



5166CH10

## ایس (s) بلاک عناصر (The s-Block Elements)

### مقاصد

اس سبق کو پڑھنے کے بعد آپ اس لائق ہو جائیں گے کہ:

- قلعوی دھاتوں اور ان کے مرکبات کی عام خصوصیات سمجھ سکیں؛
- قلعوی مٹی دھاتیں اور ان کے مرکبات کی عام خصوصیات کی تشریح کر سکیں؛
- صنعتی طور پر اہم سوڈیم اور پتاشیم کے مرکبات بشمول پورٹ لینڈسینٹ کو بڑے پیمانے پر بنانا، ان کی خاصیت اور استعمال بیان کر سکیں؛
- سوڈیم، پتاشیم، میکینشیم اور کیلشیم دھاتوں کی حیاتیاتی اہمیت کو سمجھ سکیں۔

قلوی اور قلعوی مٹی دھاتوں کا پہلا عنصر کئی معاملوں میں اس گروپ کے دوسرے عناصر سے مختلف ہوتا ہے۔

دوری جدول کے s- بلاک عناصر وہ ہیں جن میں آخری الیکٹران سب سے باہری s-ارٹل میں داخل ہوتا ہے۔ چونکہ s-ارٹل میں دو الیکٹران رہ سکتے ہیں اس لیے صرف دو گروپ (1 اور 2) دوری جدول کے s-بلاک میں پائے جاتے ہیں۔ دوری جدول کے گروپ 1 میں لیتھیم، سوڈیم، پتاشیم، روبیڈیم، سیزیم اور فرانسیم عناصر ہوتے ہیں۔ ان کو قلعوی دھاتیں کہتے ہیں۔ قلعوی اس لیے کہلاتے ہیں کیونکہ یہ پانی سے تعامل کر کے ہائیڈروآکسائیڈ بناتے ہیں جو کہ فطرتاً بہت زیادہ قلعوی ہوتے ہیں۔ گروپ 2 میں بیریلیم، میکینشیم، کیلشیم، اسٹرونشیم، بیریم اور ریڈیم عناصر ہوتے ہیں۔ ان عناصر (بیریلیم کو چھوڑ کر) کو عموماً قلعوی مٹی دھاتیں کہتے ہیں۔ ان کو یہ اس لیے کہتے ہیں کیونکہ ان کے آکسائیڈ اور ہائیڈروآکسائیڈ فطرتاً بہت زیادہ قلعوی ہوتے ہیں اور یہ دھاتی آکسائیڈ قشر ارض (Crust)\* میں پائے جاتے ہیں۔

قلوی دھاتوں میں سوڈیم اور پتاشیم زیادہ افراط میں اور لیتھیم، روبیڈیم اور سیزیم کم افراط میں پائے جاتے ہیں (جدول 10.1) فرانسیم تابکار ہے۔ اس کا طویل مدتی قدرتی ہم جا  $^{223}\text{Fr}$  ہے جس کی نصف عمر صرف 21 منٹ ہے۔ زمین کے قشر میں قلعوی دھاتوں میں افراط کے لحاظ سے کیلشیم کا پانچواں اور میکینشیم کا چھٹا نمبر ہے۔ اسٹرونشیم اور بیریم کی افراط بہت کم ہے۔ بیریلیم نادر ہے اور ریڈیم سب سے زیادہ نادر ہے جو کہ آتش چٹانوں (Igneous Rocks) کا صرف  $10^{-10}$  فی صد ہے (جدول 10.1 صفحہ 330)۔

\* زمین کی پتلی چٹانی باہری پرت قشر (Crust) ہے + ایک قسم کی چٹان جو میگما (Magma) یعنی پگھلی ہوئی چٹان کے ٹھنڈے ہو کر سخت ہو جانے سے بنتی ہے۔

عنصر	علامت	الیکٹرونی ساخت
لیتھیم	Li	$1s^2 2s^1$
سوڈیم	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
پوٹاشیم	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1$
روبیڈیم	Rb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
سیزیم	Cs	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$
فرانیم	Fr	$[Xe] 6s^1$ یا $5s^2 5p^6 6s^1$
		$[Rn] 7s^1$

### 10.1.2 ایٹمی اور آئنی نصف قطر

#### (Atomic & Ionic Radii)

دوری جدول کے کسی دور (Period) میں قلعوی دھات کے ایٹم کی جسامت سب سے زیادہ ہوتی ہے۔ ایٹمی عدد بڑھنے سے ایٹم بھی بڑا ہوتا جاتا ہے۔ یک گرفت آئن ( $M^+$ ) اپنے اصل ایٹم سے چھوٹا ہوتا ہے۔ گروپ میں نیچے جانے سے قلعوی دھاتوں کے ایٹمی اور آئنی نصف قطر بڑھتے ہیں یعنی Li سے Cs کی طرف چلنے پر ان کا سائز بڑھتا ہے۔

### 10.1.3 آئیونائزیشن اینتھالپی (Ionisation Enthalpy)

قلعوی دھاتوں کی آئیونائزیشن اینتھالپی کافی کم ہوتی ہے اور گروپ میں Li سے Cs کی طرف چلنے پر گھٹتی ہے۔ اس کی وجہ یہ ہے کہ جسامت کی بڑھوتری نیوکلیائی چارج کی بڑھوتری کے اثر کو کم کر دیتی ہے۔

### 10.1.4 ہائیڈریشن اینتھالپی (Hydration Enthalpy)

قلعوی دھاتوں کے آئنوں کی ہائیڈریشن اینتھالپی آئنی جسامت بڑھنے پر گھٹتی ہے۔



$Li^+$  کی آبیدگی کا درجہ سب سے زیادہ ہوتا ہے اس لیے لیتھیم کے نمک اکثر آبیدہ ہوتے ہیں جیسے  $LiCl \cdot 2H_2O$ ۔

### 10.1.5 طبیعی خصوصیات (Physical Properties)

تمام قلعوی دھاتیں چاندی کی طرح سفید، نرم اور ہلکی ہوتی ہیں۔ بڑی جسامت ہونے کی وجہ سے ان عناصر کی کثافت کم ہوتی ہے جو کہ گروپ میں نیچے کی طرف چلنے پر Li سے Cs تک بڑھتی ہے۔ پوٹاشیم حالانکہ

s بلاک عناصر کا عمومی الیکٹرونی تشکل  $[نوبل گیس] ns^1$  برائے قلعوی دھاتیں اور  $[نوبل گیس] ns^2$  برائے قلعوی مٹی دھاتیں ہے۔

گروپ 1 اور گروپ 2 کے بالترتیب عناصر لیتھیم اور بیریلیم کی خصوصیات اپنے گروپ کے دوسرے ممبروں سے مختلف ہیں۔ اپنی بے ربط خصوصیات کے اعتبار سے یہ اگلے گروپ کے دوسرے عنصر سے میل کھاتے ہیں۔ اس طرح لیتھیم خصوصیات کے اعتبار سے میگنیشیم اور بیریلیم خصوصیات کے اعتبار سے ایلومینیم سے یکسانیت رکھتا ہے۔ دوری جدول میں اس طرح کی وتری یکسانیت کو وتری تعلق (Diagonal Relationship) کہتے ہیں۔ یہ وتری تعلق عناصر کے آئنوں کی جسامت اور/یا چارج/نصف قطر کی نسبت کی یکسانیت کی وجہ سے ہے۔ یک گرفت سوڈیم اور پوٹاشیم آئن اور دو گرفت میگنیشیم اور کیلشیم آئن حیاتیاتی سیالوں میں بہت مقدار میں پائے جاتے ہیں۔ یہ آئن آئنوں کا توازن اور اعصابی ترنگ کا ایصال (Nerve Impuls Conduction) جیسے اہم حیاتیاتی افعال انجام دیتے ہیں۔

### 10.1 گروپ 1 کے عناصر: قلعوی دھاتیں

#### (Group 1 Elements: Alkali Metals)

ایٹمی عدد بڑھنے کے ساتھ قلعوی دھاتیں اپنی طبعی اور کیمیائی خصوصیات میں باضابطہ رجحان کا اظہار کرتی ہیں۔ قلعوی دھاتوں کی ایٹمی، طبعی اور کیمیائی خصوصیات کا تذکرہ ذیل میں ہے۔

### 10.1.1 الیکٹرونی تشکل

#### (Electronic Configuration)

تمام قلعوی دھاتوں میں ایک گرفت الیکٹران  $ns^1$  (جدول 10.1) نوبل گیس کور (Noble Gas Core) کے باہر ہوتا ہے۔ ان عناصر کے سب سے باہری خول (Shell) میں s الیکٹران ڈھیلا جڑا ہوتا ہے جو آسانی سے الگ ہو کر ان عناصر کو بہت زیادہ برقی مثبت (Electropositive) دھات بناتا ہے اور یک گرفت (Monovalent) آئن  $M^+$  ملتا ہے۔ اس لیے یہ آزاد حالت میں کبھی نہیں پائی جاتیں۔

اس لیے قلعوی دھاتوں کی شناخت متعلقہ فلیم ٹیسٹ کے ذریعے کی جاسکتی ہے اور ان کا تعین فلیم فوٹومیٹری (Flame Photometry) کے ذریعے کر سکتے ہیں۔ ان عناصر پر جب روشنی کی اشعاع ریزی کی جاتی ہے تو نوری توانائی (Light Energy) کا انجذاب (Absorption) ایٹم سے الیکٹران نکالنے کے لیے کافی ہے۔ اس خاصیت کی وجہ سے سیزیم اور پوٹاشیم کو الیکٹروڈ کے طور پر ضیا برقی سیل (Photoelectric Cell) میں استعمال کرتے ہیں۔

### 10.1.6 کیمیائی خصوصیات (Chemical Properties)

اپنی بڑی جسامت اور کم آئیونائزیشن اینتھالپی کی وجہ سے قلعوی دھاتیں بہت زیادہ متعال (Reactive) ہوتی ہیں۔ ان دھاتوں کی تعاملیت گروپ میں نیچے جانے پر بڑھتی ہے۔

(i) ہوا سے متعاملیت: خشک ہوا میں آکسائیڈ بننے کی وجہ سے قلعوی دھاتیں میلی (Tarnish) ہو جاتی ہیں جو بعد میں نمی سے تعامل

سوڈیم سے ہلکا ہوتا ہے۔ قلعوی دھاتوں کے کم نقطہ گداخت اور نقطہ جوش یہ ظاہر کرتے ہیں کہ ان کے صرف ایک گرفت الیکٹران کی وجہ سے ان میں دھاتی بندش کمزور ہوتی ہیں۔ تکسیدی لو (Oxidizing Flame) میں قلعوی دھاتیں اور ان کے نمک مخصوص رنگ دیتے ہیں۔ جس کی وجہ یہ ہے کہ لو کی حرارت باہری ارنٹل کے الیکٹران کو اونچی توانائی کی سطح پر لے جاتی ہے۔ جب مشتعل الیکٹران گراؤنڈ اسٹیٹ (Ground State) پر واپس آتا ہے تو اسپیکٹرم کے مرئی خطہ (Visible Region) میں اشعاع (Radiation) کا اخراج ہوتا ہے جو مندرجہ ذیل ہے۔

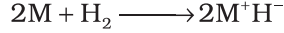
دھات	Li	Na	K	Rb	Cs
رنگ	قرمزی سرخ	زرد	بنفشی	سرخ بنفشی	نیلا
$\lambda/\text{nm}$	670.8	589.2	766.5	780.0	455.5

### جدول 10.1 قلعوی دھاتوں کی ایٹمی اور طبعی خصوصیات

خصوصیات	لیتھیم Li	سوڈیم Na	پوٹاشیم K	روبیڈیم Rb	سیزیم Cs	فرانسیم
ایٹمی عدد	3	11	19	37	55	87
ایٹمی کمیت ( $\text{g mol}^{-1}$ )	6.94	22.99	39.10	85.47	132.91	(223)
الیکٹرانئی تشکل	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$	$[\text{Rn}]7s^1$
آئیونائزیشن اینتھالپی/ $\text{kJ mol}^{-1}$	520	496	419	403	376	~375
ہائیڈریشن اینتھالپی/ $\text{kJ mol}^{-1}$	-506	-406	-330	-310	-276	-
دھاتی نصف قطر/ $\text{pm}$	152	186	227	248	265	-
آئنی نصف قطر/ $\text{pm}$	76	102	138	152	167	(180)
نقطہ گداخت/ $\text{K}$	454	371	336	312	302	-
نقطہ جوش/ $\text{K}$	1615	1156	1032	961	944	-
کثافت $\text{g cm}^{-3}$	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	-
معیاری مضمر $E^\ominus/V$ برائے $(M^+/M)$	-3.04	-2.714	-2.925	-2.930	-2.927	-
کرہ ارض میں وقوع $\dagger$	18*	2.27**	1.84**	78.12*	2-6*	$\sim 10^{-18}$ *

