8

d और f-ब्लॉक तत्व
(d and f block elements)

8.1 d-ब्लॉक तत्व :

जिन तत्वों में अन्तिम इलेक्ट्रॉन d- कक्षक में भरा जाता हैं d-ब्लॉक तत्व कहलाते हैं। ये सभी धातु हैं और सारणी 8.1 में दर्शाये गये हैं। आवर्त सारणी में इनका स्थान s तथा p- ब्लॉक तत्वों के मध्य होता है। इन्हें संक्रमण तत्व भी कहते हैं। d-ब्लॉक तत्वों की चार श्रेणियां हैं : 3d-श्रेणी ($_{21}$Sc से $_{30}$Zn), 4d-श्रेणी ($_{39}$Y से $_{48}$Cd), 5d-श्रेणी ($_{57}$La से $_{80}$Hg), तथा 6d-श्रेणी ($_{89}$Ac से अधूरी)। चूंकि 3d-कक्षक में 4s कक्षक के बाद ही इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं, अतः संक्रमण तत्वों की प्रथम श्रेणी आवर्त सारणी के चतुर्थ आवर्त से प्रारम्भ होती है।

सारणी 8.1 : आवर्त सारणी में संक्रमण तत्वों का स्थान

d - ब्लॉक तत्व (s ब्लॉक | p ब्लॉक)

Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
V 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Te 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80
Ac** 21	Ku 104	Ha 105	Unh 106	Uns 107					

* लैन्थेनाइड (Lanthanides) → 58–71
** ऐक्टिनाइड (Actinides) → 90–103

"वे तत्त्व संक्रमण तत्त्व कहलाते हैं जिनके परमाणु अथवा आयन के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में d-कक्षक अपूर्ण हो।"

सामान्यतः सभी d-ब्लॉक के तत्व संक्रमण तत्त्व हैं लेकिन Zn, Cd तथा Hg को संक्रमण तत्व नहीं माना जाता क्योंकि इनके किसी परमाणु अथवा आयन में d-कक्षक अपूर्ण नहीं हैं।

8.1.1 संक्रमण तत्त्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration of Transition Elements)

इन तत्त्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (n-1) d^{1-10} ns^{1-2} होता है। प्रथम श्रेणी के d-ब्लॉक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 8.2 में दिये गये हैं।

सारणी 8.2

तत्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
स्कैन्डियम	Sc	21	[Ar] $3d^1 4s^2$
टाइटेनियम	Ti	22	[Ar] $3d^2 4s^2$
वेनेडियम	V	23	[Ar] $3d^3 4s^2$
क्रोमियम	Cr	24	[Ar] $3d^5 4s^1$
मैंगनीज	Mn	25	[Ar] $3d^5 4s^2$
आयरन	Fe	26	[Ar] $3d^6 4s^2$
कोबाल्ट	Co	27	[Ar] $3d^7 4s^2$
निकल	Ni	28	[Ar] $3d^8 4s^2$
कॉपर	Cu	29	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
जिंक	Zn	30	[Ar] $3d^{10} 4s^2$

क्रोमियम ($3d^5 4s^1$) तथा कॉपर ($3d^{10} 4s^1$) के अतिरिक्त अन्य सभी तत्त्वों के चतुर्थ कोश (4s कक्षक) में दो इलेक्ट्रान हैं, इस विषमता के कारण निम्न है–

(i) अर्द्ध–पूर्ण और पूर्ण भरे उपकोशों का स्थायित्व अन्य विन्यासों की अपेक्षा अधिक होता है।

(ii) 3d तथा 4s उपकोशों की ऊर्जा में अल्प अन्तर होता है।

8.1.2 संक्रमण तत्त्वों के अभिलक्षण :

संक्रमण तत्वों के कुछ प्रमुख गुण निम्न है :

(1) ये सभी तत्व धात्विक होते हैं जो ऊष्मा तथा विद्युत के सुचालक होते हैं।

(2) इन तत्वों में आवर्त सारणी के सामान्य तत्वों की भांति लम्बवत समानता नहीं होती है अपितु क्षैतिज समानता होती है। अतः संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुणों में समानता होती है।

(3) ये तत्त्व एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्थाएं दर्शाते हैं।

(4) ये उत्प्रेरकीय गुण प्रदर्शित करते हैं।

(5) ये संकुल (Complex Compound) यौगिक बनाते हैं।

(6) ये रंगीन यौगिक बनाते हैं।

(7) ये अनुचुम्बकीय गुण दर्शाते हैं।

(8) ये अन्तराकाशी (Interstitial) यौगिक बनाते हैं।

(9) ये कई प्रकार के मिश्र धातु बनाते हैं।

(10) लगभग सभी तत्त्व मजबूत, कठोर, उच्च गलनांक व क्वथनांक वाले धातु होते हैं।

8.1.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के गुणधर्म में सामान्य प्रवृतियाँ

1. परमाण्वीय तथा आयनिक त्रिज्या **(Atomic and Ionic radius) :** किसी परमाणु या आयन के बाह्यतम इलेक्ट्रॉन एवं नाभिक के मध्य की दूरी को परमाण्वीय या आयनिक त्रिज्या कहते हैं। धनायनों की त्रिज्या परमाणुओं से सदैव कम होती है।

प्रथम 3d श्रेणी में बांयें से दांये बढ़ने पर पहले आकार में कमी आती है फिर आकार लगभग समान होता है और अन्त में पुनः बढ़ता है। परमाणु क्रमांक में वृद्धि के साथ जहां एक ओर नाभिकीय आवेश में वृद्धि के कारण आकर्षण बढ़ता है वही दूसरी ओर इलेक्ट्रॉन के उपान्त्य कोश (penultimate shell) में जाने से उनका बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों के प्रति प्रतिकर्षण बढ़ जाता है जो परिरक्षण (Sheilding effect) प्रभाव कहलाता है जिससे परमाणु का आकार प्रभावित होता है।

2. आयनन ऊर्जा **(Ionisation Energy) :** गैसीय परमाणु के बाह्यतम कोश के एक इलेक्ट्रॉन को विलगित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को आयनन ऊर्जा या आयनन विभव कहते है। आयनन ऊर्जा परमाणु की त्रिज्या पर निर्भर करती है। संक्रमण तत्वों के आकार लगभग समान होते है तो उनके आयनन विभवों में भी विशेष अन्तर नहीं होता है और इनके मान 6 से 10 eV के बीच रहते है। इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं में समानता के कारण ये समान गुणधर्म प्रदर्शित करते है किन्तु आयनन विभव के मानो में थोड़ी वृद्धि से श्रेणी में क्रियाशीलता कम हो जाती है।

Cu तथा Sc के अतिरिक्त अन्य सभी तत्त्व +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं अतः द्वितीय आयनन विभव के मान अधिक महत्व रखते हैं। Cr तथा Cu के द्वितीय आयनन विभव के उच्च मानों का कारण क्रमशः उनमें अर्द्धपूर्ण ($3d^5$) तथा पूर्ण भरे ($3d^{10}$) d-कक्षक होते है।

3. धात्विक प्रकृति **(Metallic Nature) :** सभी संक्रमण तत्त्व धात्विक प्रकृति प्रदर्शित करते हैं तथा इनमें तीन प्रकार की क्रिस्टल सरंचनाएं पायी जाती है : काय केन्द्रित घनीय संरचना (BCC), फलक केन्द्रित घनीय संरचना (FCC) तथा षट्कोणीय निबिड़ संकुलित संरचना (HCP)। मैंगनीज के स्थायी d^5 विन्यास के कारण इसकी विशेष संकुलित क्रिस्टल व्यवस्था होती है। प्रभावी नाभिकीय आवेश की अधिकता तथा अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की उपलब्धता के कारण संक्रमण तत्त्व प्रबल धात्विक बंध बनाते हैं।

धात्विक चमक के साथ–साथ इनकी कठोरता, इनके उच्च गलनांक, उच्च क्वथनांक, परमाण्वीकरण की उच्च एन्थेल्पी, आघात वर्धनीयता, आदि गुण प्रबल धात्विक बंधों के कारण ही होते हैं। परमाणु में अयुग्मित इलेक्ट्रोनों की संख्या के बढ़ने के साथ–साथ धात्विक बन्ध की सामर्थ्य भी बढ़ती जाती है। स्कैण्डियम से क्रोमियम तक धात्विक कठोरता बढ़ती जाती है और अयुग्मित इलेक्ट्रोनों की संख्या में कमी से क्रोमियम से जिंक तक वापस घटती जाती है।

4. ऑक्सीकरण अवस्थाएँ **(Oxidation States) :** संक्रमण धातुओं के बाह्यतम कोश में एक अथवा दो ही इलेक्ट्रॉन होते हैं लेकिन वे अनेक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करती है। 3d संक्रमण तत्त्वों की सामान्य इलेक्ट्रॉनिक संरचना $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ होती हैं। (n-1)d तथा ns कक्षकों की ऊर्जा में अन्तर अल्प होता है, और एक से अधिक प्रकार की ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्राप्त हो जाती है। प्रथम श्रेणी के संक्रमण तत्वों की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं सारणी 8.3 में प्रदर्शित की गई हैं।

सारणी 8.3 : प्रथम श्रेणी के संक्रमण धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

तत्व	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
S-इलेक्ट्रॉन की संख्या	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉन की संख्या	1	2	3	5	5	4	3	2	0	0
ऑक्सीकरण अवस्थाए	+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +4 +5 +7	+2 +3	+2 +3	+2 +4	+1 +2	+2

