07}^{3} 6d^{1}7s^{2}$ | 5∫ ³ | $5f^{2}$ | 103 | 93 |
| 93 | Neptunium | Np | $5\int^4 6d^1 7s^2$ | 5∫ ⁴ | 5∫ ³ | 101 | 92 |
| 94 | Plutonium | Pu | $5 \int_{0.05}^{6} 7s^{2}$ | 5∫ ⁵ | 5∫ ⁴ | 100 | 90 |
| 95 | Americium | Am | $5 \int_{0.07}^{0.07} 7s^2$ | 5∫ ⁶ | 5∫ ⁵ | 99 | 89 |
| 96 | Curium | $^{ m Cm}$ | $5\int^{7}6d^{1}7s^{2}$ | 5∫ ⁷ | 5∫ ⁶ | 99 | 88 |
| 97 | Berkelium | Bk | $5 \int_{0.05}^{0.9} 7s^{2}$ | 5∫ ⁸ | $5f^{7}$ | 98 | 87 |
| 98 | Californium | Cf | $5\int_{0.07}^{10}7s^{2}$ | 5∫ ⁹ | 5∫ ⁸ | 98 | 86 |
| 99 | Einstenium | Es | $5\int_{0.07}^{11}7s^{2}$ | $5\int_{0.0}^{10}$ | 5∫ ⁹ | _ | _ |
| 100 | Fermium | Fm | $5\int_{}^{12}7s^{2}$ | $5f^{11}$ | 5 ∫ 10 | _ | _ |
| 101 | Mendelevium | Md | $5 \int_{0.05}^{13} 7 s^2$ | $5 \int_{0.05}^{12} f^{12}$ | 5 <i>f</i> 11 | _ | _ |
| 102 | Nobelium | No | $5 \int_{0.05}^{0.05} 147 s^2$ | $5f^{13}$ | $5f^{12}$ | _ | _ |
| 103 | Lawrencium | Lr | $5 \int_{0.07}^{14} 6 d^{1}7 s^{2}$ | $5\int_{0.05}^{0.05} 14$ | $5f^{13}$ | - | _ |

Ionic Sizes(आयनिक आकार)

The general trend in lanthanoids is observable in the actinoids as well. This may be referred to as the actinoid contraction. (आयनिक आकार के संदर्भ में ऐक्टिनाइडो की सामान्य प्रवृति भी लैन्थेनाइडो की ही तरह हैं। इसे ऐक्टिनाइड आकुंचन के रूप में संदर्भित किया जा सकता हैं।)

Oxidation States (ऑक्सीकरण अवस्थाएं)

| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 3 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | | | | | | |
| | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | | | | | | | | |
| | | | 6 | 6 | 6 | 6 | | | | | | | | |
| | | | | 7 | 7 | | | | | | | | | |

Some applications of d- and f-Block f-Block Elements(d -और f -ब्लॉक तत्वों के कुछ अनुप्रयोग)

- 1. Some compounds are manufactured for special purposes such as TiO for the pigment industry and MnO_2 for use in dry battery cells. (कुछ यौगिकों का उत्पादन कुछ विशेष उदेशय के लिए होता है, जैसे TiO का वर्णक उद्योग में और MnO_2 का शुष्क बैटरी सेलो में
- 2. The battery industry also requires Zn and Ni/Cd. (बैटरी उद्योग Zn) तथा Ni/Cd क भी आवश्यकता पड़ती है ।
- 3. V_2O_5 catalyses the oxidation of SO_2 in the manufacture of sulphuric acid. (सल्फ्यूरिक अम्ल के उत्पादन में V_2O_5 , SO_2 के ऑक्सीकरण को उत्प्रेरित करता है ।)
- 4. $TiCl_4$ with $Al(CH3)_3$ forms the basis of the Ziegler catalysts used to manufacture polyethylene (polythene). ($Al(CH3)_3$ युक्त $TiCl_4$ ज़ींग्लर उत्पेरकों का आधार है, जिसका उपयोग पॉलिएथिलीन के उत्पादन में होता है।)

- 5. Iron catalysts are used in the Haber process for the production of ammonia from N_2/H_2 mixtures. Nickel catalysts enable the hydrogenation of fats to proceed. (हाबर विधि में N_2/H_2 मिश्रण से अमोनिया प्राप्त करने के लिए आयरन उत्पेरक के रूप में प्रयुक्त होता है ।)
- 6. In the Wacker process the oxidation of ethyne to ethanal is catalysed by $PdCl_2$.(एथाइन के ऑक्सीकरण से एथेनल बनाने के "वाकर प्रक्रम" में $PdCl_2$ उत्पेरक के रूप में प्रयुक्त होता है ।)