\* ppm (پارٹ پر ملین)؛ \*\* فیصد وزن؛  $\dagger$  کرہ ارض: زمین کی باہری پرت، قشر ارض اور بالائی غلاف کا حصہ

کے ہائڈرائڈ بناتی ہیں۔ تمام قلووی دھاتی ہائڈرائڈ اونچے نقطہ گداخت کے آینی ٹھوس ہوتے ہیں۔

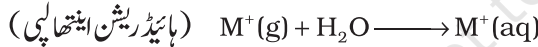


(iv) ہیلوجن سے متعاملیت: قلووی دھاتیں ہیلوجن سے تیزی سے

تعال کر کے آینی ہیلائڈ  $M^+X^-$  بناتے ہیں۔ تاہم لیتھیم ہائڈرائڈ کچھ شریک گرفت ہوتے ہیں جس کی وجہ لیتھیم آئن کی زیادہ تقطیب (Polarization) کی صلاحیت ہے (کسی کیٹ آئن کے ذریعہ منفی آئن کے الیکٹرونی بادل کو مسخ کرنا، تقطیب (Polarisation) کہلاتا ہے)۔  $Li^+$  آئن جسامت میں بہت چھوٹا ہوتا ہے اس لیے اس میں منفی ہیلائڈ آئنوں کے الیکٹرونی بادل کی مسخ کی طاقت زیادہ ہوتی ہے۔ چونکہ بڑے جسامت کے منفی آئن آسانی سے مسخ اختیار کر سکتا ہے اس لیے ہیلائڈوں میں دھاتی آئیوڈائڈ فطر تا سب سے زیادہ شریک گرفت ہوتا ہے۔

(v) تحویلی فطرت: قلووی دھاتیں قوی تحویلی ایجنٹ ہوتی ہیں جس میں

لیتھیم سب سے زیادہ اور سوڈیم سب سے کم (جدول 10.1)۔ معیاری الیکٹروڈ مضمر (Standard Electrode Potential)  $(E^\ominus)$  جو کہ تحویلی صلاحیت کی پیمائش ہے، کل تبدیلی کو ظاہر کرتا ہے۔



اپنے آئن کے چھوٹا ہونے کی وجہ سے لیتھیم کی ہائیڈریشن اینتھالپی سب سے زیادہ ہے جس کی وجہ سے اس کی زیادہ منفی  $E^\ominus$  قدر اور زیادہ تحویلی صلاحیت ہے۔

### مسئلہ 10.2

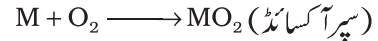
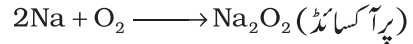
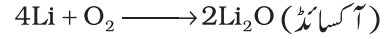
$Cl_2/Cl^-$  کے لیے  $E^\ominus$  کی قدر  $+1.36$  ہے  $I_2/I^-$  کے لیے  $+0.53$   $Ag^+/Ag$  کے لیے  $+0.79$   $Na^+/Na$  کے لیے  $-2.71$  اور  $Li^+/Li$  کے لیے  $-3.04$  ہے۔ مندرجہ ذیل آینی انواع کو ان کی گھتی ہوئی تحویلی صلاحیت کی ترتیب میں لکھیے۔

$I^-, Ag, Cl^-, Li, Na$

حل

ترتیب یہ ہے  $Li > Na > I^- > Ag > Cl^-$

کر کے ہائڈرائڈ بناتی ہیں۔ آکسیجن میں یہ شدت سے جل کر آکسائیڈ بناتی ہیں۔ لیتھیم مونو آکسائیڈ بناتا ہے، سوڈیم، پر آکسائیڈ بناتا ہے اور دوسری دھاتیں سپر آکسائیڈ بناتی ہیں۔



(M = K, Rb, Cs)

ان تمام آکسائیڈوں میں قلووی دھات کی تکسیدی حالت +1 ہے۔ لیتھیم ہوا کی نائٹروجن سے براہ راست مل کر نائٹرائڈ ( $Li_3N$ ) بناتا ہے جو کہ ایک استثنائی طرز عمل ہے۔ کیوں کہ قلووی دھاتیں، ہوا اور پانی کے ساتھ بہت تیزی سے تعامل کرتی ہیں اس لیے ان کو عموماً مٹی کے تیل میں رکھتے ہیں۔

### مسئلہ 10.1

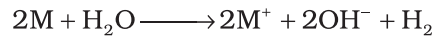
$K$  میں  $KO_2$  کی تکسیدی حالت کیا ہے؟

حل

سپر آکسائیڈ انواع کو  $O_2^-$  سے ظاہر کرتے ہیں چونکہ مرکب تعدیلی (Neutral) ہے اس لیے پوٹاشیم کی تکسیدی حالت +1 ہے۔

(ii) پانی سے متعاملیت: قلووی دھاتیں پانی سے تعامل کر کے

ہائڈرائڈ اور ڈائی ہائڈروجن بناتی ہیں۔



(قلووی دھات = M)

اگرچہ لیتھیم کی سب سے زیادہ منفی  $E^\ominus$  قدر ہے (جدول 10.1) اس کا پانی سے تعامل سوڈیم، جس کی قلووی دھاتوں میں سب سے کم منفی  $E^\ominus$  قدر ہوتی ہے، کے مقابلے کم شدت ہوتا ہے۔ گروپ کی دوسری دھاتیں پانی کے ساتھ دھماکہ خیز تعامل کرتی ہیں۔

یہ پروٹان معطی (Proton Donors) جیسے الکوحل، کیسی امونیا اور الکائین (Alkynes) سے بھی تعامل کرتی ہیں۔

(iii) ڈائی ہائڈروجن سے متعاملیت: قلووی دھاتیں ڈائی

ہائڈروجن سے تقریباً  $673\text{ K}$  (لیتھیم  $1073\text{ K}$  پر) پر تعامل کر

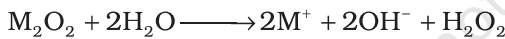


## 10.2 قلوئی دھاتوں کے مرکبات کی عام خصوصیات (General Characteristics of the Compounds of the Alkali Metals)

قلوئی دھاتوں کے عام مرکبات کی فطرت عموماً آئینی ہوتی ہے۔ ذیل میں ان کے چند مرکبات کی خصوصیات کا تذکرہ ہے۔

### 10.2.1 آکسائیڈ اور ہائیڈروآکسائیڈ (Oxides and Hydroxides)

زیادہ ہوا میں جلنے پر، لیتھیم خاص طور پر آکسائیڈ،  $\text{Li}_2\text{O}$  بناتا ہے (ساتھ میں کچھ پر آکسائیڈ  $\text{Li}_2\text{O}_2$  بھی) سوڈیم، پر آکسائیڈ  $\text{Na}_2\text{O}_2$  بناتا ہے (اور کچھ سپر آکسائیڈ  $\text{NaO}_2$ ) جبکہ پوٹاشیم، روبیڈیم اور سیزیم سپر آکسائیڈ  $\text{MO}_2$  بناتے ہیں۔ مناسب حالات میں خالص مرکبات  $\text{M}_2\text{O}_2$ ،  $\text{M}_2\text{O}$  اور  $\text{MO}_2$  بھی بنائے جاسکتے ہیں۔ دھاتی آئن کے سائز بڑھنے کے ساتھ ساتھ، پر آکسائیڈ اور سپر آکسائیڈ کے استحکام (Stability) بڑھتا ہے اس کی یہ وجہ ہے کہ کیٹس توانائی (Lattice energy) کے زیر اثر بڑے مثبت آئن، بڑے منفی آئنوں کا استحکام کرتے ہیں۔ دھات کے آئن کی بڑھتی جسامت کے ساتھ پر آکسائیڈ اور سپر آکسائیڈ کے استحکام (Stability) کا اثر ہے۔ یہ آکسائیڈ پانی کے ذریعے بہ آسانی آب پاشیدہ (Hydrolyse) ہو کر ہائیڈروآکسائیڈ بناتے ہیں۔



خالص حالت میں آکسائیڈ اور پر آکسائیڈ بے رنگ ہوتے ہیں لیکن سپر آکسائیڈ نارنجی یا پیلے رنگ کے ہوتے ہیں۔ سپر آکسائیڈ مقناطیس پسند (Paramagnate) بھی ہوتے ہیں۔ غیر نامیاتی کیمیا میں سوڈیم پر آکسائیڈ کا استعمال بحیثیت تفسیدی ایجنٹ کے بہت ہوتا ہے۔

### مسئلہ 10.3

$\text{KO}_2$  مقناطیس پسند کیوں ہے؟

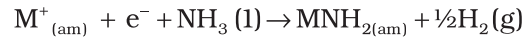
حل

سپر آکسائیڈ  $\text{O}_2^-$  مقناطیس پسند اس لیے ہے کیونکہ اس میں  $n^*2p$  سالماتی اورٹل میں ایک بغیر جوڑے کا (Unpaired) الیکٹران موجود ہوتا ہے۔

(vi) مائع امونیا میں محلول: قلوئی دھاتیں مائع امونیا میں گھل کر گہرے نیلے رنگ کے محلول بناتی ہیں جو کہ فطرتاً موصل ہیں۔



محلول کا نیلا رنگ امونیائی الیکٹران کی وجہ سے ہے جو کہ مرئی روشنی کے سرخ خطہ کی توانائی کو جذب کر کے محلول کو نیلا رنگ عطا کرتا ہے۔ محلول مقناطیس پسند (Paramagnetic) ہوتے ہیں اور رکھنے پر دھیرے دھیرے ہائیڈروجن خارج کرتے ہیں نتیجہ کے طور پر امائیڈ بنتا ہے۔



(جہاں 'am' امونیا میں محلول کو ظاہر کرتا ہے)

مرکز محلول میں نیلا رنگ کانسی (Bronze) رنگ میں تبدیل ہو جاتا ہے اور ڈایا مقناطیسی (Diamagnetic) بن جاتا ہے۔

### 10.1.7 استعمال (Uses)

لیتھیم دھات کا استعمال کارآمد بھرتیں (Alloys) بنانے میں کیا جاتا ہے مثلاً سیسہ (Pb) کے ساتھ "سفید دھات" بنانے میں جو موٹر انجنوں کے بیرنگ (Bearings) بنانے میں کام آتی ہے۔ ایلومینیم (Al) کے ساتھ ہوائی جہاز کے پرزے (Parts) اور مکینیکل (Mg) کے ساتھ زرہ بختر (Armour) کی پلیٹیں بنانے کے لیے استعمال کرتے ہیں۔ اس کا استعمال حرارتی نیوکلیائی (Thermonuclear) تعاملات میں ہوتا ہے۔ لیتھیم کا الیکٹروکیمیکل سیل بنانے میں استعمال ہے۔ سوڈیم کا استعمال Na/Pb بھرت بنانے میں کرتے ہیں جو  $\text{PbMe}_4$  اور  $\text{PbEt}_4$  بنانے میں استعمال ہوتا ہے۔ پہلے ان نامیاتی-سیسہ کے مرکبات کا استعمال پٹرول میں اینٹی نوک ایڈیٹو (Antiknock Additives) کے طور پر ہوتا تھا لیکن سوڈیم کا یہ استعمال اب گاڑیوں میں لیڈ فری (Lead Free) پٹرول کے استعمال کی وجہ سے کم ہوتا جا رہا ہے۔ مائع سوڈیم دھات کا استعمال فاسٹ بریڈر نیوکلیائی ری ایکٹر (Fast Breeder Nuclear Reactors) میں بحیثیت کولینٹ (Coolant) ہوتا ہے۔ پوٹاشیم حیاتیاتی نظام میں بہت اہم رول ادا کرتا ہے۔ پوٹاشیم کلورائیڈ کھاد کے طور پر استعمال ہوتا ہے۔ نرم صابن (Soft soap) بنانے میں پوٹاشیم ہائیڈروآکسائیڈ کا استعمال کرتے ہیں۔ یہ کاربن ڈائی آکسائیڈ کا اچھا جذب ہے۔ ضیا برقی سیل (Photoelectric Cells) بنانے میں سیزیم کا استعمال ہوتا ہے۔