प्रथम संक्रमण श्रेणी की धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा ऑक्सीकरण अवस्थाओं से निम्नलिखित जानकारी प्राप्त होती है।

(1) Sc तथा Zn में +3 तथा +2 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते है। स्थायी d^{10} विन्यास (आभासी अक्रिय गैस संरचना) के कारण जिंक +2 अवस्था प्रदर्शित करते है।

(2) सामान्यतः Cu तथा Cr को छोड़कर अन्य संक्रमण तत्वों में +1 अवस्था नहीं पायी जाती है, सभी तत्व ns^2 विन्यास के कारण +2 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं।

(3) संक्रमण तत्वों में विद्यमान अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर +3 से +7 तक ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं।

3d श्रेणी में परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ–साथ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन बढ़ते हैं, फलतः ऑक्सीकरण अवस्था उच्च होती जाती है। मध्य (Mn) में यह उच्चतम होती है। तत्पश्चात् आगे बढ़ने पर पुनः घटती है। Mn के बाद अधिकतम अयुग्मित d^5 इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होने तथा अधिक नाभिकीय आवेश के कारण संयोजनकर्ता इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन सरल नहीं होता है जिससे ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या कम होती है।

(4) संक्रमण तत्वों की उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं का स्थायित्व अधिक होता है। फ्लोरीन अथवा ऑक्सीजन युक्त धात्विक यौगिकों में ही उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था पायी जाती है। ऐसा इन परमाणुओं के छोटे आकार तथा अधिक विद्युत ऋणता के कारण होता है।

(5) संक्रमण धातु आयनिक तथा सह संयोजक दोनों प्रकार के बंध बनाते हैं। जब धातु कम ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तो वह आयनिक यौगिक ही बनाता है, लेकिन इनके ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने के साथ–साथ इनके बंधों में सह संयोजक गुणों में वृद्धि होती है।

(6) ऑक्सीकरण अवस्था के बढ़ने से इनके यौगिकों की अम्लता तथा क्रियाशीलता भी बढ़ जाती है। निम्न ऑक्सीकरण अवस्था के ऑक्साइड आयनिक तथा क्षारीय होते हैं। उदाहरणार्थः–

+2	+3	+4	+6	+7
TiO	V_2O_3		CrO_3	
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
क्षारीय	उभयधर्मी		अम्लीय	अम्लीय

(7) कुछ संक्रमण तत्त्व उनके यौगिकों में शून्य ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करते हैं। जैसे–$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Co(CO)_6$ इनमें Ni Fe, Co की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है।

5. उत्प्रेरकीय गुण **(Catalytic Properties) :** उत्प्रेरकीय गुण संक्रमण धातुओं का अत्यन्त महत्वपूर्ण गुण है। सामान्यतया उत्प्रेरक के रूप में जिन धातुओं, मिश्र धातुओं अथवा यौगिकों का प्रयोग किया जाता है वो संक्रमण धातु ही होते हैं। संक्रमण धातुओं में आंशिक भरे (n-1) d कक्षक उत्प्रेरक सक्रियता के लिए उत्तरदायी होते हैं। क्रियाकारी पदार्थ के अणुओं के साथ संक्रमण तत्त्व अपने रिक्त कक्षकों का उपयोग करके मध्यवर्ती अस्थायी यौगिक बनाते हैं जो टूट कर उत्पाद देता है तथा उत्प्रेरक पुनः प्राप्त हो जाता है।

उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया ऐसे मार्ग से सम्पन्न होती हैं जिसमें संक्रमण ऊर्जा का मान कम होता है। अतः अभिक्रिया अधिक अनुकूल तथा शीघ्र सम्पन्न हो जाती है।

कुछ उदाहरण ऐसे भी हैं जिनमें उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिये उपर्युक्त सतह उपलब्ध कराते हैं। जिन अभिकर्मकों के मध्य क्रिया होनी होती है उत्प्रेरक उन्हें अपनी सतह पर अधिशोषित कर लेते हैं।

उत्प्रेरक के रूप में कार्य करने वाले संक्रमण धातु और उनके यौगिकों के कुछ उदाहरण निम्न हैं।

(i) वनस्पति घी का निर्माण :

$$\underset{\text{वनस्पति तेल (असंतृप्त)}}{R-CH=CH-COOR+H_2} \xrightarrow{Ni} \underset{\text{वनस्पति घी (संतृप्त)}}{R-CH_2-CH_2-COOR}$$

(ii) हेबर विधि द्वारा अमोनिया का संश्लेषण

$$N_2+3H_2 \xrightarrow[Mo]{Fe} 2NH_3$$

(iii) $$nCH_2=CH_2 \xrightarrow{TiCl_4} \underset{\text{पॉलीथीन बहुलक}}{(-CH_2-CH_2-)_n}$$

(iv) $$4NH_3+5O_2 \xrightarrow[800^oC]{Pt} 4NO+6H_2O$$
(HNO_3 निर्माण की ओस्टवाल्ड विधि का एक भाग)

6. रंग **(Colour)** – जिन आयनों में अक्रिय गैस अथवा आभासी अक्रिय गैस की इलेक्ट्रॉन संरचना होती है उनके विलयन प्रायः रंगहीन होते हैं। जबकि जिनमें अपूर्ण d-कक्षक होते हैं उनके विलयन सामान्यतः रंगीन होते हैं। संकमण तत्त्वों के आयनिक तथा सहसंयोजक यौगिकों में रंग दर्शाने की प्रवृत्ति होती है। इनमें आंशिक भरे d-कक्षकों के अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों का d-उपकोश में $t_{2g} \rightarrow e_g$ संक्रमण दृश्य प्रकाश क्षेत्र की ऊर्जा के अवशोषण के कारण संभव हो जाता है।

7. चुम्बकीय गुण **(Magnetic Properties)-** पदार्थों में चुम्बकीय गुण मुख्यतः अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण ही होता है। चुम्बकीय आंकड़ों से संक्रमण तत्त्वों के यौगिकों की संरचना के निर्धारण में बहुत मदद मिलती है। अतः चुम्बकत्व के मूल गुणों की आवश्यक जानकारी यहां दी जा रही है।

पदार्थ में चुम्बकीय गुणों की उत्पत्ति का मूल कारण इलेक्ट्रॉन की दो प्रकार की गति है :

(i) कक्षीय गति **(Orbital Motion)** (ii) चक्रणगति (Spin Motion) पदार्थ का कुल चुम्बकीय आघूर्ण (μ) इन दोनों का योग होता है :

$$\mu = \mu^L + \mu^S \text{ B.M.}$$

जहाँ μ^L कक्षकीय चुम्बकीय आघूर्ण तथा μ^S चक्रण चुम्बकीय आघूर्ण है। अतः इलेक्ट्रॉन स्वयं एक अति छोटे चुम्बक का कार्य करता है। चुम्बकीय आघूर्ण को बोर मैंग्नेटॉन (B.M.) में व्यक्त किया जाता है।

$$1\text{B.M.} = \frac{eh}{4\pi mc}$$

संक्रमण तत्त्वों में (n-1)d कोश के इलेक्ट्रॉन सतह पर ही होते हैं अतः बाहरी वातावरण से बहुत अधिक प्रभावित होत है। इस कारण इन इलेक्ट्रॉनों की कक्षीय गति बहुत सीमित हो जाती है तथा μ^L का मान नगण्य हो जाता है। ऐसी स्थिति में $\mu \simeq \mu^S$ माना जा सकता है।

अतः उपसहसंयोजक यौगिकों के लिये चुम्बकीय आघूर्ण के मान निम्नलिखित सूत्र द्वारा परिकलित किये जाते हैं

$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ जहाँ n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।

पदार्थों में कई प्रकार के चुम्बकीय गुण पाये जाते हैं इनमें निम्न तीन मुख्य है–

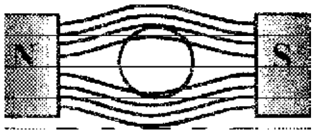
(i) प्रति चुम्बकत्व

(ii) अनुचुम्बकत्व

(iii) लौह चुम्बकत्व

(i) प्रति चुम्बकत्व **(Diamagnetism) :** जिन परमाणुओं अथवा आयनों में इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं। उनमें इलेक्ट्रॉनों का प्रभाव परस्पर नष्ट हो जाता है उनका कुल चुम्बकीय आघूर्ण शून्य हो जाता है।

ऐसे पदार्थों को प्रतिचुम्बकीय कहते हैं। अतः इनमें चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में किसी प्रकार का चुम्बकीय व्यवहार नहीं होगा। इन पदार्थों को जब चुम्बकीय क्षेत्र में रख जाता है तब भी कुल चक्रण आघूर्ण तो शून्य ही होता है लेकिन कक्षीय आघूर्ण, लगाये गये क्षेत्र की विपरीत दिशा में प्रेरित हो जाता है। अतः ये पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र से प्रतिकर्षित होते हैं (चित्र 8.1)। प्रतिचुम्बकत्व ताप पर निर्भर नहीं करता है तथा लगभग सभी पदार्थों द्वारा यह गुण प्रदर्शित किया जाता है। अनुचुम्बकत्व की तुलना में अत्यधिक कमजोर होने के कारण इसे उन पदार्थों में अनुभव करना संभव नहीं होता जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं।



चित्र 8.1 : चुम्बकीय क्षेत्र में प्रतिचुम्बकीय पदार्थ का व्यवहार

(ii) अनुचुम्बकत्व **(Paramagnetism) :** जिन परमाणुओं अथवा आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं तो उनमें इलेक्ट्रॉन के प्रभाव परस्पर नष्ट नहीं होते। ऐसे पदार्थ अनुचुम्बकीय गुण का प्रदर्शन करते हैं। किसी परमाणु अथवा आयन अथवा अणु के प्रत्येक इलेक्ट्रॉन को एक सूक्ष्म चुम्बक माना जा सकता है और उसकी चक्रण (Spin) तथा कक्षीय गति से दुर्बल विद्युत तथा चुम्बकीय क्षेत्र बनते है।

चित्र 8.2 : अनुचुम्बकीय पदार्थों का बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र में व्यवहार

इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं तो एक इलेक्ट्रॉनिक क्षेत्र दूसरे के विपरीत तथा बराबर होता है। अतः एक दूसरे को उदासीन कर देते हैं और परिणामी चुम्बकीय क्षेत्र शून्य हो जाता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से छोटा किन्तु महत्वपूर्ण परिणामी क्षेत्र बनता है। किसी परमाणु अथवा आयन में अनुचुम्बकीय गुण की परिभाषा उसमें उपस्थित अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के योगदान पर निर्भर हैं।

अनुचुम्बकत्व प्रदर्शित करने वाले पदार्थों को जब चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो ये पदार्थ चुम्बकीय क्षेत्र की ओर तीव्रता से आकर्षित होते हैं। अगर क्षेत्र विषमांग हो तो ये पदार्थ क्षेत्र के ऐसे भाग में पहुँच जाते हैं जहाँ पर क्षेत्र की तीव्रता अधिकतम होती है ताकि पदार्थ में से होकर अधिकतम रेखाएं गुजर सके (चित्र 8.2)। अनुचुम्बकत्व ताप के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

(iii) लौहचुम्बकत्व **(Ferromagnetism) :** इसे उच्चतम कोटि का अनुचुम्बकत्व माना जा सकता है। यह गुण Fe, Co, Ni, Fe_3O_4 और Mn के मिश्र धातुओं में पाया जाता है। इन पदार्थों में अनेकों छोटे–छोटे आणविक चुम्बक होते हैं। प्रबल चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में ये आणविक चुम्बक एक ही दिशा में इस प्रकार व्यवस्थित हो जाते हैं कि उनका चुम्बकीय प्रभाव बढ़ जाता है तथा इसके बाद क्षेत्र हटा लेने पर भी ये स्थायी चुम्बक का कार्य करते हैं। ताप बढ़ाने से, घटाने से, चोट देने पर आणविक चुम्बकों की व्यवस्था बिगड़ जाती है जिससे इनका चुम्बकीय गुण नष्ट हो जाता है।

8. अन्तराकाशी यौगिक **(Interstitial Compounds)**: संक्रमण धातुओं में परमाणुओं के निबिड़ संकुलित होने के बावजूद छोटे–छोटे रिक्त स्थान बचे रह जाते है जिन्हें अन्तराकाश (Interstice) कहते है। इन अन्तराकाशों में छोटे आकार के अधातु परमाणु जैसे–H, B, C, N आदि जब जकड़ जाते है तो उनसे बने यौगिकों को अन्तराकाशी यौगिक कहते हैं। इन यौगिकों का संगठन अधातु तथा धातु परमाणु की त्रिज्या के अनुपात पर निर्भर करता है। इन यौगिकों में उच्च विद्युत चालकता होती है तथा ये कठोर, उच्च गलनांक तथा उच्च गलनांक वाले निष्क्रिय यौगिक होते हैं।

9. मिश्र धातु निर्माण **(Alloy formation)** : संक्रमण धातुओं के परमाण्वीय आकारों में अधिक परिवर्तन नहीं होने के कारण वे लगभग समान आकार के क्रिस्टल जालक में एक दूसरे को प्रतिस्थापित कर सकते हैं और इस प्रकार ठोस विलयन अथवा मिश्रधातु बनाते हैं। ये मिश्रधातु कठोर, मजबूत तथा उच्च गलनांक वाले होते हैं। लोहे में क्रोमियम, वेनेडियम, मैंगनीज, मॉलिब्डेनम, टंगस्टन आदि धातुओं को मिलाने से स्टील तथा स्टेनलेस स्टील आदि मिश्रधातु बनते हैं।

8.2 f-ब्लॉक तत्व (f-Block elements) :

तत्व जिनमें अन्तिम इलेक्ट्रॉन (n-2) f कक्षक में प्रवेश करते है; f-ब्लॉक तत्व कहलाते हैं। इन तत्वों के बाह्य तीन कक्षक (n-2), (n-1) तथा n जिनमें s, d तथा f कक्षक शामिल है, अपूर्ण होते हैं। प्रारम्भ से इस श्रेणी के तत्व अपेक्षाकृत दुर्लभ खनिजों से मूलतः मृदाओं (ऑक्साइडों) के रूप में प्राप्त किये गये थे अतः इन तत्वों को दुर्लभ मृदा तत्व (rare earth elements) कहा गया। f–ब्लॉक तत्वों को निम्न सामान्य सूत्र द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :

$$(n-2)f^{1-14}\,(n-1)d^{0-1}ns^2$$

इन तत्वों को निम्न कारणों से अन्तः संक्रमण तत्व (inner-transition element) के नाम से जाना जाता है–

(i) कर्नेल (kernal) में (n-2)f कक्षक तुलनात्मक रूप से काफी अन्दर स्थित रहता है।

(ii) (n-2)f कक्षक संक्रमण तत्व कक्षक (d कक्षक) से भी पहले वाला कक्षक होता है।

इन तत्वों की दो श्रेणियां होती है जिनमें क्रमशः 4f तथा 5f कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। 4f-ब्लाक के तत्व चूंकि लैन्थेनम के बाद आते हैं अतः इन्हें लैन्थेनाइड(Lanthanides) या लैन्थेनॉन भी कहते हैं। 5f-ब्लॉक के तत्व ऐक्टिनियम के बाद आते है, अतः इन्हें ऐक्टिनाइड (Actinide) या ऐक्टिनॉन भी कहते हैं। चूंकि f कक्षक में कुल 14 इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते है अतः इन श्रेणियों में प्रत्येक में 14 तत्व पाये जाते हैं। प्रत्येक श्रेणी के सभी 14 तत्वों के गुणों से आपस में काफी समानता होती है।

8.2.1 लैन्थेनाइड्स **(Lanthanides) :** f ब्लॉक के वे तत्व जिनमें बाहर से आने वाला इलेक्ट्रॉन 4f उपकोश में प्रवेश करता है, लैन्थेनाइड कहलाते हैं। इस श्रेणी में सीरियम (58) से लेकर ल्यूटेशियम (71) तक 14 तत्वों का समूह होता है जिसमे 4f उपकोश में क्रमशः 1 से 14 तक इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इन समस्त तत्वों की इस श्रेणी को 'प्रथम अन्तः संक्रमण श्रेणी (First inner transition series) भी कहते है। ये आवर्त सारणी के छठे आवर्त तथा तीसरे वर्ग समूह के अन्तर्गत आते हैं, जिन्हें आवर्त सारणी में पृथक से स्थान दिया गया है। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ होता है। समस्त लैन्थेनाइड तत्वों को सामूहिक रूप से 'Ln' प्रतीक द्वारा दर्शाया जाता है।

चूंकि समस्त 14 लैन्थेनाइड तत्व कई गुणों में समानता दर्शाते हैं अतः सभी को एक ही वर्ग में रखा जाता है। ये सभी तत्व इट्रियम (Y = 39) से भी निम्न समानता दर्शाते हैं–

(i) समान आयनिक त्रिज्या तथा

(ii) एक साथ खनिजों में पाया जाना

8.2.2 लैन्थेनाइडों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास :

लैन्थेनाइड तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 8.4में दर्शाया गया है। जिसके अनुसार –

सारणी 8.4

तत्व संकेत		परमाणु क्रमांक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	ऑक्सीकरण अवस्थाएँ
La	लैन्थेनम	57	[Xe] $4f^05d^16s^2$	+3
Ce	सीरियम	58	[Xe] $4f^15d^16s^2$	+3, +4
Pr	प्रेजियो डिमियम	59	[Xe] $4f^35d^06s^2$	+3, +4
Nd	नियोडिमियम	60	[Xe] $4f^45d^06s^2$	+3, +4
Pm	प्रोमिथियम	61	[Xe] $4f^55d^06s^2$	+3
Sm	समेरियम	62	[Xe] $4f^65d^06s^2$	+2, +3
Eu	यूरोपियम	63	[Xe] $4f^75d^06s^2$	+2, +3
Gd	गैडोलिनियम	64	[Xe] $4f^75d^16s^2$	+3
Tb	टर्बियम	65	[Xe] $4f^95d^06s^2$	+3, (+4)
Dy	डिस्प्रोसियम	66	[Xe] $4f^{10}5d^06s^2$	+3, +4
Ho	होल्मियम	67	[Xe] $4f^{11}5d^06s^2$	+3
Er	अरबियम	68	[Xe] $4f^{12}5d^06s^2$	+3
Tm	थूलियम	69	[Xe] $4f^{13}5d^06s^2$	+2, +3
Yb	इटर्बियम	70	[Xe] $4f^{14}5d^06s^2$	+2, +3
Lu	ल्युटेशियम	71	[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	+3

(i) लैन्थेनाइड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में f कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इनका सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[Xe]4f^{0-14}, 5d^{0-1}, 6s^2$ होता है, अर्थात् इन तत्वों का संयोजी कोश विन्यास $4f^{0-14}, 5d^{0-1}, 6s^2$ होता है।