کاربونیٹ ( $\text{MHC}_3$ ) بھی حرارت کے تئیں کافی مستحکم رہتے ہیں۔ جیسے جیسے برقی مثبت خصوصیت (Electropositive Character) گروپ میں نیچے کی طرف بڑھتی ہے کاربونیٹ اور ہائیڈروجن کاربونیٹ کے استحکام میں اضافہ ہوتا ہے۔ لیٹھیم کاربونیٹ حرارت کے تئیں زیادہ مستحکم نہیں ہے لیٹھیم بہت چھوٹی جسامت کا ہونے کی وجہ سے بڑے  $\text{CO}_3^{2-}$  آئنوں کی تقطیب کر دیتا ہے اور زیادہ مستحکم  $\text{Li}_2\text{O}$  اور  $\text{CO}_2$  بناتا ہے۔ اس کا ہائیڈروجن کاربونیٹ ٹھوس حالت میں نہیں رہتا۔

### 10.3 لیٹھیم کی بے ربط خصوصیات

#### (Anomalous Properties of Lithium)

لیٹھیم کا بے ربط طرز عمل مندرجہ ذیل وجوہات سے ہوتا ہے: (i) اس کے ایٹم اور آئن ( $\text{Li}^+$ ) کی غیر معمولی چھوٹی جسامت (ii) زیادہ تقطیبی طاقت (Polarizing Power) (یعنی چارج / نصف قطر تناسب)۔ ان کے نتیجے میں لیٹھیم مرکبات کا شریک گرفت کردار بڑھ جاتا ہے جو ان مرکبات کے نامیاتی محل میں حل پذیری کے لیے ذمہ دار ہے۔ مزید یہ کہ لیٹھیم، میکشیم سے وتری (Diagonal) تعلق رکھتا ہے جس کا تذکرہ آگے آئے گا۔

#### 10.3.1 لیٹھیم اور دوسری قلعوی دھاتوں کے درمیان فرق

##### (Points of Difference Between Lithium and Other Alkali Metals)

- لیٹھیم زیادہ سخت ہوتا ہے۔ اس کے نقطہ گداخت اور نقطہ جوش دوسری قلعوی دھاتوں سے کم ہوتے ہیں۔
- قلعوی دھاتوں میں لیٹھیم سب سے کم تعامل پذیر ہے لیکن سب سے زیادہ تحویلی ایجنٹ ہے۔ دوسری قلعوی دھاتوں کے برخلاف یہ ہوا میں جلنے پر مولو آکسائیڈ  $\text{Li}_2\text{O}$  اور نائٹرائڈ  $\text{Li}_3\text{N}$  بناتا ہے۔
- $\text{LiCl}$  نم گیر ہوتا ہے اور ہائیڈریٹ  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  کی شکل میں کرسٹلائز ہو جاتا ہے۔ جبکہ دوسری قلعوی دھاتوں کے کلورائیڈ نڈریٹ نہیں بناتے۔
- لیٹھیم بائی کاربونیٹ ٹھوس شکل میں نہیں ملتا جب کہ دوسرے عناصر ٹھوس بائی کاربونیٹ بناتے ہیں۔
- دوسری قلعوی دھاتوں کے برعکس لیٹھیم استھائن سے تعامل کر کے استھائی نائڈ (Ethyne) نہیں بناتا۔

آکسائیڈ اور پانی کے درمیان ہونے والے تعامل کے نتیجے میں بننے والے ہائیڈراکسائیڈ سفید قلعی ٹھوس ہوتے ہیں۔ قلعوی دھاتوں کے ہائیڈراکسائیڈ تمام اساسوں میں سب سے زیادہ قوی (Strong) ہوتے ہیں اور آزادی کے ساتھ پانی میں گھل کر زیادہ آبیدگی (Intense Hydration) کی وجہ سے بہت زیادہ حرارت پیدا کرتے ہیں۔

#### 10.2.2 ہیلائیڈس (Halide)

قلعوی دھاتوں کے ہیلائیڈس  $\text{MX}$  (جہاں  $\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F} = \text{X}$ ) اونچے نقطہ گداخت والے بے رنگ قلعی ٹھوس ہوتے ہیں۔ وہ مناسب آکسائیڈ، ہائیڈراکسائیڈ یا کاربونیٹ کے آبی ہائیڈروہیلک ایسڈ ( $\text{HX}$ ) کے تعامل سے بنائے جاسکتے ہیں۔ تمام ہیلائیڈوں کی تشکیل کی انتھالپی (Enthalpies of Formation) بہت زیادہ منفی ہوتی ہیں۔ جب ہم گروپ میں نیچے کی طرف جاتے ہیں تو فلورائیڈوں کے لیے  $\Delta_f H^\circ$  کی قدر کم منفی ہوتی جاتی ہے۔ جبکہ کلورائیڈوں، برومائڈوں اور آئیوڈائیڈوں کے  $\Delta_f H^\circ$  کے لیے اس کا معکوس درست ہے۔ کسی دھات کے لیے  $\Delta_f H^\circ$  کی قدر فلورائیڈ سے آئیوڈائیڈ تک کم منفی ہوتی جاتی ہے۔

نقطہ گداخت اور نقطہ جوش ہمیشہ اس رجحان کا اتباع کرتے ہیں: فلورائیڈ < کلورائیڈ < برومائڈ < آئیوڈائیڈ۔ یہ تمام ہیلائیڈ پانی میں حل پذیر ہیں۔  $\text{LiF}$  کی پانی میں کم حل پذیری اس کی زیادہ لیٹس انتھالپی (Lattice Enthalpy) کی وجہ سے ہے جب کہ  $\text{CsI}$  کی کم حل پذیری اس کے دونوں آئنوں کی ہائیڈریشن انتھالپی (Hydration Enthalpy) کم ہونے کی وجہ سے ہے۔ لیٹھیم کے دوسرے ہیلائیڈ استھنال، ایسی ٹون اور استھائل ایسی ٹیٹ میں حل پذیر ہیں  $\text{LiCl}$  پیریدین (Pyridine) میں بھی حل پذیر ہے۔

#### 10.2.3 آکسوائسڈ کے نمک (Salts of Oxo-acids)

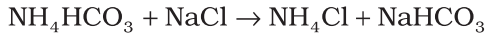
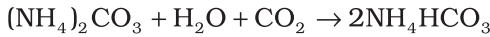
آکسوائسڈ وہ ہوتے ہیں جن میں ایک ایسڈک پروٹان ہائیڈروکسل گروپ پر ہوتا ہے اور ایک آکسوگروپ اسی ایٹم سے جڑا ہوتا ہے جیسے کاربونک ایسڈ  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ،  $[\text{OC}(\text{OH})_2]$ ؛ سلفیورک ایسڈ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $[\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2]$ ۔ قلعوی دھاتیں تمام آکسوائسڈ سے تعامل کرتی ہیں۔ یہ عموماً پانی میں حل پذیر ہیں اور حرارتی طور پر مستحکم (Thermally Stable) ہوتے ہیں۔ ان کے کاربونیٹ ( $\text{M}_2\text{CO}_3$ ) اور اکثر ہائیڈروجن

### 10.4 سوڈیم کے چند اہم مرکبات (Some Important Compounds of Sodium)

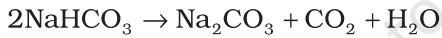
صنعتی اعتبار سے سوڈیم کے چند اہم مرکبات سوڈیم کاربونیٹ سوڈیم ہائیڈروکسائیڈ، سوڈیم کلورائیڈ اور سوڈیم ہائیڈروکسائیڈ ہیں۔ ان مرکبات کو بڑے پیمانے پر بنانا اور ان کے استعمال کا بیان ذیل میں ہے۔

#### سوڈیم کاربونیٹ (واشنگ سوڈا) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

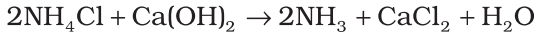
سوڈیم کاربونیٹ عموماً سالوے پراسس (Solvay Process) سے بناتے ہیں۔ اس میں سوڈیم ہائیڈروکسائیڈ کی کم حل پذیری کا فائدہ اٹھا کر اس کو سوڈیم کلورائیڈ اور امونیم ہائیڈروکسائیڈ کے تعامل سے ترسیب کرتے ہیں۔ امونیم ہائیڈروکسائیڈ کو امونیا سے سیر شدہ سوڈیم کلورائیڈ میں  $\text{CO}_2$  گزار کر بناتے ہیں جہاں پہلے امونیم کاربونیٹ اور پھر امونیم ہائیڈروکسائیڈ بنتے ہیں۔ مکمل طریقہ مندرجہ ذیل مساوات سے ظاہر کیا گیا ہے۔



سوڈیم ہائیڈروکسائیڈ کے قلم الگ ہو جاتے ہیں ان کو گرم کر کے سوڈیم کاربونیٹ حاصل کرتے ہیں۔



اس طریقہ میں  $\text{NH}_3$  کو پھر  $\text{NH}_4\text{Cl}$  کا  $\text{Ca(OH)}_2$  سے تعامل کر کے حاصل کرتے ہیں۔ کیلشیم کلورائیڈ ضمنی ماحصل کے طور پر حاصل ہو جاتا ہے۔

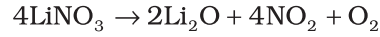


یہاں یہ بات نوٹ کرنے کی ہے کہ سالوے طریقہ سے پوٹاشیم کاربونیٹ نہیں بنا سکتے کیونکہ پوٹاشیم ہائیڈروکسائیڈ بہت زیادہ حل پذیر ہے اس لیے پوٹاشیم کلورائیڈ کے سیر شدہ محلول میں امونیم ہائیڈروکسائیڈ سے اس کی ترسیب مشکل ہے۔

#### خصوصیات:

سوڈیم کاربونیٹ ایک سفید قلمی ٹھوس ہے جو کہ ڈیکاہائیڈریٹ کی شکل میں ہوتا ہے۔ اس کو واشنگ سوڈا بھی کہتے ہیں۔ یہ پانی میں فوراً گھل جاتا ہے۔ گرم کرنے پر ڈیکاہائیڈریٹ قلمی پانی

(vi) لیتھیم نائٹریٹ گرم کرنے پر لیتھیم آکسائیڈ ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) دیتا ہے جبکہ دوسری قلمی دھاتوں کے نائٹریٹ تحلیل ہو کر نظیری نائٹرائٹ دیتے ہیں۔

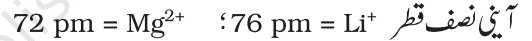
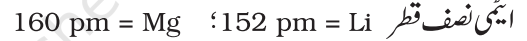


(vii)  $\text{LiF}$  اور  $\text{Li}_2\text{O}$  اپنے نظیری دیگر قلمی دھاتوں کے مرکبات کی بنسبت پانی میں کم حل پذیر ہیں۔

### 10.3.2 لیتھیم اور میگنیشیم میں مشابہت

#### (Points of Similarities Between Lithium and Magnesium)

لیتھیم اور میگنیشیم کے درمیان مشابہت ایک اہم توجہ کا مرکز ہے جس کی وجہ ان دونوں کی یکساں جسامت ہے:



مشابہت کے خاص نقاط مندرجہ ذیل ہیں۔

(i) لیتھیم اور میگنیشیم دونوں اپنے متعلقہ گروپوں کے دوسرے عناصر کے مقابلے میں سخت اور ہلکے ہیں۔

(ii) لیتھیم اور میگنیشیم پانی سے بہت آہستہ تعامل کرتے ہیں۔ ان کے آکسائیڈ اور ہائیڈروکسائیڈ بہت کم حل پذیر ہیں اور گرم کرنے پر ان کے ہائیڈروکسائیڈ تحلیل (Decompose) ہو جاتے ہیں۔ دونوں براہ راست نائٹروجن سے مل کر نائٹرائڈ  $\text{Li}_3\text{N}$  اور  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  بناتے ہیں۔

(iii) آکسائیڈ  $\text{Li}_2\text{O}$  اور  $\text{MgO}$  زیادہ آکسیجن سے مل کر سپر آکسائیڈ نہیں بناتے۔