(ii) लैन्थेनम (La) का संयोजी कोशविन्यास $4f^0, 5d^1, 6s^2$ इंगित करता है कि आने वाले तत्वों में इलेक्ट्रॉन5d कक्षक में प्रवेश लेंगे लेकिन इलेक्ट्रॉन प्रवेश के साथ ही 4f कक्षक की ऊर्जा 5d कक्षक से कम हो जाती है। गैडोलिनियम (Gd) तथा ल्युटेशियम (Lu) के अलावा शेष सभी तत्वों में इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक में प्रवेश करता है, ऐसा अर्धपूर्ण तथा पूर्ण भरे कक्षकों के स्थायित्व के कारण होता है।

(iii) इन तत्वों में उपलब्ध कुल छः कोशों में से प्रथम तीन कोश पूर्ण भरे रहते हैं जबकि अन्तिम तीन कोश आंशिक रूप से भरे रहते हैं। लैन्थेनाइड में चौथे कोश (n–2) में इलेक्ट्रॉन 18 से बढ़कर 32 हो जाते हैं।

ऑक्सीकरण अवस्थाएँ (Oxidation State) : सभी लैन्थेनाइड तत्व+3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते है। इस अवस्था को प्रदर्शित करने के लिये वे दो इलेक्ट्रॉन $6s^2$ कक्षक के तथा तीसरा इलेक्ट्रॉन 4f या 5d कक्षक से त्याग करते है। यह तीसरा इलेक्ट्रॉन La, Gd तथा Lu में अन्तः कक्ष के 5d से सम्बन्धित होता है जबकि शेष लैन्थेनाइड तत्वों में यह इलेक्ट्रॉन 4f कक्षक का होता है। नाभिक के समीप प्रबल नाभिकीय आकर्षण के कारण अन्तः कक्षक में से एक से अधिक इलेक्ट्रॉन निकलना कठिन होता है।

कुछ लैन्थेनाइड +3 सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाए भी दर्शाते है। जो सामान्यतः कम स्थायी होते है तथा इन्हें असंगत ऑक्सीकरण अवस्थाएं कहते है। ये असंगत ऑक्सीकरण अवस्थाएं रिक्त, अर्धपूर्ण तथा पूर्ण भरे 4f उपकोष के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण प्राप्त होती है।

उदाहरणार्थ– (i) Ce(58) तथा Tb(65) Ce^{4+} तथा Tb^{4+} आयन बनाते है। जिनमें क्रमशः $4f^0$ तथा $4f^7$ विन्यास होता है।

(ii) Eu (63) तथा Yb (70) Eu^{2+} तथा Yb^{2+} आयन देते है तथा असंगत '+2' ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाते हैं तथा ये स्थाई विन्यास $4f^7$ तथा $4f^{14}$ प्राप्त कर लेते है।

8.2.3 रासायनिक अभिक्रियाशीलता (Chemical reactivity)

लैन्थेनाइड तत्वों (Ln) में प्रथम तीन आयनन ऊर्जाओं के मान का योग काफी कम होता है, अतः ये तत्व आयनिक होते है तथा '+3' अवस्था ही इनकी अत्यन्त स्थायी ऑक्सीकरण अवस्था होती है। इनका रसायन भी Ln^{3+} आयनों पर ही आधारित है।

(i) अपचायक गुण (Reducing property)- लैन्थेनाइड तत्व तीव्र गति से अपने तीन इलेक्ट्रॉन त्यागकर ऑक्सीकृत हो जाते है तथा प्रबल अपचायक के समान व्यवहार करते है।

$$Ln \rightarrow Ln^{3+} + 3e^-$$

(ii) विद्युत धनी प्रकृति (lctropositivie charactr)- इनकी तत्काल इलेक्ट्रॉन त्यागने की प्रवृत्ति इनके प्रबल विद्युत धनी होने अर्थात् धात्विक प्रकृति को दर्शाती है।

(iii) जल से अभिक्रिया– ये तत्व जल से क्रिया कर हाइड्रोजन गैस मुक्त करते है। ठण्डे जल से क्रिया धीमी गति से होती है। जबकि गर्म जल से क्रिया तीव्र गति से होती है।

$$2Ln + H_2O \rightarrow 2Ln(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

हाइड्रॉक्साइडों की क्षारकता Ce से Lu तक घटती है।

(iv) ऑक्सीजन से– ये तत्व वायुमण्डलीय ऑक्सीजन से क्रिया कर ऑक्साइड बनाते है।

$$2Ln + 3O_2 \rightarrow 2Ln_2O_3$$

(v) हाइड्रोजन से– 300-400° C तक गर्म करने पर ये हाइड्रोजन के साथ क्रिया करते है और अररससमीकरणमितीय प्रकार के LnH_2 तथा LnH_3 हाइड्राइड बनाते है।

(vi) हैलोजन से– लैन्थेनाइड हैलोजन के साथ क्रिया कर ट्राईहैलाइड बनाते है।

$$2Ln + 3X_2 \rightarrow 2LnX_3$$

(vii) अधातुओं से– ये उच्च ताप पर कार्बन, नाइट्रोजन, सल्फर आदि के साथ द्विअंगी यौगिक बनाते है।

$$2Ln + N_2 \xrightarrow{1000^\circ C} 2LnN$$

$$2Ln + 3S \longrightarrow Ln_2S_3$$

$$Ln + 2C \xrightarrow{2500^\circ C} LnC_2 \text{(अररससमीकरणमितीय)}$$

8.2.4 लैन्थेनॉइड संकुचन (Lanthanide contraction)-

लेन्थेनाइड श्रृंखला में बांये से दायें जाने पर परमाण्वीय एवं आयनिक त्रिज्याएँ दोनों ही घटती है। त्रिज्या को प्रभावित करने वाले दो मुख्य कारक निम्न है–

(i) नाभिकीय आवेश (Nuclear charge)- परमाणु क्रमांक बढ़ने से इलेक्ट्रॉनों पर नाभिकीय आकर्षण बढ़ता है जिससे इलेक्ट्रॉ अन्दर की ओर खीचते है, फलस्वरूप आकार (त्रिज्या) में कमी आती है।

(ii) परिरक्षण प्रभाव (Shielding effect)- परमाणु क्रमांक बढने से आने वाला इलेक्ट्रॉन यदि अन्दर के कक्षकों में जाता है तो बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉनों को प्रतिकर्षित करता है तथा नाभिकीय आकर्षण से उनकों परिरक्षित करता है। फलस्वरूप उनका आकार बढ़ जाता है।

लेन्थेनाइड तत्वों में परमाणु क्रमांक बढ़ने से आने वाले अतरिक्त इलेक्ट्रॉन (n-2)f कक्षकों में जाते है जिससे परिधि के इलेक्ट्रॉनों पर परिरक्षण प्रभाव कम होता है। अतः लैन्थेनाइडों में परामाणु क्रमांक बढ़ने के साथ नाभिकीय आकर्षण को तो बढ़ता जाता है लेकिन उसे संतुलन करने वाला परिरक्षण प्रभाव उतना नहीं बढ़ता जिससे उनके आकार में क्रमिक कमी आती है और उनके परमाणु संकुचित होते जाते हैं।

लैन्थेनाइडों के आकार में इस प्रकार से हुई क्रमिक कमी को ही हम लैन्थेनाइड संकुचन कहते है।

लैन्थेनाइड संकुचन के प्रभाव

(i) द्वितीय (4d-) एवं तृतीय (5d-) संक्रमण श्रेणी के तत्वों में एक वर्ग में परमाण्वीय आकार में समानता– 4d- एवं 5d- संक्रमण श्रेणी के तत्वों के आकार एक वर्ग में लगभग समान है। वर्ग–3 के तत्वों Sc से Y एवं Y से La तक आकार में सामान्य वृद्धि होती है। परन्तु इसके पश्चात् 4d- से 5d श्रेणी में एक वर्ग में आकार लगभग समान होते है क्योंकि इनके मध्य लैंथेनाइड आ जाते है और लैंथेनाइड संकुचन के कारण आकार में कमी होती है। कोश की संख्या बढ़ने से जो आकार बढ़ना चाहिए था वह लैंथेनाइड संकुचन के कारण आकार में कमी से प्रति संतुलित हो जाता है।

(ii) लैन्थेनाइडों का पृथक्करण (Separation of Lanthanids)- चूंकि लैंथेनाइडों आयनों की आयनिक त्रिज्या में बहुत कम कमी होती है इसलिए इनके रासायनिक गुणों में बहुत अधिक समानता होती है और इस कारण से इन तत्वों को पृथक करना कठिन हो जाता है। लैथेनाइड संकुचन के कारण इनके आकार में थोडी सी कमी होने से इनकी विलेयता, संकुल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति में भिन्नता आ जाती है है। इन गुणों में भिन्नता का उपयोग इनका आयन विनिमय विधि द्वारा पृथक्करण में करते है।

(iii) लैंथेनाइड हाइड्रॉक्साइडों की क्षारीय प्रकृति– लैन्थेनाइड संकुचन के कारण Ce^{+4} से Lu^{3+} तक आयनिक त्रिज्या में थोड़ी सी कमी होती है। इसलिए हाइड्रॉक्साइडों की सहसंयोजकीय प्रकृति कम होती है। अतः $Ce(OH)_4$ अधिकतम और $Lu(OH)_3$ न्यूनतम क्षारीय है।

8.2.5 लैन्थेनाइड तत्वों के उपयोग (Uses of lanthanide elements)-

बहुत से लैन्थेनाइड तत्वों को जिसमें विशेष रूप से सीरियम तथा उनसे बने यौगिकों के कई औद्योगिक उपयोग है। कुछ निम्न उपयोग इस प्रकार है–