(iv) گرم کرنے پر لیتھیم اور میگنیشیم کے کاربونیٹ آسانی سے تحلیل (Decompose) ہو کر آکسائیڈ اور  $\text{CO}_2$  بناتے ہیں۔ لیتھیم اور میگنیشیم ٹھوس ہائیڈروکسائیڈ نہیں بناتے ہیں۔

(v)  $\text{LiCl}$  اور  $\text{MgCl}_2$  دونوں استھنال میں گھل جاتے ہیں۔

(vi)  $\text{LiCl}$  اور  $\text{MgCl}_2$  دونوں نرم گیر (Deliquescent) ہیں اور آبی محلول سے کرسٹلائز (Crystallise) ہو کر ہائیڈریٹ  $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

اور  $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  بناتے ہیں۔

ہیں۔ کیلشیم اور میکینشیم کے کلورائیڈ سوڈیم کلورائیڈ کی بہ نسبت زیادہ حل پذیر ہونے کی وجہ سے محلول میں رہ جاتے ہیں۔

سوڈیم کلورائیڈ 1081 K پر پگھلتا ہے۔ 273 K پر اس کی حل پذیری 100 گرام پانی میں 36.0 گرام ہے۔ درجہ حرارت بڑھانے سے اس حل پذیری میں کوئی خاطر خواہ اضافہ نہیں ہوتا۔

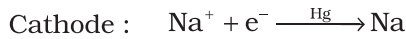
#### استعمال:

(i) یہ گھروں میں عام نمک (Common Salt) یا دسترخوان پر نمک (Table Salt) کے طور پر استعمال ہوتا ہے۔

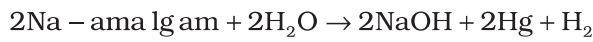
(ii) اس کو NaOH، Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> اور Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بنانے میں استعمال کرتے ہیں۔

#### سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ (کاسٹک سوڈا) NaOH

سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ کو بڑے پیمانہ پر عموماً کاسٹر-کیلز سیل (Castner-Cell) میں سوڈیم کلورائیڈ کی برق پاشیدگی سے تیار کرتے ہیں۔ مرکزی کیتھوڈ اور کاربن اینوڈ کے استعمال سے برائن محلول کی برق پاشیدگی کی جاتی ہے۔ سوڈیم دھات کیتھوڈ پر ڈسچارج ہو کر پارہ سے مل کر سوڈیم امالگم (Amalgam) بناتا ہے اور کلورین گیس اینوڈ پر خارج ہو جاتی ہے۔



امالگم کا پانی سے تعامل کراتے ہیں جس سے سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ اور ہائیڈروجن گیس پیدا ہوتی ہے۔



سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ ایک سفید نیم شفاف (Translucent) ٹھوس ہے۔ یہ 591 K پر پگھلتا ہے۔ یہ پانی میں بہ آسانی گھل کر ایک قوی قلوئی محلول دیتا ہے۔ سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ کے قلم نمکیر ہوتے ہیں۔ سطح پر بنا سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ کا محلول فضائی CO<sub>2</sub> سے تعامل کر کے Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> کا قلم بناتا ہے۔

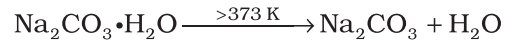
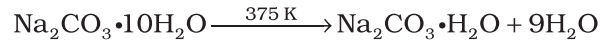
#### استعمال:

(i) اس کا استعمال صابن، کاغذ، مصنوعی ریشم اور بہت سے کیمیائی مرکبات بنانے میں ہوتا ہے۔

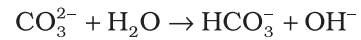
(ii) اس کو پٹرولیم کی ریفائننگ میں استعمال کرتے ہیں۔

(iii) یہ باکسائٹ (Bauxite) کی تخلیص میں استعمال ہوتا ہے۔

نکال کرومونو ہائیڈریٹ بناتا ہے۔ 373 K کے اوپر مونو ہائیڈریٹ بالکل نابیدہ ہو کر ایک سفید سفوف میں تبدیل ہو جاتا ہے جس کو سوڈا الیش کہتے ہیں۔



سوڈیم کاربونیٹ کا کاربونیٹ حصہ پانی میں آب پاشیدہ (Hydrolyse) ہو کر ایک قلوئی محلول بناتا ہے۔



#### استعمال:

(i) اس کو پانی نرم کرنے، کپڑے دھونے اور صفائی کرنے میں استعمال کرتے ہیں۔

(ii) اس کو شیشہ، صابن، بوریکس اور کاسٹک سوڈا بنانے میں استعمال کرتے ہیں۔

(iii) اس کو کاغذ، پالش اور کپڑا بنانے کی صنعتوں میں استعمال کرتے ہیں۔

(iv) تجربہ گاہ میں کیفیتی (Qualitative) اور مقداری (Quantitative) تجزیہ میں ایک اہم لیباریٹری ریجٹ کے طور پر استعمال ہوتا ہے۔

#### سوڈیم کلورائیڈ، NaCl

سوڈیم کلورائیڈ کو سب سے زیادہ سمندر کے پانی سے حاصل کیا جاتا ہے۔ جس میں یہ کمیت کے اعتبار سے 2.7 سے 2.9% تک ہوتا ہے۔ ٹراپکی ممالک جیسے ہندوستان میں یہ نمک عموماً سمندر کے پانی کی تبخیر کر کے حاصل کرتے ہیں۔ سورج کے ذریعہ تبخیر سے تقریباً 50 لاکھ ٹن سالانہ نمک ہندوستان میں حاصل ہوتا ہے۔ خام سوڈیم کلورائیڈ عموماً برائن محلول، جس میں سوڈیم سلفیٹ، کیلشیم سلفیٹ، کیلشیم کلورائیڈ اور میکینشیم کلورائیڈ کی ملاوٹ ہوتی ہے، کو قلماً حاصل کرتے ہیں۔ کیلشیم کلورائیڈ (CaCl<sub>2</sub>) اور میکینشیم کلورائیڈ (MgCl<sub>2</sub>) ملاوٹیں ہیں کیونکہ یہ نمکیر (ماحول سے بہ آسانی نمی کو جذب کرتے ہیں) ہوتے ہیں۔ خالص سوڈیم کلورائیڈ کو حاصل کرنے کے لیے خام نمک کو پانی کی کم سے کم مقدار میں حل کر کے چھان لیتے ہیں جس سے غیر حل پذیر ملاوٹیں نکل جاتی ہیں۔ اس محلول کو ہائیڈروجن کلورائیڈ گیس سے سیر شدہ کرتے ہیں۔ خالص سوڈیم کلورائیڈ کے قلم الگ ہو جاتے

ہیں۔ گلوکوز کی تسمید سے ATP بننے میں حصہ لیتے ہیں اور سوڈیم کے ساتھ عصبی سگنلوں کی ترسیل کے لیے ذمہ دار ہیں۔

خلیہ کی جھلیوں کے دونوں اطراف میں سوڈیم اور پوٹاشیم کے ارتکاز میں کافی فرق پایا جاتا ہے۔ مثال کے طور پر خون کے پلازمہ میں سوڈیم  $143 \text{ m mol L}^{-1}$  ہے جبکہ پوٹاشیم کی سطح صرف  $5 \text{ m mol L}^{-1}$  ہے۔ لال خونی خلیوں میں ارتکاز  $10 \text{ m mol L}^{-1} (\text{Na}^+)$  اور  $105 \text{ m mol L}^{-1} (\text{K}^+)$  ہو جاتی ہے۔ یہ آئنی اتار چڑھاؤ ایک امتیازی میکائزم کو ظاہر کرتے ہیں جس کو سوڈیم-پوٹاشیم پمپ کہتے ہیں جو کہ خلوی جھلیوں کے آر پار کام کرتی ہے۔ یہ ایک آرام کر رہے جانور (آرام کر رہے انسان میں ہر 24 گھنٹوں میں 15 kg) کے ذریعے استعمال ہونے والی ATP کا ایک تہائی سے بھی زیادہ حصہ خرچ کر لیتی ہے۔

## 10.6 گروپ 2 کے عناصر-قلوی مٹی دھاتیں (Group 2 Elements: Alkaline Earth Metals)

گروپ 2 کے عناصر میں بیریلیم، میگنیشیم، کالمیئم، اسٹرونشیم، بیریم اور ریڈیم ہیں۔ یہ قلوئی دھاتوں کے بعد آتے ہیں۔ انھیں (بیریلیم کو چھوڑ کر) قلوئی مٹی دھاتیں کہتے ہیں۔ پہلا عنصر بیریلیم دوسرے ممبروں سے مختلف ہے اور ایلومینیم سے وتری تعلق ظاہر کرتا ہے۔ قلوئی مٹی دھاتوں کی ایٹمی اور طبعی خصوصیات جدول 10.2 میں دی گئی ہیں۔

### 10.6.1 الیکٹرانیک تشکل (Electronic Configuration)

ان عناصر کے گرفت خول کے s اور پل میں دو الیکٹران ہوتے ہیں (جدول 10.2)۔ ان کا عمومی الیکٹرانیک تشکل (نوبل گیس)  $ns^2$  سے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ قلوئی دھاتوں کی طرح ان کے مرکبات بھی اکثر آئینی (Ionic) ہوتے ہیں۔

### 10.6.2 ایٹمی اور آئینی نصف قطر

#### (Atomic and Ionic Radii)

کیساں دور میں قلوئی مٹی دھاتوں کے ایٹمی اور آئینی نصف قطر نظری قلوئی دھاتوں سے کم ہوتے ہیں۔ یہ ان عناصر کے نیوکلائی چارج کے زیادہ ہونے کی وجہ سے ہوتا ہے۔ کیساں گروپ میں ایٹمی اور آئینی نصف قطر ایٹمی عدد کے ساتھ بڑھتے ہیں۔

(iv) کپڑے بنانے کی ملوں میں اس کا استعمال سوتی دھاگوں کو رنگنے میں کرتے ہیں۔

(v) خالص چربیوں (Fats) اور روغنوں (Oils) کی تیاری میں بھی اس کا استعمال ہوتا ہے۔

### سوڈیم ہائیڈروجن کاربونیٹ (بیکنگ سوڈا) $\text{NaHCO}_3$

سوڈیم ہائیڈروجن کاربونیٹ کو بیکنگ سوڈا کہتے ہیں کیونکہ گرم کرنے پر یہ تحلیل ہو کر  $\text{CO}_2$  کے بلبلے بناتا ہے (جو کہ کیک اور پیٹری میں سوراخ کر دیتے ہیں جس سے وہ ہلکی اور روئیں دار ہو جاتی ہیں)۔

سوڈیم ہائیڈروجن کاربونیٹ کو سوڈیم کاربونیٹ کے محلول کو کاربن ڈائی آکسائیڈ سے سیر کر کے بناتے ہیں۔ کم حل پذیر ہونے کی وجہ سے سوڈیم بائی کاربونیٹ کا سفید قلمی سفوف الگ ہو جاتا ہے۔



سوڈیم ہائیڈروجن کاربونیٹ جلد کے تعدیہ (Skin Infection) کے لیے ایک ہلکا آئینی سپٹک (Mild Antiseptic) ہے۔ اسے آگ بجھانے والے آلات (Fire Extinguisher) میں بھی استعمال کیا جاتا ہے۔

## 10.5 سوڈیم اور پوٹاشیم کی حیاتیاتی اہمیت

### (Biological Importance of Sodium and Potassium)

ایک 70 kg وزن کے انسان میں تقریباً 90g سوڈیم (Na) اور 170g پوٹاشیم (K) ہوتا ہے جبکہ لوہا 5g اور تانبہ 0.06g ہوتا ہے۔

سوڈیم آئن عموماً خلیوں کے باہر پائے جاتے ہیں۔ یہ خون کے پلازمہ اور اس بین خلوی سیال میں پائے جاتے ہیں جو خلیوں کو گھیرے رہتے ہیں، یہ آئن عصبی سگنلوں کی ترسیل، خلوی جھلیوں سے ہو کر پانی کے بہاؤ کو باضابطہ کرنے اور شکر نیز امینو ایسڈوں کی خلیوں میں نقل و حمل جیسے کاموں میں حصہ لیتے ہیں۔ سوڈیم اور پوٹاشیم گرچہ کیمیائی طور پر کافی یکساں ہیں تاہم مقداری اعتبار سے ان کا خلیہ کی جھلیوں میں نفوذ ان کے نقل و حمل کا طریقہ کار اور ان کی انزائموں کو محرک بنانے کی صلاحیتیں مختلف ہیں۔ خلیوں کے سیال میں، پوٹاشیم آئن سب سے زیادہ پائے جانے والے کیٹ آئن ہیں جہاں یہ بہت سے انزائموں کو محرک بناتے