(i) लैन्थेनाइड तत्वों से निर्मित मिश्रधातुओं को जिन्हें "मिशधातु" भी कहा जाता है। इसमें सीरियम Ce=40%, लैंथेनम (La) एवं नियोडिमियम (Nd) = 44% आयरन (5%) एवं सूक्ष्म मात्रा में सल्फर, कार्बन, सिलिकन, कैल्शियम एवं ऐलुमिनियम होते है। इसका उपयोग सिगरेट एवं गैस लाइटर, लाइट फैंकने वाले टैंकों तथा गोली एवं गोले बनाने में होता है।

(ii) 3% मिश धातु एवं Mg का मिश्रधातु जैट इंजिन के कल पुर्जे बनाने में काम आता है।

(iii) सीरियम सल्फेट को आयतनी अनुमापन में ऑक्सीकारक के रूप में प्रयुक्त करते हैं।

(iv) सीरियम लवण उत्प्रेरक के रूप में तथा सूती कपड़ों की रंगाई में प्रयुक्त होते है।

(vi) नियोडिमियम एवं प्रोजियोडिमियम के ऑक्साइड धूप के चश्मों के लिए रंगीन लैंस बनाने में काम आते है।

(vii) इनके यौगिकों की अनुचुम्बकीय तथा लौह चुम्बकीय प्रकृति के कारण इन यौगिकों का उपयोग चुम्बक तथा इलेक्ट्रॉनिक यंत्र बनाने में होता है।

8.2.6 ऐक्टिनाइड (Actinides)

तत्वों की वह श्रेणी जिसमें 5f कक्षक भरे जाते हैं; ऐक्टिनाइड श्रेणी कहलाती है। समस्त चौदह तत्व जो ऐक्टिनियम (Ac -89) के बाद आते हैं तथा जो Ac से कई गुणों में समानता दर्शाते हैं तथा जिनमें 5f कक्षक भरा जाता हो, ऐक्टिनाइड अथवा ऐक्टिनॉन कहलाते हैं। थोरियम (Th -90) से लॉरेन्शियम (Lr-103) तक इन 14 तत्वों के समूह को निम्न कारणों से लैन्थेनाइड श्रेणी से ठीक नीचे स्थान दिया गया।

(i) आपस में अत्यधिक समान गुण दर्शाना

(ii) लैन्थेनाइड के समान विन्यास तथा गुणों के कारण

(iii) मुख्य आवर्त सारणी में स्थान की कमी।

लैन्थेनाइड तत्वों की तरह इनमें भी इलेक्ट्रॉन (n-2)f कक्षकों में भरे जाते हैं। अर्थात् इन तत्वों में भी तीन कोश अपूर्ण रहते हैं, अतः इन्हें भी 'अन्तः सक्रमण तत्व' ही कहा जाता है। इस तरह ये 14 तत्व द्वितीय अन्तः संक्रमण श्रेणी का निर्माण करते हैं।

यूरेनिमय (92) के बाद आने वाली सभी तत्व कृत्रिम तथा अस्थायी होते हैं। ये प्रकृति में नहीं पाये जाते हैं। इन्हें परायूरेनियम तत्व (Transuranic-element) या अतिभारी तत्व (super heavy elements) भी कहा जाता है।

समस्त ऐक्टिनाइड तत्व 'रेडियो सक्रिय' पाये गये। स्थायित्व परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ कम होता है।

ऐक्टिनाइडों को सामूहिक रूप से 'An' प्रतीक से प्रदर्शित किया जाता है।

इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)-

ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में 5f कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरे जाते हैं। इनका सामान्य विन्यास [Rn], $5f^{0-14}$, $6d^{0-2}$, $7S^2$ होता है लैन्थेनाइडों की भांति इनमें भी 5f तथा 6d कक्षकों के मध्य बहुत अल्प ऊर्जा अन्तर होने के कारण 6d इलेक्ट्रॉन 5f तथा 6d कक्षकों में स्थायित्व के आधार पर संक्रमित होता रहता है। अतः इन तत्वों के दो इलेक्ट्रॉनिक विन्यास भी सम्भव होते हैं। ऐक्टिनियम Ac (89) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न होता है

$$1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4P^6 4d^{10} 4f^{14}, 5s2\ 5p6\ 5d^{10}\ 5f^0, 6s^2 6p^6 6d^1, 7s^2$$

या [Rn], $5f^0$, $6d^1$, $7s^2$

ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नीचे सारणी 8.15 में दिये गये है।

सारणी 8.5 : ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणु	तत्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
89	ऐक्टिनियम	*Ac*	[*Rn*] $5f^0, 6d^1, 7s^2$
90	थोरियम	*Th*	[*Rn*] $5f^0, 6d^2, 7s^2$
91	प्रोटेक्टिनियम	*Pa*	[*Rn*] $5f^2, 6d^1, 7s^2$
92	यूरेनियम	*U*	[*Rn*] $5f^3, 6d^1, 7s^2$
93	नेप्ट्यूनियम	*Np*	[*Rn*] $5f^4, 6d^1, 7s^2$
94	प्लूटोनियम	*Pu*	[*Rn*] $5f^6, 6d^0, 7s^2$
95	अमेरिशियम	*Am*	[*Rn*] $5f^7, 6d^0, 7s^2$
96	क्यूरियम	*Cm*	[*Rn*] $5f^7, 6d^1, 7s^2$
97	बर्केलियम	*Bk*	[*Rn*] $5f^9, 6d^0, 7s^2$
98	केलिफोर्नियम	C_f	[*Rn*] $5f^{10}, 6d^0, 7s^2$
99	आइन्स्टीनियम	*Es*	[*Rn*] $5f^{11}, 6d^0, 7s^2$
100	फर्मियम	*Fm*	[*Rn*] $5f^{12}, 6d^0, 7s^2$
101	मैण्डिलीवियम	*Md*	[*Rn*] $5f^{13}, 6d^0, 7s^2$
102	नोबीलियम	*No*	[*Rn*] $5f^{14}, 6d^0, 7s^2$
103	लॉरेन्शियम	*Lr*	[*Rn*] $5f^{14}, 6d^1, 7s^2$

8.2.7 लैन्थेनाइडों के साथ तुलना :

लैन्थेनाइड तथा ऐक्टिनाइड के मध्य अन्तर निम्नांकित है।

लैन्थेनाइड	ऐक्टिनाइड
1. +3 ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त कुछ लैन्थेनाइड +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करते है।	1. +3 ऑक्सीकरण अवस्था के अतिरिक्त कुछ ऐक्टिनाइड +2, +4, +5, +6 तथा +7 ऑक्सीकरण अवस्थाएं भी प्रदर्शित करते है।
2. प्रोमेथियम के अतिरिक्त कोई तत्व रेडियो सक्रिय नहीं है।	2. ये सभी तत्व रेडियो सक्रिय है।
3. ये ऑक्सो आयन नहीं बनाते है।	3. ये ऑक्सो आयन बनाते है। जैसे– UO^+, UO_2^+, PuO_2^+ आदि।
4. इनमें संकुल बनाने की प्रवृति काफी कम होती है। केवल आयनिक यौगिक बनाते है।	4. इनमें संकुल बनाने की प्रबल प्रवृत्ति होती है।
5. लैन्थेनाइड यौगिक कम क्षारीय होते हैं।	5. ऐक्टिनाइड यौगिक अधिक क्षारीय होते हैं।
6. अधिकतर त्रिधनात्मक आयन रंगहीन होते है।	6. अधिकतर त्रिधनात्मक तथा चतुधनात्मक आयन रंगीन होते है।

अभ्यासार्थ प्रश्न :

बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था (+7) किसके द्वारा प्रदर्शित की जाती है–

   (अ) Co (ब) Cr
   (स) Mn (द) V

2. Fe^{+2} में अयुग्मित $e^{(-)}$ की संख्या है–

   (अ) 4 (ब) 5
   (स) 3 (द) 6

3. निम्नलिखित में किस यौगिक में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है–

   (अ) $FeSO_4$ (ब) $[Fe(CO)_5]$
   (स) $K_4[Fe(CN)_6]$ (द) $FeCl_3$

4. निम्नलिखित में से किसका चुम्बकीय आघूर्ण अधिकतम होता है–

   (अ) V^{3+} (ब) Cr^{3+}
   (स) Fe^{+3} (द) Co^{3+}

5. लैन्थोनाइड श्रेणी में सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था है–

   (अ) +1 (ब) +4
   (स) +2 (द) +3

6. लैन्थेनाइड संकुचन किसमें वृद्धि के कारण होता है?
   (अ) प्रभावी नाभिकीय आवेश
   (ब) परमाणु संख्या
   (स) 4f कक्षक का आकार
   (द) उपर्युक्त में कोई नहीं
7. लेन्थेनाइड श्रेणी का एक सदस्य जो +4 ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है–
   (अ) Ce (ब) Lu
   (स) Eu (द) Pm
8. निम्न में से प्रतिचुम्बकीय है–
   (अ) Cu^{2+} (ब) Zn^{2+}
   (स) Cr^{2+} (द) Ti^{+2}
9. निम्नलिखित में से किसका प्रथम आयनन विभव अधिकतम है–
   (अ) Ti (ब) Mn
   (स) Fe (द) Ni
10. किस आयन में समस्त $e^{(-)}$ युग्मित अवस्था में है–
   (अ) Cr^{+2} (ब) Cu^{+2}
   (स) Cu^{+1} (द) Ni^{+2}

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :

11. Zn को संक्रमण तत्व नहीं माना गया है। कारण दीजिए।
12. Ti^{+4} आयन रंगहीन होता है। कारण दीजिए।
13. परायुरेनियम तत्व किसे कहते है?
14. कोई धातु अपनी उच्चतम ऑक्सीकरण अवस्था केवल ऑक्साइड अथवा फ्लोराइड में ही क्यों प्रदर्शित करती है?
15. MnO, Mn_2O_3 MnO_2 को अम्लीयता के घटते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
16. आंतरिक संक्रमण तत्वों का सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।
17. संक्रमण तत्व परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते है? कारण दीजिए।
18. Sc के समस्त यौगिक रंगहीन होते है। कारण लिखिए।
19. Gd (z=64) में अयुग्मित $e^{(-)}$ की संख्या लिखिए।
20. संक्रमण तत्व के एक यौगिक के चुम्बकीय आघूर्ण का मान 3.9BM है। तत्व में अयुग्मित $e^{(-)}$ की संख्या लिखिए।

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

21. लैन्थेनाइड संकुचन क्या है? इसे समझाइए।
22. मिश्र धातु क्या है? इनका एक उपयोग लिखिए।
23. Cu^{+2} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए। इसके चुम्बकीय आघूर्ण की गणना कीजिए।
24. संक्रमण धातुएँ सामान्यतः रंगीन यौगिक बनाती है। कारण दीजिए।
25. कारण दीजिए–
   (अ) संक्रमण तत्वों की 3d श्रेणी में Mn अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था दर्शाता है।
   (ब) Cr^{+2} तथा Mn^{+3} दोनों का d^4 विन्यास है परन्तु Cr^{+2} अपचायक और Mn^{+3} ऑक्सीकारक है।
26. निम्न को समझाइए।
   (अ) 5d संक्रमण तत्वों के आकार 4d संक्रमण तत्वों के आकार के लगभग वर्ग में समान है।
   (ब) संक्रमण तत्व उपसहसंयोजक यौगिक बनाते है।
27. लेन्थेनाइड एवं एक्टिनाइड श्रेणी में चार अंतर लिखिए।
28. Zr(57), Hf(72) की परमाणवीय त्रिज्याएं लगभग समान है। कारण दीजिए।
29. Au(79), Ag(47) के आयनन विभव लगभग समान होते है। कारण दीजिए।
30. $KMnO_4$ में Mn का चुम्बकीय आघूर्ण ज्ञात कीजिए।

❐❐❐

9

उपसहसंयोजक यौगिक

(Coordination Compounds)

9.1 योगात्मक यौगिक

जब दो या दो से अधिक सरल स्थायी यौगिको को आण्विक अनुपात में मिश्रित कर वाष्पित किया जाता है तो इसके फलस्वरूप नवीन स्टाईकियोमितीय पदार्थो के क्रिस्टल प्राप्त होते है।

इन यौगिको को योगात्मक यौगिक कहते है!

उदाहरण :–

(i) $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow$
$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (पोटाश एलम)

(ii) $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow$
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (मोहर लवण)

(iii) $KCl + MgCl_2 + 6H_2O \rightarrow$
$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (कार्नेलाइट)

(iv) $4KCN + Fe(CN)_2 \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$

(v) $CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$

(vi) $KCN + AgCN \rightarrow K[Ag(CN)_2]$

योगात्मक यौगिक दो प्रकार के होते है :–

(i) द्विक लवण (Double salt)– इन्हें जालक यौगिक भी कहते है। ये यौगिक ठोस अवस्था में स्थायी होते है परन्तु जल में या अन्य विलायक में इनका जालक टूट जाता है एवं ये अवयवी आयनों के गुण प्रदर्शित करते है। उदाहरणार्थ मोहर लवण का जलीय विलयन $Fe^{+2}, NH_4^+, SO_4^{2-}$ आयनो के परीक्षण देता है।

$$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O \text{ (जलीय)} \longrightarrow$$
$$Fe^{2+}(aq.) + 2SO_4^{2-}(aq.) + 2NH_4^+(aq.) + 6H_2O$$

(ii) संकुल यौगिक (Complex compounds)– इन्हें उपसहसंयोजक यौगिक भी कहते है। ये यौगिक ठोस एवं जलीय विलयन अवस्था दोनों में स्थायी होते है। इनमें उपस्थित अवयवी आयनों के गुण पृथक से प्रदर्शित नहीं होते है।

उदाहरणार्थ– KCN एवं $Fe(CN)_2$ से निर्मित $K_4[Fe(CN)_6]$ जलीय विलयन अवस्था में Fe^{+2} एवं CN^- आयनों के गुण नहीं देता है।

अतः वे यौगिक जिनमें केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन अन्य उदासीन अणुओं या आयनों के साथ उपसहसंयोजक बंध द्वारा बंधित हो, उपसहसंयोजक यौगिक कहलाते है।

9.2 उपसहसंयोजक यौगिकों से संबंधित प्रमुख शब्द एवं उनकी परिभाषाएँ

(1) केन्द्रीय आयन – धनायन या उदासीन धातु परमाणु जिससे दो या दो से अधिक उदासीन अणु या ऋणायन उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो केन्द्रीय आयन कहलाता है।

केन्द्रीय आयन इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही का व्यवहार करता है क्योंकि इसमें लगभग समान ऊर्जा वाले रिक्त कक्षक होते है।

(2) लिगैंड (Ligands)– ध्रुवीय अणु और ऋणायन जिन पर न्यूनतम एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो लिगैंड कहलाते है। लिगैंड में वह परमाणु जो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केन्द्रीय आयन को प्रदान कर उपसहसंयोजक बंध बनाता है दाता परमाणु कहलाता है।

उदाहरणार्थ–

$[Ag(NH_3)_2]^+$ अथवा

$[H_3N \rightarrow Ag^+ \leftarrow NH_3]$ में Ag^+ केन्द्रीय आयन है

$\ddot{N}H_3$ लिगैंड है

एवं N दाता परमाणु है।

9.3 लिगैंडो के प्रकार

एक अथवा अधिक दाता परमाणु की संख्या के आधार पर लिगैंड को निम्नलिखित प्रकार वर्गीकृत किया गया है :–

9.3.1 एक दंतुक या मोनोडेन्टेट लिगैंड– वे लिगैंड जिनमें केवल एक ही दाता परमाणु होता है तथा यही दाता परमाणु धातु आयन से परिबद्ध होता है। एक दंतुक लिगैंड कहलाते है।

कुल सामान्य एक दंतुक लिगैंड को सारणी 1 में दिया गया है :–

लिगैंड एक दंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$H_2\ddot{O}:$	एक्वा	O	O
$\ddot{N}H_3$	ऐम्मीन	N	O
CO	कार्बोनिल	O	O
$\ddot{P}H_3$	फास्फीन	P	O
$C_5H_5\ddot{N}$ या Py	पिरिडीन	N	O
$(C_6H_5)_3P$ या Ph_3P	ट्राईफेनिल फास्फीन	P	O
NO	नाइट्रोसिल	N	O
X^-	हैलो	X	–1
$O\overline{H}$	हाइड्रोक्सो	O	–1
$\overline{C}N$	सायनो	C	–1
$\overline{N}C$	आयसो सायनो	N	–1
NO_2^-	नाइट्रो	N	–1
$ON\overline{O}$	नाइट्राइटो	O	–1
H^-	हाइड्रिडो	H	–1
NH_2^-	एमीडो	N	–1
O_2^{2-}	परऑक्सो	O	–1
O^{-2}	ऑक्सो	O	–2
CO_3^{2-}	कार्बोनेटो	O	–2
SO_4^{2-}	सल्फेटो	O	–2
NH^{-2}	इमीडो	N	–2
S^{-2}	सल्फाइडो	S	–2
N^{-3}	एजीडो	N	–3
P^{-3}	फास्फीडो	P	–3

9.3.2 द्वि दंतुक या बाईडेन्टेट लिगैंड़– लिगैंड जिनमें दो दाता परमाणु हो।

लिगैंड द्वि दंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$CH_2-\ddot{N}H_2$ / $CH_2-\ddot{N}H_2$	एथिलीन डाई एमीन (en)	N	O
$O=C-O^-$ / $O=C-O$	आक्सेलेटो (ox)	O	–2
$CH_2(\ddot{N}H_2)-C(=O)-O^-$	ग्लाइसीनेटो (gly)	N एवं O	–1

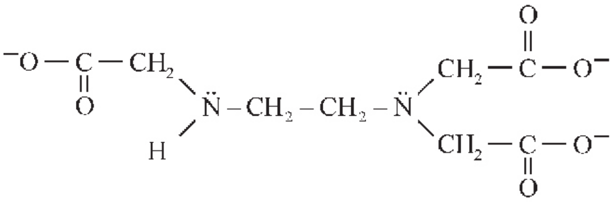
9.3.2 त्रिदंतुक लिगैंड़ – लिगैंड जिनमें तीन दाता परमाणु हो।

लिगैंड त्रिदंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$H_2C-\ddot{N}H-CH_2$ / H_2C CH_2 / $\ddot{N}H_2$ $\ddot{N}H_2$	डाई एथिलीन ट्राई एमीन	N	O
$^-O-C(=O)-H_2C-\ddot{N}H-CH_2-C(=O)-\bar{O}$	इमीनोडाई एसीटेटो	N एवं O	–2