لیے ان کی آیونائزیشن اینتھالپی گھٹتی ہے (جدول 10.2)۔ قلوئی مٹی دھاتوں کی پہلی آیونائزیشن اینتھالپی ان کے نظیری گروپ I کی دھاتوں سے زیادہ ہوتی ہے۔ دلچسپ بات یہ ہے کہ قلوئی مٹی دھاتوں کی دوسری آیونائزیشن اینتھالپی اپنے نظیری قلوئی دھاتوں سے کم ہوتی ہیں۔

#### 10.6.4 ہائیڈریشن اینتھالپی (Hydration Enthalpies)

قلوئی دھاتوں کے آئینوں کی طرح گروپ میں نیچے جانے پر آئینی جسامت بڑھنے کے ساتھ ہائیڈریشن اینتھالپی گھٹتی ہے۔



قلوئی دھاتوں کے آئینوں کے مقابلہ میں قلوئی مٹی دھاتوں کے آئینوں کی ہائیڈریشن اینتھالپی زیادہ ہوتی ہیں۔ اس طرح قلوئی دھاتوں کے مقابلہ میں قلوئی مٹی دھاتوں کے مرکبات زیادہ آبیدہ ہوتے ہیں جیسے  $\text{MgCl}_2$  اور  $\text{CaCl}_2$  بالترتیب  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  اور

عنصر	علامت	الیکٹرانئی تشکل
بیریلیم	Be	$1s^2 2s^2$
مگنیشیم	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
کیلشیم	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
اسٹرونشیم	Sr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$
بیریم	Ba	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
ریڈیم	Ra	$4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$ یا $[\text{Xe}]6s^2$
		$[\text{Rn}]7s^2$

#### 10.6.3 آیونائزیشن اینتھالپی

##### (Ionization Enthalpies)

ایٹموں کی بڑی جسامت کی وجہ سے قلوئی مٹی دھاتوں کی آیونائزیشن اینتھالپی کم ہوتی ہے۔ گروپ میں نیچے جانے پر ایٹمی سائز بڑھتا ہے۔ اس

#### جدول 10.2 مٹی قلوئی دھاتوں کو ایٹمی اور طبعی خاصیت

خاصیت	بیریلیم Be	مگنیشیم Mg	کیلشیم Ca	اسٹرونشیم Sr	بیریم Ba	ریڈیم Ra
ایٹمی عدد	4	12	20	38	56	88
ایٹمی کمیت ( $\text{g mol}^{-1}$ )	9.01	24.31	40.08	87.62	137.33	226.03
الیکٹرانئی تشکل	$[\text{He}]2s^2$	$[\text{Ne}]3s^2$	$[\text{Ar}]4s^2$	$[\text{Kr}]5s^2$	$[\text{Xe}]6s^2$	$[\text{Rn}]7s^2$
آیونائزیشن اینتھالپی (I) $\text{kJ mol}^{-1}$	899	737	590	549	503	509
آیونائزیشن اینتھالپی (II) $\text{kJ mol}^{-1}$	1757	1450	1145	1064	965	979
ہائیڈریشن اینتھالپی $\text{kJ/mol}$	-2494	-1921	-1577	-1443	-1305	-
دھاتی نصف قطر pm	112	160	197	215	222	-
آئینی نصف قطر $\text{pm}$ / $\text{M}^{2+}$	31	72	100	118	135	148
نقطہ گداخت $\text{K}$	1560	924	1124	1062	1002	973
نقطہ جوش $\text{K}$	2745	1363	1767	1655	2078	(1973)
کثافت $\text{g cm}^{-3}$	1.84	1.74	1.55	2.63	3.59	(5.5)
معیاری مضمّر $E^\ominus / \text{V}$ برائے $(\text{M}^{2+} / \text{M})$	-1.97	-2.36	-2.84	-2.89	-2.92	-2.92
کرہ ارض میں وقوع	2*	2.76**	4.6**	384*	390*	$10^{-6}$ *

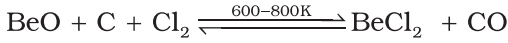
ppm\* (پارٹ پر ملین) \*\* وزن کے اعتبار سے فی صد



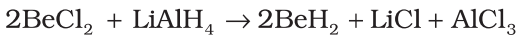
(ii) **ہیلوجن سے تعامل:** تمام قلوئی مٹی دھاتیں زیادہ درجہ حرارت پر ہیلوجن سے تعامل سے کر کے ہیلائیڈ بناتے ہیں۔



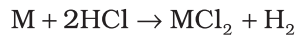
BeF<sub>2</sub> بنانے کا بہترین طریقہ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> کی حرارتی تحلیل ہے اور BeCl<sub>2</sub> کو آکسائیڈ سے باسانی بنایا جاسکتا ہے۔



(iii) **ہائیڈروجن سے تعامل:** بیریلیم کے علاوہ باقی عناصر ہائیڈروجن کے ساتھ گرم کرنے پر ہائیڈرائڈ MH<sub>2</sub> بناتے ہیں۔



(iv) **تیزابوں سے تعامل:** قلوئی مٹی دھاتیں تیزابوں کے ساتھ باسانی تعامل کر کے ڈائی ہائیڈروجن خارج کرتی ہیں۔



(v) **تحویلی فطرت (Reducing Nature):** قلوئی دھاتوں کی طرح قلوئی مٹی دھاتیں بھی قوی تحویلی ایجنٹ ہیں۔ یہ ان کے زیادہ منفی تحویلی مضمر کی وجہ سے ہے (جدول 10.2)۔ تاہم ان کی تحویلی صلاحیت ان کی نظیری قلوئی دھاتوں سے کم ہے۔ اگرچہ بیریلیم کی منفی قدر دوسری قلوئی مٹی دھاتوں کے مقابلہ میں کم ہے۔ تاہم اس کی تحویلی فطرت Be<sup>2+</sup> آئن کے چھوٹے سائز سے وابستہ زیادہ ہائیڈریشن توانائی اور دھات کی ایٹو مائزیشن اینتھالپی کی نسبتاً زیادہ قدر کی وجہ سے ہے۔ میکینیشم کیٹ آئن گروپ کے دیگر بھاری ممبران کے کیٹ آئنوں کے مقابلہ میں آسانی سے تحویل ہو جاتا ہے کیونکہ اس کی چھوٹی جسامت کی وجہ سے اس کی ہائیڈریشن اینتھالپی کی قدر نسبتاً زیادہ منفی ہو جاتی ہے۔

(vi) **مائع امونیا میں محلول:** قلوئی دھاتوں کی طرح قلوئی مٹی دھاتیں بھی مائع امونیا میں گھل کر گہرے نیلے کالے رنگ کا محلول بناتی ہیں جو کہ امونیائی آئنوں پر مشتمل ہوتا ہے۔



ان محلول سے امونیٹ [M(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> کو حاصل کر سکتے ہیں۔

### 10.6.7 استعمال (Uses)

بیریلیم کو بھرتیں (Alloys) بنانے میں استعمال کرتے ہیں۔ تانبہ بیریلیم بھرت کا استعمال زیادہ مضبوط اسپرنگ بنانے میں کرتے ہیں۔ دھاتی

CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O کی شکل میں پائے جاتے ہیں جبکہ NaCl اور KCl اس طرح کے ہائیڈریٹ نہیں بناتے۔

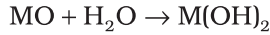
### 10.6.5 طبیعی خصوصیات (Physical Properties)

قلوئی مٹی دھاتیں عموماً چاندی کی طرح سفید، چمکدار اور نسبتاً ملائم لیکن قلوئی دھاتوں کے مقابلہ میں سخت ہوتی ہیں۔ بیریلیم اور میکینیشم کچھ بھورے رنگ کے ہوتے ہیں۔ چھوٹی جسامت ہونے کی وجہ سے ان کے نقطہ گداخت اور نقطہ جوش اپنے نظیری قلوئی دھاتوں سے زیادہ ہوتے ہیں لیکن اس رجحان میں کوئی تسلسل نہیں ہے۔ کم آئیونائزیشن اینتھالپی کی وجہ سے یہ قدرتی طور پر کافی برقی مثبت ہوتے ہیں۔ برقی مثبت خصوصیت گروپ میں Be سے Ba کی طرف بڑھتی ہے۔ کیلشیم، اسٹرونشیم اور بیریم لو میں بالترتیب نمایاں خشتی سرخ (Brick Red)، قرمزی (Crimson) اور سیبی سبز (Apple Green) رنگ دیتے ہیں۔ لو میں الیکٹران توانائی کی اونچی سطح پر چلے جاتے ہیں جب وہ گراؤنڈ اسٹیٹ پر واپس آتے ہیں تو توانائی مرئی (Visible) روشنی کی شکل میں نکلتی ہے۔ بیریلیم اور میکینیشم کے الیکٹران بہت مضبوطی سے بندھے ہوتے ہیں اس لیے لو میں توانائی کی اونچی سطح پر نہیں پہنچ پاتے۔ اس لیے یہ عناصر لو میں کوئی رنگ نہیں دیتے۔ Sr، Ca اور Ba کے لیے فلیم ٹیسٹ کیفیتی تجزیے میں ان کی شناخت کے لیے معاون ہے۔ قلوئی مٹی دھاتوں کی برقی اور حرارتی موصلیت بہت زیادہ ہوتی ہے جو کہ دھاتوں کی اہم خصوصیت ہے۔

### 10.6.6 کیمیائی خصوصیات (Chemical Properties)

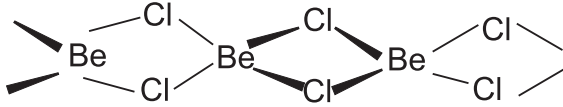
قلوئی دھاتوں کے مقابلہ میں قلوئی مٹی دھاتیں کم متعامل ہوتی ہیں۔ ان عناصر کی متعاملیت گروپ میں نیچے کی طرف بڑھتی ہے۔

(i) **ہوا اور پانی سے تعامل:** سطح پر آکسائیڈ کی تہہ بن جانے کی وجہ سے بیریلیم اور میکینیشم حرکی اعتبار سے آکسیجن اور پانی کے تئیں غیر عامل ہیں۔ تاہم بیریلیم سفوف جلائے پر چمکیلی روشنی سے جلتا ہے اور BeO نیز Be<sub>3</sub>N<sub>2</sub> بنا دیتا ہے۔ میکینیشم زیادہ برقی مثبت ہے اور ہوا میں چکا چونڈھ کرنے والی چمکدار روشنی کے ساتھ جل کر MgO اور Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> دیتا ہے۔ کیلشیم، اسٹرونشیم اور بیریم ہوا میں فوراً تعامل کر کے آکسائیڈ اور نائٹرائڈ بناتے ہیں۔ یہ پانی سے بھی تعامل کرتے ہیں اور ٹھنڈے پانی میں بھی تعامل کر کے ہائیڈرائڈ بناتے ہیں۔



ہائڈراکسائیڈوں کی حل پذیری حرارتی استحکام اور اساسی خصوصیت ایٹمی عدد کے ساتھ  $Mg(OH)_2$  سے  $Ba(OH)_2$  تک بڑھتی ہے۔ قلوئی مٹی دھاتوں کے آکسائیڈ قلوئی دھاتوں کے آکسائیڈ کے مقابلہ میں کم اساسی اور کم مستحکم ہوتے ہیں۔ بیریلیم ہائڈراکسائیڈ کی فطرت ایفوفیٹرک ہے کیونکہ یہ تیزاب اور القلی دونوں سے تعامل کرتا ہے۔

(ii) **ہیلائڈ:** بیریلیم ہیلائڈ کو چھوڑ کر باقی سب قلوئی مٹی دھاتوں کے ہیلائڈ کی فطرت آینی (Ionic) ہے۔ بیریلیم ہیلائڈ دراصل شریک گرفت ہوتے ہیں اور نامیاتی محل میں حل پذیر ہیں۔ بیریلیم کلورائیڈ کی ٹھوس حالت میں زنجیری ساخت ہوتی ہے۔