9.3.4 चतुः दंतुक लिगैंड – लिगैंड जिनमें चार दाता परमाणु हो।

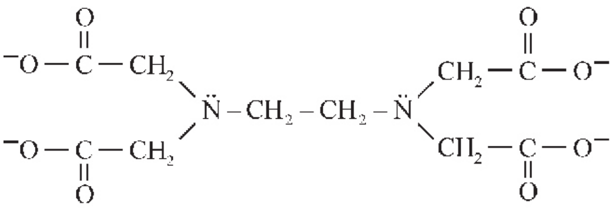
लिगैंड चतुःदंतुक	नाम	दाता परमाणु	आवेश
$\ddot{N}H_2-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$	ट्राई एथिलीन टेट्रा एमीन	N	O
$\ddot{N}(CH_2-C(=O)-O^-)_3$	नाइट्रिलो ट्राई एसीटेटो	N एवं O	–3

9.3.5 पंच दंतुक लिगैंड– लिगैंड जिनमें पाँच दाता परमाणु हो।



एथिलीन डाई एमीन ट्राई एसीटेटो (EDTA)$^{-3}$ N एवं O   –3

9.3.6 षट् दंतुक लिगैंड– लिगैंड जिनमें छः दाता परमाणु हो।

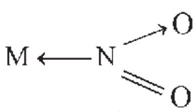


एथिलीन डाई एमीन टेट्रा एसीटेटो (EDTA)$^{-4}$ N एवं O   –4

9.4 उपसहसंयोजक यौगिकों से संबधित प्रमुख परिभाषिक शब्दः–

(i) उभयदंती लिगैंड – एक दंतुक लिगैंड जिनमें एक से अधिक दाता परमाणु केन्द्रीय आयन से उपसहसंयोजक बंधो द्वारा बंधित हो उभय दंतुक लिगैंड कहलाते है। यद्यपि एक समय में एक ही दाता परमाणु केन्द्रीय आयन से बंधित होता है।

उदाहरणार्थ :– NO_2 समूह केन्द्रीय आयन (M) से N या O दोनों से बंधित होता है।



नाइट्रो

$M \leftarrow O - N = O$

नाइट्राइटो

समान रूप से CN समूह C अथवा N से बंधित होता है।

$M \longleftarrow C \equiv N$ सायनो

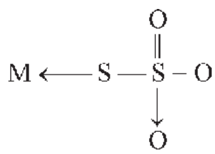
$M \longleftarrow N \equiv C$ आयसो सायनो

थायो सायनेटो समूह S अथवा N से बंधित होता है।

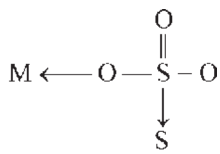
$M \longleftarrow S - C \equiv N$ थायो सायनेटो

$M \longleftarrow N = C = S$ आयसोथायो सायनेटो

थायो सल्फेटो समूह S अथवा O से बंधित होता है।



थायो सल्फेटो–S

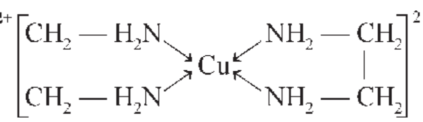


थायो सल्फेटो–O

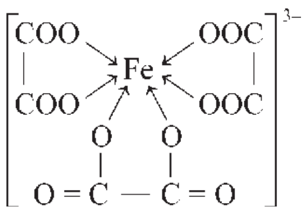
(ii) कीलेट लिगैंड – बहुदंतुक लिगैंड केन्द्रीय आयन से अपने दो या दो से अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग उपसहसंयोजक बंध के लिए करता है तो एक वलय संरचना प्राप्त होती है। इस वलय को कीलेट वलय और लिगैंड को कीलेट लिगैंड कहते है।

उदाहरणार्थ– एथिलीन डाइऐमीन (en), आक्सेलेटो (ox) आयन आदि।

(i) $[Cu(en)_2]^{2+}$



(ii) $[Fe(ox)_3]^{3-}$



(iii) उपसहसंयोजन संख्या – केन्द्रीय धातु आयन से लिगैंडो द्वारा बनाए गए उपसहसंयोजक बंध की कुल संख्या उपसहसंयोजन संख्या कहलाती है।

उदाहरणार्थ :– $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ में Cu की उपसहसंयोजन संख्या 4 है।

$[Ag(CN)_2]^-$ में Ag की उपसहसंयोजन संख्या 2 है।

इसी प्रकार एथिलीन डाई एमीन (en) तथा आक्सेलेटो (ox) द्विदंतुक लिगैंड है तो $[Fe(ox)_3]^{3-}$ एवं $[Co(en)_3]^{3+}$ में क्रमशः Fe एवं Co की समन्वयन संख्या 6, 6 है।

9.5 समन्वय मंडल एवं आयनिक मंडल

केन्द्रीय परमाणु/आयन से जुड़े लिगैंडो को एक साथ वर्गाकार कोष्ठक [ ] में लिखते है एवं इस वर्गाकार कोष्ठक को समन्वय मंडल कहते है। यौगिक का यह भाग एक एकीकृत इकाई होता है एवं अनआयनीकृत होता है।

उपसहसंयोजक यौगिक में वर्ग कोष्ठक के बाहर आयनीकृत होने वाला समूह आयनिक मंडल कहलाता है।

उदाहरण :–

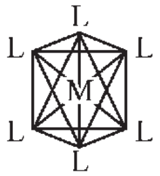
K_4 [$Fe(CN)_6$]   [$Fe(NH_3)_2$] Cl

आयानक मंडल   समन्वय मंडल   समन्वय मंडल   आयनिक मंडल

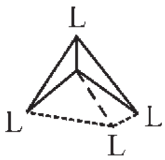
$$[Ag(NH_3)_2]Cl\ (aq.) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

9.6 समन्वय बहुफलक–

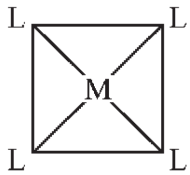
केन्द्रीय परमाणु/आयन से सीधे जुड़े लिगैंड समूहों की दिक्स्थान व्यवस्था को समन्वय बहुफलक कहते है। विभिन्न समन्वय बहुफलको की आकृतियाँ निम्न प्रकार से है –



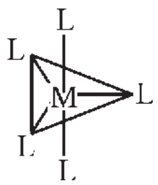
अष्टफलकीय बहुफलक



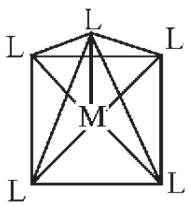
चतुष्फलकीय बहुफलक



वर्गाकार समतलीय बहुफलक



त्रिकोणीय द्विपिरेमिड बहुफलक



वर्गाकार पिरेमिड बहुफलक

9.7 होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल

ऐसे संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़े रहते है, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते है।

उदाहरण:–$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(en)_2]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ आदि।

ऐसे संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़े रहते है, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते है।

उदाहरण :– $[Cr(en)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$, $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]$ आदि।

9.8 केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

केन्द्रीय धातु परमाणु से अन्य सभी परमाणुओं, अणुओं एवं आयनों को पृथक कर लेने के पश्चात् शेष आवेश की संख्या धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या प्रदर्शित करती है। किसी संकुल यौगिक में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था निर्धारित करने के लिए निम्नलिखित नियम को ध्यान में रखना आवश्यक है–

(i) किसी भी उदासीन संकुल में अवयवी केन्द्रीय धातु परमाणु और उससे जुड़े लिगैंड़ के आवेशों का योग शून्य होता है।

(ii) संकुल आयन के समन्वयी मंडल पर उपस्थित आवेश उसके अवयवी केन्द्रीय धातु परमाणु और उससे जुड़े लिगैंडो के आवेश का योग होता है।

उदाहरण : –

(i) $[Pt(NH_3)_3Cl_3]$ में Pt की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते है–

NH_3 की ऑक्सीकरण अवस्था $= 0$

Cl की ऑक्सीकरण अवस्था $= -1$

Pt की ऑक्सीकरण अवस्था $= x$

अतः $x + 3(0) + 3(-1) = 0,\ x + 0 - 3 = 0,\ x = +3$

(ii) $K_4[Fe(CN)_6]$ में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार निर्धारित कर सकते है–

K की ऑक्सीकरण अवस्था $= +1$

CN की ऑक्सीकरण अवस्था $= -1$

Fe की ऑक्सीकरण अवस्था $= x$

अतः $4(+1) + x + 6(-1) = 0,\ +4 + x - 2 = 0,$ $x = +2$

9.9 उपसहसंयोजक यौगिकों का IUPAC नामकरण

1. आयनिक संकुल में धनायन का नाम पहले लिखते है और उसके बाद ऋणायन का नाम लिखते है। धनायन एवं ऋणायन की संख्या का उल्लेख नहीं करते है।
2. उदासीन संकुल का नाम एक ही शब्द में लिखते है।
3. **समन्वयीमण्डल का नामकरण**

लिगैंड का नाम पहले लिखते है तत्पश्चात् केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन का नाम लिखते है अंत में छोटे कोष्टक में धातु परमाणु/आयन की ऑक्सीकरण अवस्था रोमन संख्या में लिखते है।

4. **लिगैंड का नामकरण**

(i) ऋणायन लिगैंड के नाम का समापन 'ओ' से होता है।

उदाहरण– $C\overline{N}$ सायनो, CO_3^{2-} कार्बोनेटो, Cl^- क्लोरो आदि।

(ii) उदासीन लिगैंड का नाम यथावत होता है।

उदाहरण– H_2O ऐक्वा, NH_3 ऐम्मीन, CO कार्बोनिल आदि।

(iii) धनात्ममक लिगैंड के नाम का समापन ईयम से होता है।

उदाहरण– NO^+ नाइट्रोसोनियम, $NH_2NH_3^+$ हाइड्रेजेनियम आदि।

(iv) सभी लिगैंडो के नाम अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार लिखते है।