بخاراتی فیز میں  $BeCl_2$  کا رجحان ایک کلوروبرج ڈائمر (Dimer) بنانے کا ہوتا ہے جو اونچے درجہ حرارت تقریباً  $1200\text{ K}$  پر خطی مونومر میں تحلیل ہو جاتا ہے۔ گروپ میں نیچے جانے پر ہیلائڈ ہائیڈریٹ بنانے کا رجحان آہستہ آہستہ کم ہوتا جاتا ہے (مثلاً  $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ ،  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ،  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  اور  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )۔ زیادہ لیٹس توانائی ہونے کی وجہ سے فلورائیڈ کلورائیڈ کے مقابلہ میں کم حل پذیر ہوتے ہیں۔

(iii) **آکسو ایسڈ کے نمک:** قلوئی مٹی دھاتیں آکسو ایسڈ کے نمک بھی بناتی ہیں ان میں کچھ مندرجہ ذیل ہیں۔

**کاربونیٹ:** قلوئی مٹی دھاتوں کے کاربونیٹ پانی میں نہیں گھلتے اور ان کی ترسیب ان دھاتوں کے حل پذیر نمکوں کے محلول میں سوڈیم یا امونیم کاربونیٹ کے محلول ملا کر کرتے ہیں۔ دھاتی آین کے ایٹمی عدد بڑھنے کے ساتھ کاربونیٹ کی حل پذیری گھٹتی ہے۔ گرم کرنے پر سب کاربونیٹ تحلیل ہو کر کاربن ڈائی آکسائیڈ اور آکسائیڈ بناتے ہیں۔ بیریلیم کاربونیٹ غیر مستحکم ہوتا ہے اور صرف  $CO_2$  کے ماحول میں ہی رکھا جاسکتا ہے۔ حرارتی استحکام مثبت آین کی جسامت کے ساتھ بڑھتا ہے۔

**سلفیٹ:** قلوئی مٹی دھاتوں کے سب سلفیٹ سفید ٹھوس ہوتے ہیں اور گرم کرنے پر مستحکم رہتے ہیں۔  $BeSO_4$  اور  $MgSO_4$  آسانی سے گھل جاتے ہیں اور حل پذیری  $CaSO_4$  سے  $BaSO_4$  کی طرف گھٹتی ہے۔

بیریلیم کا استعمال ایکسرے ٹیوب کی کھڑکیاں بنانے میں کرتے ہیں۔ ایلمینیم، جستہ، مینگنیز اور ٹن کے ساتھ مینگنیشیم بھرتیں بناتا ہے۔ مینگنیشیم ایلمینیم بھرت ہلکا ہونے کی وجہ سے ہوائی جہاز بنانے میں استعمال ہوتا ہے۔ مینگنیشیم (پاؤڈر اور ربن) کا استعمال جھیلے سفوف، بلب، آتش انگیز بم اور سنگنوں میں کرتے ہیں۔ پانی میں مینگنیشیم ہائڈراکسائیڈ کا معلق (جسے ملک آف مینگنیشیا کہتے ہیں) دواؤں میں بطور اینٹیاسڈ استعمال ہوتا ہے۔ مینگنیشیم کاربونیٹ ٹوتھ پیسٹ کا جزو ترکیبی ہے۔ ان دھاتوں کے آکسائیڈ سے دھات حاصل کرنے کے لیے کیشیم کا استعمال کرتے ہیں جو کاربن سے تحویل نہیں ہوتے (اکائی 8)۔ زیادہ درجہ حرارت پر کیشیم اور بیریم دھاتوں کی آکسیجن سے زیادہ تعامل کی وجہ سے ان کا استعمال اکثر وکیوم ٹیوب سے آکسیجن دور کرنے میں کرتے ہیں۔ ریڈیم کے نمکوں کا استعمال ریڈیو تھراپی یعنی کینسر کے علاج میں کرتے ہیں۔

## 10.7 قلوئی مٹی دھاتوں کے مرکبات کی عام خصوصیات

### (General Characteristics of Compounds of the Alkaline Earth Metals)

دو مثبت تکسیدی حالت ( $M^{2+}$ ) گروپ 2 کے عناصر کی خاص گرفت ہے۔ قلوئی مٹی دھاتوں کے مرکبات اپنے نظیری قلوئی دھاتوں کے مرکبات سے کم آینی ہوتے ہیں۔ اس کی وجہ زیادہ نیوکلئیائی چارج اور چھوٹی جسامت ہے۔ بیریلیم اور مینگنیشیم کے آکسائیڈ اور دوسرے مرکبات گروپ کے دوسرے عناصر مثلاً  $Ba$ ،  $Sr$ ،  $Ca$  جو کہ بھاری اور زیادہ جسامت کے ہیں، ان کے مقابلہ میں زیادہ شریک گرفت ہوتے ہیں۔ قلوئی مٹی دھاتوں کے کچھ مرکبات کے خواص ذیل میں درج ہیں۔

(i) **آکسائیڈ اور ہائیڈراکسائیڈ:** قلوئی مٹی دھاتیں آکسیجن میں جل کر مونو آکسائیڈ  $MO$  بناتی ہیں ( $BeO$  کو چھوڑ کر) جس کی ساخت چٹانی نمک (Rock-salt) جیسی ہوتی ہے۔  $BeO$  عموماً شریک گرفت ہے۔ ان آکسائیڈوں کی حرارت تکوین بہت زیادہ ہے جس کے نتیجہ میں وہ کافی حرارت پر بھی مستحکم رہتے ہیں۔  $BeO$  ایفوفیٹرک (Amphoteric) ہے جبکہ دوسرے عناصر کے آکسائیڈ کی فطرت آینی ہے۔  $BeO$  کو چھوڑ کر باقی تمام آکسائیڈ کی فطرت اساسی ہے اور پانی سے تعامل کر کے کم حل پذیر ہائڈراکسائیڈ بناتے ہیں۔

## 10.8 بیریلیم کا بے ربط طرز عمل

### (Anomalous Behaviour of Beryllium)

گروپ 2 دھاتوں کا پہلا رکن بیریلیم دوسرے ممبروں جیسے میگنیشیم وغیرہ سے مختلف طرز عمل کا اظہار کرتا ہے۔ مزید یہ کہ ایلمینیم سے وتری تعلق ظاہر کرتا ہے جسے ذیل میں بیان کیا جا رہا ہے۔

(i) بیریلیم کی ایٹمی اور آئینی جسامت غیر معمولی طور پر کم ہوتی ہے اس لیے اپنے گروپ کے دوسرے ممبروں سے مختلف ہے۔ زیادہ آئیونائزیشن اینتھالپی اور چھوٹی جسامت کی وجہ سے یہ ایسے مرکبات بناتا ہے جو زیادہ تر شریک گرفت ہوتے ہیں اور اس کے نمک آسانی سے آب پاشیدہ ہو جاتے ہیں۔

(ii) بیریلیم چار سے زیادہ کوآرڈی نیشن نمبر ظاہر نہیں کرتا کیونکہ اس کے گرفت خول میں صرف چار اربٹل ہیں۔ گروپ کے دوسرے ممبران d اربٹل کا استعمال کر کے چھ کوآرڈی نیشن نمبر رکھ سکتے ہیں۔

(iii) گروپ کے دوسرے عناصر کے برخلاف بیریلیم کے آکسائیڈ اور ہائیڈروآکسائیڈ کی فطرت امفیوٹیرک (Amphoteric) ہوتی ہے۔

### 10.8.1 بیریلیم اور ایلمینیم کے مابین وتری تعلق (Diagonal Relationship Between Beryllium and Aluminium)

$\text{Be}^{2+}$  کے آئینی نصف قطر کا تخمینہ 31 pm ہے۔ نصف قطر/چارج (Charge/radius) تناسب تقریباً وہی ہے جو  $\text{Al}^{3+}$  آئن کا ہے۔ اس لیے بیریلیم کچھ طریقوں میں ایلمینیم سے مطابقت رکھتا ہے۔ چند یکسانیت درج ذیل ہیں۔

(i) ایلمینیم کی طرح بیریلیم پر بھی تیزابوں کا اثر اس کی سطح پر آکسائیڈ کی موجودگی کی وجہ سے کم ہوتا ہے۔

(ii) بیریلیم ہائیڈروآکسائیڈ زیادہ اقلی میں گھل کر بالکل اس طرح بیریلیٹ آئن  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$  (Beryllate Ion) دیتا ہے جس طرح ایلمینیم ہائیڈروآکسائیڈ ایومینٹ آئن  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  دیتا ہے۔

(iii) انخزاتی فیز میں بیریلیم اور ایلمینیم دونوں برج شدہ کلورائیڈ ساخت

$\text{Be}^{2+}$  اور  $\text{Mg}^{2+}$  ہائیڈریشن کی اینتھالپی کی زیادتی ان کی لیٹس اینتھالپی (Lattice Enthalpy) پر غالب آ جاتی ہے جس کی وجہ سے ان کے سلفیٹ حل پذیر ہوتے ہیں۔

نائٹریٹ : ڈائی لیوٹ نائٹرک ایسڈ ( $\text{HNO}_3$ ) میں کاربونیٹ کو گھول کر نائٹریٹ بنائے جاتے ہیں۔ میگنیشیم نائٹریٹ پانی کے چھ سالموں کے ساتھ قلماتا ہے۔ بیریلیم نائٹریٹ نابیدہ نمک کی شکل میں قلماتا ہے۔ سبھی نائٹریٹ گرم کرنے پر تھیم نائٹریٹ کی طرح تحلیل ہو کر آکسائیڈ بناتے ہیں۔



(M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba)

### مسئلہ 10.4

قلوی مٹی دھاتوں کے ہائیڈروآکسائیڈوں کی حل پذیری گروپ میں نیچے کی طرف کیوں گھٹتی ہے؟

حل:

اگر این آئن اور کیٹ آئن کی جسامت تقریباً یکساں ہو اور این آئن مشترک ہونے کی وجہ سے کیٹ آئن کا نصف قطر لیٹس توانائی پر اثر انداز ہوگا۔ چونکہ آئینی جسامت بڑھنے کے ساتھ ہائیڈریشن اینتھالپی کے مقابلہ میں لیٹس توانائی زیادہ گھٹتی ہے گروپ میں نیچے کی طرف حل پذیری میں اضافہ ہوگا۔ قلوئی مٹی دھاتوں کے ہائیڈروآکسائیڈوں میں یہی صورت ہے۔

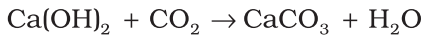
### مسئلہ 10.5

گروپ میں نیچے کی طرف قلوئی مٹی دھاتوں کے کاربونیٹ اور سلفیٹ کی حل پذیری کیوں گھٹتی ہے؟

حل:

این آئن کی جسامت کیٹ آئن کے مقابلہ میں بہت زیادہ ہوتی ہے۔ کسی بھی گروپ میں لیٹس اینتھالپی تقریباً یکساں ہوتی ہے۔ چونکہ ہائیڈریشن اینتھالپی گروپ میں نیچے کی طرف گھٹتی ہے اس لیے حل پذیری بھی گھٹتی ہے جیسا کہ قلوئی مٹی دھاتوں کے کاربونیٹ اور سلفیٹ میں ہوتا ہے۔

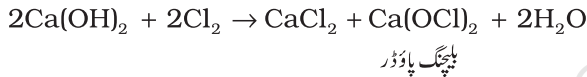
**کیلشیم ہائڈراکسائیڈ (بجھا ہوا چونا)  $\text{Ca(OH)}_2$**   
کیلشیم ہائڈراکسائیڈ کو کونک لائم  $\text{CaO}$  میں پانی ڈال کر تیار کرتے ہیں۔  
یہ ایک سفید غیر قلمی سفوف ہوتا ہے۔ یہ پانی میں بہت کم گھلتا ہے۔  
پانی میں اس کا محلول چونے کا پانی (Lime Water) کہلاتا ہے اور  
بچے چونے کا پانی میں معلق دوہیا چونا (Milk of Lime) کہلاتا ہے۔  
جب چونے کے پانی میں کاربن ڈائی آکسائیڈ گزارتے ہیں تو وہ  
دوہیا ہو جاتا ہے۔



زیادہ کاربن ڈائی آکسائیڈ گزارنے سے رسوب گھل کر کیلشیم  
ہائڈروجن کاربونیٹ بن جاتا ہے۔



دوہیا چونا کلورین سے تعامل کر کے ہائپوکلورائیٹ بناتا ہے جو کہ  
پلچنگ پاؤڈر کا ایک جزو ہے۔

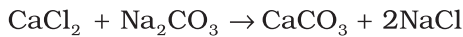
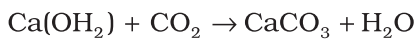


#### استعمال:

- (i) اس سے مسالہ (Mortar) بناتے ہیں جو کہ تعمیری مادہ ہے۔
- (ii) اسے مکانوں کی سفیدی کرنے میں استعمال کرتے ہیں کیونکہ یہ  
ایک دافع تعدیہ (Disinfectant) ہے۔
- (iii) اس کو شیشہ بنانے، چڑے کے کارخانوں، پلچنگ پاؤڈر بنانے اور  
شکر کی صفائی میں استعمال کرتے ہیں۔

#### کیلشیم کاربونیٹ $\text{CaCO}_3$

کیلشیم کاربونیٹ قدرتی ماحول میں چونا پتھر، کھریا، سنگ مرمر جیسی کئی  
شکلوں میں پایا جاتا ہے۔ اس کو بچے چونے میں کاربن ڈائی آکسائیڈ  
گزار کر یا سوڈیم کاربونیٹ کو کیلشیم کلورائیڈ میں ملا کر حاصل کرتے  
ہیں۔



زیادہ کاربن ڈائی آکسائیڈ نہیں گزارنا چاہیے ورنہ پانی میں حل پذیر  
کیلشیم ہائڈروجن کاربونیٹ بن جائے گا۔

بناتے ہیں دونوں کلورائیڈ نامیاتی محلولوں میں گھل جاتے ہیں اور قوی  
لوکس ایسڈ ہیں۔ ان کا استعمال فریڈل کرافٹ وسیط کی طرح ہوتا ہے۔  
(iv) بیریلیم اور ایلومینیم آئین دونوں کی پیچیدہ مرکبات بنانے کی صفت  
ہوتی ہے، جیسے  $\text{AlF}_6^{3-}$ ،  $\text{BeF}_4^{2-}$ ۔

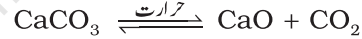
### 10.9 کیلشیم کے کچھ اہم مرکبات (Some Important Compounds of Calcium)

#### کیلشیم آکسائیڈ یا کونک لائم (Quick Lime) $\text{CaO}$

کیلشیم کے اہم مرکبات کیلشیم آکسائیڈ، کیلشیم ہائڈروکسائیڈ، کیلشیم سلفیٹ  
کیلشیم کاربونیٹ اور سیمنٹ ہیں۔ صنعتی اعتبار سے یہ مرکبات اہم ہیں ان  
مرکبات کی بڑے پیمانے پر تیاری اور استعمال ذیل میں دیے گئے ہیں۔

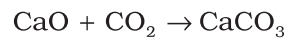
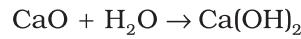
#### کیلشیم آکسائیڈ یا کونک لائم (Quick Lime) $\text{CaO}$

تجارتی پیمانے پر اس کو روٹری بھٹی میں چونا پتھر ( $\text{CaCO}_3$ ) کو  
1070-1270 K درجہ حرارت پر گرم کر کے بناتے ہیں۔

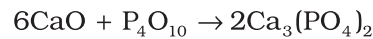
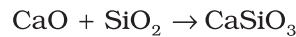


تعال کو مکمل ہونے کے لیے کاربن ڈائی آکسائیڈ کو بننے ہی باہر نکال  
دیتے ہیں۔

کیلشیم آکسائیڈ ایک غیر قلمی (Amorphous) سفید ٹھوس ہے۔ اس  
کا نقطہ گداخت 2870K ہے فضا میں رکھنے سے یہ نمی اور کاربن ڈائی  
آکسائیڈ کو جذب کرتا ہے۔



محدود مقدار میں پانی چونے کے ڈھیلوں کو توڑ دیتا ہے۔ اس طریقہ  
کو چونا بجھانا (Slaking of Lime) کہتے ہیں۔ کونک لائم کو  
سوڈے سے بجھانے (Slaked) پر ٹھوس سوڈا لائم حاصل ہوتا ہے۔ یہ  
اونچے درجہ حرارت پر تیزابی آکسائیڈوں سے تعامل کر لیتا ہے۔



#### استعمال:

- (i) یہ ایک اہم بنیادی مرکب ہے اور القلی کی سب سے سستی قسم ہے۔
- (ii) اس کا استعمال کاسٹک سوڈا سے سوڈیم کاربونیٹ بنانے میں کرتے ہیں۔
- (iii) شکر کی تخلیص اور رنگ بنانے میں اس کا استعمال ہوتا ہے۔

مورتیوں کے سانچے بنانے میں بھی استعمال کرتے ہیں۔

#### سیمنٹ :

سیمنٹ ایک اہم تعمیراتی شے ہے۔ اس کو سب سے پہلے 1824 میں انگلینڈ میں جوزف اسپڈن نے بنایا تھا۔ اس کو پورٹ لینڈ سیمنٹ بھی کہتے ہیں کیونکہ اس کی مشابہت بہت کچھ انگلینڈ کے جزیرہ پورٹ لینڈ کے قدرتی چونا پتھر سے ہے۔

سیمنٹ کو چونے سے بھر پور مادہ کو دیگر اشیا جیسے مٹی جس میں سیلیکا،  $\text{SiO}_2$  کے ساتھ ساتھ ایلومینیم، آئرن اور میکینیشیم کے آکسائیڈ ہوتے ہیں، کے ساتھ ملا کر بنایا جاتا ہے۔ پورٹ لینڈ سیمنٹ کی اوسط ترکیب اس طرح ہے۔  $\text{CaO}$  50-60%،  $\text{SiO}_2$  20-25%،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5-10%،  $\text{MgO}$  2-3%،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1-2%،  $\text{SO}_3$  1-2%۔ اعلیٰ قسم کے سیمنٹ میں سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) اور ایلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) کا تناسب 2.5 اور 4 کے درمیان ہونا چاہیے اور چونے ( $\text{CaO}$ ) کی سلیکین ( $\text{SiO}_2$ ) ایلومینم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) اور آئرن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) کے آکسائیڈوں سے نسبت جتنا ہو سکے 2 کے قریب ہونا چاہیے۔ سیمنٹ بنانے کے لیے کچا مال چونا پتھر اور مٹی ہیں۔ جب مٹی اور چونے کو ملا کر تیز گرم کرتے ہیں تو وہ پکھل جاتے ہیں اور تعامل کر کے سیمنٹ کلنکر (Cement Clinker) بناتے ہیں۔ اس کلنکر کو وزن کے اعتبار سے 2-3% چسپم [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] میں ملا کر سیمنٹ بناتے ہیں۔ اس لیے پورٹ لینڈ سیمنٹ کے اہم اجزائے ترکیبی 26% ڈائی کیلشیم سلیکیٹ [ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ]، 51% ٹرائی کیلشیم سلیکیٹ [ $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ] اور 11% ٹرائی کیلشیم ایلومینٹ [ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ] ہیں۔

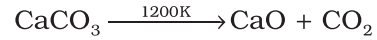
#### سیمنٹ کا جمنا (Setting of Cement)

پانی ملانے سے سیمنٹ جم کر ایک سخت ٹھوس بن جاتا ہے۔ اس کی وجہ سیمنٹ کے اجزا کے سالموں کی آبیدگی (Hydration) اور ان کی ازسرنو ترتیب (Rearrangement) ہے۔ چسپم ملانے کا مقصد صرف یہ ہے کہ جمنے کا عمل سست ہو جائے تاکہ سیمنٹ کافی سخت ہو جائے۔

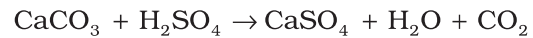
#### استعمال :

کسی بھی ملک کے لیے لوہے اور اسٹیل کے بعد سیمنٹ ایک قومی ضرورت کی شے ہے۔ اسے کنکریٹ اور کنکریٹ کو مزید مضبوط بنانے، پلاسٹر، ڈیم اور عمارتوں کے بنانے میں استعمال کرتے ہیں۔

کیلشیم کاربونیٹ ایک سفید روئیں دار سفوف ہوتا ہے یہ پانی میں تقریباً غیر حل پذیر ہے۔ 1200 K تک گرم کرنے پر یہ تحلیل ہو کر کاربن ڈائی آکسائیڈ دیتا ہے۔



ڈائی لیٹ تیزابوں سے تعامل کر کے یہ کاربن ڈائی آکسائیڈ پیدا کرتا ہے۔



#### استعمال :

سنگ مرمر کی شکل میں عمارتوں کی تعمیر اور کوئٹ لائم (Quick Lime) تیار کرنے میں اس کا استعمال ہوتا ہے۔ لوہا جیسی دھاتوں کے استخراج میں کیلشیم کاربونیٹ اور میکینیشیم کاربونیٹ کو ملا کر فلکس (Flux) کے طور پر استعمال کرتے ہیں۔ مخصوص طور پر ترسیب کیے گئے  $\text{CaCO}_3$  کو اعلیٰ قسم کے کاغذ بنانے میں استعمال کرتے ہیں۔ اس کو انٹیسائیڈ (Antacid) کے طور پر ٹوتھ پیسٹ دانتوں کے منجن میں ہلکا خراشی مسالہ، نیز چیونگ گم اور کامیک میں فیر کے طور پر استعمال کرتے ہیں۔

#### کیلشیم سلفیٹ (پلاسٹر آف پیرس) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

یہ کیلشیم سلفیٹ کا بھی ہائڈریٹ ہے۔ اسے چسپم  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  کو 393 K پر گرم کر کے حاصل کرتے ہیں۔



393 K کے اوپر قلمی پانی نہیں رہتا اور نابیدہ کیلشیم سلفیٹ  $\text{CaSO}_4$  بن جاتا ہے جو Dead Burnt Plaster کے نام سے جانا جاتا ہے۔

اس کی اہم خوبی یہ ہے کہ اس میں پانی ملانے پر یہ جم جاتا ہے۔ مناسب مقدار میں پانی ملانے سے یہ ایک پلاسٹک مادہ بناتا ہے جو کہ 5 سے 15 منٹ کے درمیان ایک سخت ٹھوس بن جاتا ہے۔

#### استعمال :

پلاسٹر آف پیرس کا سب سے زیادہ استعمال عمارتوں کی تعمیر اور پلاسٹر میں ہوتا ہے۔ جسم کی ہڈی ٹوٹنے یا موج آجانے پر اس سے متعلقہ عضو کے ملنے کو روکا جاسکتا ہے۔ اسے دانتوں کے علاج، زیورات بنانے اور



## 10.10 میگنیشیم اور کیلشیم کی حیاتیاتی اہمیت

### (Biological Importance of Magnesium and Calcium)

کیلشیم کا تقریباً 99% ہڈیوں اور دانتوں میں ہوتا ہے۔ یہ عصبی عضلاتی (Neuromuscular) فعل، اندرونی اعصابی ترسیل، خلوی جھلکی کی سالمیت اور خون کے جمنے میں اہم کردار ادا کرتا ہے پلازمہ میں کیلشیم کا ارتکاز تقریباً  $100 \text{ mg L}^{-1}$  پر قائم رکھا جاتا ہے۔ اسے دو ہارمون کیلکسیٹون (Calcitonin) اور پیرا تھائرائڈ (Parathyroid) کے ذریعہ برقرار رکھا جاتا ہے۔ کیا آپ جانتے ہیں، ہڈی ایک بے عمل اور غیر متبادل شے نہیں ہے بلکہ یہ براہ گھتی اور دوبارہ جمتی رہتی ہے جو کہ انسان میں تقریباً 400 ملی گرام یومیہ ہے؟ یہ تمام کیلشیم پلازمہ سے ہو کر گزرتا ہے۔

ایک بالغ انسان کے جسم میں تقریباً 25 گرام میگنیشیم اور 1200 گرام کیلشیم ہوتا ہے جبکہ لوہا 5 گرام اور تانبہ 0.06 گرام ہوتا ہے۔ انسانی جسم کو روزانہ تقریباً 200 - 300 ملی گرام کی ضرورت ہوتی ہے۔ وہ تمام انزائم جو فاسفیٹ کی منتقلی میں ATP کا استعمال کرتے ہیں انھیں میگنیشیم بحیثیت کو فیکٹر (Cofactor) درکار ہوتا ہے۔ پودوں میں روشنی کو جذب کرنے کے لیے خاص پگمنٹ کلوروفل ہے جس میں میگنیشیم ہوتا ہے۔ جسم

### خلاصہ

دوری جدول کا s-بلاک گروپ 1 (قلوی دھاتیں) اور گروپ 2 (قلوی مٹی دھاتیں) پر مشتمل ہے۔ قلوی اس لیے کہلاتے ہیں کہ ان کے آکسائیڈ اور ہائیڈروآکسائیڈ کی فطرت قلوی ہوتی ہے۔ قلوی دھاتوں کی پہچان یہ ہے کہ ان کے ایٹموں کے گرفتی خول میں ایک s-الیکٹران اور قلوی مٹی دھاتوں کے ایٹموں کے گرفتی خول میں دو s-الیکٹران ہوتے ہیں یہ بہت زیادہ متعامل ہیں اور بالترتیب ایک مثبت ( $M^{+}$ ) اور دو مثبت ( $M^{2+}$ ) آئن بناتے ہیں۔ ایٹمی عدد بڑھنے کے ساتھ قلوی دھاتوں کی طبعی اور کیمیائی خصوصیات بھی اسی طرح تبدیل ہوتی ہیں۔ گروپ میں نیچے جانے سے ایٹمی اور آینی جسامت بڑھتی ہے اور آئیونائزیشن اینتھالپی باضابطہ گھٹتی ہے۔ تقریباً یہی رجحان قلوی مٹی دھاتوں میں ہے۔

ان گروپوں کا پہلا عنصر یعنی گروپ 1 میں لیٹھیم اور گروپ 2 میں بیئریم کی خصوصیات اگلے گروپ کے دوسرے ممبر کی خصوصیات سے میل کھاتی ہیں۔ اس کیسانیت کو دوری جدول میں وتری تعلق (Diagonal Relationship) کہتے ہیں۔ یہ عناصر اپنے گروپ کے دوسرے عناصر کے مقابلے مختلف طرز عمل کا اظہار کرتے ہیں۔

قلوی دھاتیں سفید، چمکیلی، نرم اور کم نقطہ گداخت والی ہوتی ہیں۔ یہ بہت زیادہ متعامل ہیں۔ قلوی دھاتوں کے مرکبات اکثر آینی ہوتے ہیں۔ ان کے آکسائیڈ اور ہائیڈروآکسائیڈ پانی میں حل ہو کر قوی القلی بناتے ہیں۔ ان کے اہم مرکبات سوڈیم کاربونیٹ، سوڈیم کلورائیڈ، سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ اور سوڈیم ہائیڈروجن کاربونیٹ ہیں۔ سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ کو کیلٹر کیلٹر (Castner Kellner) طریقہ سے اور سوڈیم کاربونیٹ کو سالوے (Solvay) کے طریقے سے تیار کرتے ہیں۔

قلوی مٹی دھاتوں کی کیمیا بہت کچھ قلوی دھاتوں سے ملتی ہے۔ تاہم کچھ فرق قلوی مٹی دھاتوں کی کم ایٹمی اور آینی جسامت اور کیٹ آئن چارج کی زیادتی کی وجہ سے ہے۔ ان کے آکسائیڈ اور ہائیڈروآکسائیڈ قلوی دھاتوں کے آکسائیڈوں اور ہائیڈروآکسائیڈوں کے مقابلے میں کم اساسی ہوتے ہیں۔ صنعتی اعتبار سے کیلشیم کے اہم مرکبات کیلشیم آکسائیڈ (چونا)، کیلشیم ہائیڈروآکسائیڈ (بجھا چونا)، کیلشیم سلفیٹ (پلاسٹر آف پیرس)، کیلشیم کاربونیٹ (چونا پتھر) اور سینٹ ہیں۔ پورٹ لینڈ سینٹ ایک اہم تعمیراتی شے ہے۔ اس کو سفوف شدہ چونا پتھر اور مٹی کے آمیزہ کو روڑی بھٹی میں گرم کر کے تیار کرتے ہیں اس طرح حاصل شدہ کلنر (Clinker) کو کچھ جپسم (2-3% Gypsum) کے ساتھ ملا کر باریک سفوف حاصل کرتے ہیں۔ ان تمام اشیاء کا استعمال مختلف طریقوں سے مختلف موقعوں پر ہوتا ہے۔

حیاتیاتی سیالوں میں ایک گرفت سوڈیم اور پونا شیم آئن اور دو گرفت میگنیشیم اور کیلشیم آئن بڑے تناسب میں پائے جاتے ہیں۔ یہ آئن بہت سے حیاتیاتی افعال جیسے آینوں کا توازن برقرار رکھنا اور عصبی ہجوان کے ایصال میں مدد کرتے ہیں۔



## مشقیں

- 10.1 قلوئی دھاتوں کی مشترک طبعی اور کیمیائی خصوصیات کیا ہیں؟
- 10.2 قلوئی مٹی دھاتوں کی عام خصوصیات اور خصوصیات میں Gradation کو بیان کیجیے۔
- 10.3 قدرتی ماحول میں قلوئی دھاتیں کیوں نہیں پائی جاتی ہیں؟
- 10.4  $\text{Na}_2\text{O}_2$  میں سوڈیم کی تکسیدی حالت معلوم کیجیے۔
- 10.5 سمجھائیے کہ سوڈیم پوٹاشیم سے کم تعامل پذیر کیوں ہے؟
- 10.6 (i) آئیونائزیشن اینتھالپی (ii) آکسائیڈوں کی اساسیت اور (iii) ہائیڈروکسائیڈوں کی حل پذیری کے لحاظ سے قلوئی دھاتوں اور قلوئی مٹی دھاتوں کا موازنہ کیجیے۔
- 10.7 کیمیائی طرز عمل کے لحاظ سے لیتھیم کن معاملوں میں میکینیشم سے یکسانیت ظاہر کرتا ہے؟
- 10.8 سمجھائیے کہ قلوئی اور قلوئی مٹی دھاتیں کیمیائی تحویل کے ذریعہ کیوں حاصل نہیں کی جاسکتی ہیں؟
- 10.9 ضیابرتی سیل میں لیتھیم کے بجائے پوٹاشیم اور سیزیم کا استعمال کیوں کرتے ہیں؟
- 10.10 جب قلوئی دھات کو مائع امونیا میں حل کرتے ہیں تو محلول مختلف رنگ دیتا ہے۔ وجہ بتائیے کہ اس طرح رنگ کی تبدیلی کیوں ہوتی ہے؟
- 10.11 بیریلیم اور میکینیشیم لو میں رنگ نہیں دیتے جبکہ دوسری قلوئی مٹی دھاتیں دیتی ہیں کیوں؟
- 10.12 سالوے (Solvay) طریقے میں ہونے والے مختلف تعاملات کو بیان کیجیے۔
- 10.13 پوٹاشیم کاربونیٹ سالوے (Solvay) طریقہ سے کیوں نہیں بنایا جاسکتا؟
- 10.14 کم درجہ حرارت پر کیوں تحلیل ہو جاتا ہے جبکہ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  زیادہ درجہ حرارت پر تحلیل ہوتا ہے؟
- 10.15 قلوئی دھاتوں اور قلوئی مٹی دھاتوں کے مندرجہ ذیل مرکبات کی حل پذیری اور حرارتی استحکام کا موازنہ کیجیے (a) نائٹریٹ (b) کاربونیٹ (c) سلفیٹ
- 10.16 سوڈیم کلورائیڈ سے آپ کس طرح حاصل کریں گے:
  - (i) سوڈیم دھات
  - (ii) سوڈیم ہائیڈروآکسائیڈ
  - (iii) سوڈیم پراکسائیڈ
  - (iv) سوڈیم کاربونیٹ
- 10.17 کیا ہوتا ہے جب
  - (i) میکینیشیم کو ہوا میں جلاتے ہیں
  - (ii) کوئٹ لائٹ کو سیلیکا کے ساتھ گرم کرتے ہیں
  - (iii) کلورین بجھے (Slaked) چوڑے سے تعامل کرتی ہے
  - (iv) کپاشیم نائٹریٹ کو گرم کرتے ہیں۔

- 10.18 مندرجہ ذیل میں ہر ایک کے دواہم استعمال بتائیے:
- کاسٹک سوڈا
  - سوڈیم کاربونیٹ
  - کونک لائم (Quick Lime)
- 10.19 ساخت بنائیے: (i)  $\text{BeCl}_2$  (انخزات) (ii)  $\text{BeCl}_2$  (ٹھوس)
- 10.20 سوڈیم اور پوٹاشیم کے ہائڈروکسائیڈ اور کاربونیٹ پانی میں بآسانی گھل جاتے ہیں جبکہ میگنیشیم اور کیلشیم کے نظیری نمک پانی میں بہت کم گھلتے ہیں سمجھائیے۔
- 10.21 مندرجہ ذیل کی اہمیت بیان کیجیے۔
- چونا پتھر (Limestone)
  - سیمنٹ
  - پلاسٹر آف پیرس
- 10.22 لیٹھیم کے نمک عموماً آبدہ (Hydrated) اور دوسرے القلی آئین عموماً ناہیدہ (Anhydrous) کیوں ہوتے ہیں؟
- 10.23  $\text{LiF}$  پانی میں تقریباً غیر حل پذیر کیوں ہے جبکہ  $\text{LiCl}$  نہ صرف پانی میں بلکہ ایسی ٹون میں بھی حل پذیر ہے۔
- 10.24 حیاتیاتی سیالوں میں سوڈیم، پوٹاشیم، میگنیشیم اور کیلشیم کی اہمیت کو سمجھائیے۔
- 10.25 کیا ہوتا ہے جب
- سوڈیم دھات کو پانی میں ڈالتے ہیں۔
  - سوڈیم دھات کو کھلی ہوا میں گرم کرتے ہیں۔
  - سوڈیم پر آکسائیڈ پانی میں گھلتا ہے۔
- 10.26 مندرجہ ذیل مشاہدات پر تبصرہ کیجیے:
- آنی محلول میں قلوئی دھاتی آئینوں کی حرکت (Mobilities)  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
  - لیٹھیم واحد قلوئی دھات ہے جو براہ راست نائٹرائڈ بناتا ہے۔
  - $\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$  کے لیے  $E^\ominus$  تقریباً مستقل رہتا ہے (یہاں  $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca} = \text{M}$ )۔
- 10.27 بتلائیے کیا وجہ ہے کہ
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  کا محلول قلوئی ہوتا ہے۔
  - قلوئی دھاتوں کو ان کے گچھے ہوئے کلورائیڈوں کی برق پاشیدگی سے تیار کرتے ہیں۔
  - پوٹاشیم کے مقابلہ میں سوڈیم زیادہ کارآمد ہے۔
- 10.28 مندرجہ ذیل تعاملات کے لیے متوازن مساوات لکھیے۔
- $\text{Na}_2\text{O}_2$  اور پانی
  - $\text{KO}_2$  اور پانی
  - $\text{Na}_2\text{O}$  اور  $\text{CO}_2$

10.29 آپ کیسے سمجھائیں گے کہ

(i)  $\text{BeO}$  پانی میں غیر حل پذیر ہے لیکن  $\text{BeSO}_4$  پانی میں حل پذیر ہے۔

(ii)  $\text{BaO}$  پانی میں حل پذیر ہے اور  $\text{BaSO}_4$  غیر حل پذیر ہے۔

(iii) استھنال ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) میں  $\text{KI}$  کے مقابلہ  $\text{LiI}$  زیادہ حل پذیر ہے۔

10.30 ذیل میں کس قلعوی دھات کا سب سے کم نقطہ گدراخت ہے۔

Na (a) K (b) Rb (c) Cs (d)

10.31 ذیل میں کون سی قلعوی دھات آبیدہ نمک بناتی ہے؟

Li (a) Na (b) K (c) Cs (d)

10.32 حرارتی اعتبار سے سب سے زیادہ مستحکم قلعوی مٹی دھات کا کاربونیٹ ہے۔

MgCO<sub>3</sub> (a) CaCO<sub>3</sub> (b) SrCO<sub>3</sub> (c) BaCO<sub>3</sub> (d)