(v) यदि एक ही लिगैंड दो या अधिक बार आया है तो उसके नाम से पूर्व डाई, ट्राई, टेट्रा, पैंटा, हैक्सा आदि लिखते है।

यदि लिगैंड के नाम में डाई, ट्राई आदि शब्द उपस्थित है तो उनके एक से अधिक बार आने पर पूर्वलग्न बिस, ट्रिस, टेट्रा किस पैंटा किस, हेक्सा किस आदि को लिखते है एवं लिगैंड के नाम को छोटे कोष्ठक में लिखते है।

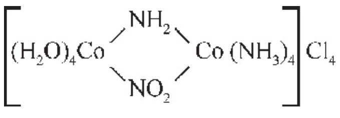
(vi) लिगैंड जो दो धातु परमाणु के मध्य सेतु का कार्य कर के नाम से पूर्व ग्रीक शब्द μ लिखते है।

5. केन्द्रीय आयन का नामकरण एवं समापन

(i) यदि संकुल ऋणायन है तो इसका समापन केन्द्रीय धातु परमाणु के नाम के बाद संलग्न ऐट लगाकर करते है।

(ii) यदि संकुल उदासीन अथवा धनायन है तो इसका समापन केन्द्रीय धातु परमाणु के यथावत नाम से करते है।

(iii) केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन के नाम के बाद छोटे कोष्ठक में रोमन पद्धति में ऑक्सीकरण अंक लिखते है।

क्रम	संकुल यौगिक	IUPAC नाम
1.	$K_4[Fe(CN)_6]$	पोटेशियम हैक्सासायनोफैरेट (II)
2.	$Na[Ag(CN)_2]$	सोडियम डाइसायनोअर्जेन्टैट (I)
3.	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	टेट्रासायनोनिकलेट (II) आयन
4.	$[CrF_6]^{3-}$	हैक्सा फ्लोरोक्रोमेट (III) आयन
5.	$K[PtCl_3(NH_3)]$	पोटेशियम एम्मीन ट्राईक्लोरो प्लेटीनेट (II)
6.	$Hg[Co(CNS)_4]$	मर्करी ट्रेटाथायोसायनेटोकोबाल्टेट (II)
7.	$[Pt(Py)_4][PtCl_4]$	टेट्रापिरीडीन प्लैटीनम (II) टेट्राक्लोरोप्लेटीनेट (II)
8.	$[Co(CO)_6]$	हेक्साकार्बोनिलकोबाल्ट (O)
9.	$[Mn_3(CO)_{12}]$	डोडिकाकार्बोनिलट्राइमैगनीज (O)
10.	$[Fe(C_5H_5)_2]$	बिस (साइवलोपेंटाडाइनिल) आयरन (II)
11.	$[CoCl(ONO)(en)_2]^+$	क्लोरोबिस (एथिलीनडाइऐमीन) नाइट्राइटो कोबाल्ट (III) आयन
12.	$[Cr(NH_3)_4SO_4]ClO_4$	टेट्राएम्मीनसल्फेटोक्रोमियम (III) परक्लोरेट
13.	$[Cr(PPh_3)(CO)_5]$	पैंटाकार्बोनिलट्राईफेनिलफास्फीन क्रोमियम (II)
14.	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	फैरिक हेक्सासायनोफैरेट (II)
15.	$Na[PtBrCl(NO_2)(NH_3)]$	सोडियम एम्मीनब्रोमोक्लोरोनाइट्रोप्लेटीनेट (II)
16.	$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4$	टेट्राएम्मीनडाईएक्वाकापर (II) सल्फेट
17.	$[Cu(Gly)_2]$	डाइग्लाइसिनेटोकॉपर (II)
18.		टेट्राएक्वाकोबाल्ट (III) -μ- ऐमीडो -μ- नाइट्रो टेट्राएम्मीन कोबाल्ट (III) क्लोराइड
19.	$[PtCl_2(en)_2](NO_3)_2$	डाइक्लोरोबिस (एथिलीन डाईएमीन) प्लैटीनम (IV) नाइट्रेट
20.	$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	पौटेशियम ट्राईआक्सेलेटोफैरेट (III)

9.10 उपसहसंयोजन यौगिको में समावयवता

दो या दो से अधिक रासायनिक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु उनकी संरचना या त्रिविम व्यवस्था भिन्न हो समावयवी कहलाते है एवं इस प्रक्रम को समावयवता कहते है।

ये यौगिक दो प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते है।

(i) संरचनात्मक समावयवता (Structural Isomerism)

(ii) त्रिविम समावयवता (Stereo Isomerism)

9.11 संरचनात्मक सावयवता

दो या दो से अधिक रासायनिक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु यौगिको की संरचना में भिन्नता हो तो ऐसे यौगिक संरचनात्मक समावयवी कहलाते है।

संरचनात्मक समावयवता को निम्न भागों में वर्गीकृत किया गया है–

9.11.1 आयनन सावयवता– वे उपसहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु जलीय विलयन में पृथक–पृथक आयन देते हो आयनन समावयवी कहलाते है।

उदाहरण :– $Co(NH_3)_5BrSO_4$ के दो आयनन समावयवी निम्न हैं–

$$[CO((NH_3)_5Br]SO_4(aq) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + SO_4^{2-}$$

यह समावयवी $BaCl_2$ के साथ सफेद रंग का $BaSO_4$ का अवक्षेप देता है।

$$[CO((NH_3)_5SO_4]Br\,(aq.) \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5SO_4]^{+} + Br^{-}$$

यह समावयवी $AgNO_3$ के साथ AgBr का हल्के पीले रंग का अवक्षेप देता है।

कुछ अन्य उदाहरण निम्न प्रकार है–

(i) $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ एवं $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$

(ii) $[Co(NO_3)(NH_3)_5]SO_4$ एवं $[Co(SO_4)(NH_3)_5]NO_3$

(iii) $[Co(en)_2Cl_2]NO_2$ एवं $[Co(en)_2ClNO_2]Cl$

9.11.2 हाइड्रेट समावयवता– ऐसे उपहससंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र समान हो परन्तु जल के अणुओं की संख्या समन्वयी मण्डल और आयनिक मंडल में भिन्न हो हाइड्रेट समावयवयी कहलाते है।

उदाहरण :– $CrCl_3.6H_2O$ में तीन प्रकार के हाइड्रेट समावयवी पाए जाते है–

(i) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ बैंगनी रंग

(ii) $[Cr(H_2O)_5]Cl_2.H_2O$ नीला हरा रंग

(iii) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.(H_2O)_2$ गहरा हरा रंग

9.11.3 बंधक समावयवता– ऐसे यौगिक जिनमें एक दंतुक लिगैंड, उभयदंतुक लिगैंड हो अर्थात् केन्द्रीय धातु परमाणु से लिगैंड के दो दाता परमाणु उपसहसंयोजक बंध से बंधित हो सकते हो बंधक समावयवी कहलाते हे।

उदाहरण :–

(i) $[Cr(H_2O)_5CN]Cl_2$ तथा
पैंटाएक्वासायनोक्रोमियम (III) क्लोराइड

$[Cr(H_2O)_5NC]Cl_2$
पैंटाएक्वाआयसोसायनोक्रोमियम (III) क्लोराइड

(ii) $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ तथा
पैंटाएम्मीननाइट्रोकोबाल्ट (III) क्लोराइड

$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$
पैंटाएम्मीननाइट्राइटोकोबाल्ट (III) क्लोराइड

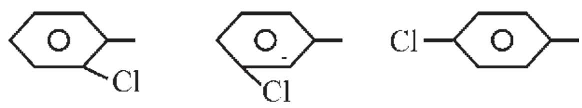
9.11.4 उपसहसंयोजन समावयवता– इस प्रकार की समावयवता ऐसे उपसहसंयोजक यौगिको के द्वारा प्रदर्शित होती है जिनमें घनायन एवं ऋणायन दोनों संकुल आयन हो। संकुल घनायन एवं संकुल ऋणायन लिगैंडों का विनिमय कर लेते है।

उदाहरण :–

(i) $[Co(NH_3)_6]\ [CrCl_6]$ तथा $[Cr(NH_3)_6]\ [CoCl_6]$

(ii) $[Pt(NH_3)_4]\ [PtCl_4]$ तथा $[PtCl(NH_3)_3]\ [PtCl_3NH_3]$

9.11.5 लिगैंड समावयवता– वे उपसहसंयोजक यौगिक जिनमें लिगैंड स्वयं समावयवता प्रदर्शित करते हो, लिगैंड समावयवी कहलाते है।



2–क्लोरो फेनिल 3–क्लोरो फेनिल 4–क्लोरो फेनिल

उदाहरण :–

(i) $[Cr(NH_3)_5\{C_6H_4Cl(2)\}]Cl_3$

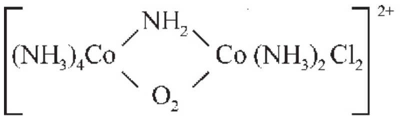
(ii) $[Cr(NH_3)_5\{C_6H_4Cl(3)\}]Cl_3$

(iii) $[Cr(NH_3)_5\{C_6H_4Cl(4)\}]Cl_3$

9.11.6 उपसहसंयोजन स्थिति समावयवता– यह समावयवता सेतु लिगैंड युक्त उपसहसंयोजक यौगिक में पाई जाती है जहाँ अणु सूत्र समान होते है परन्तु संरचनात्मक सूत्रों

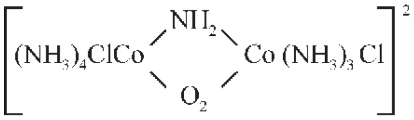
में लिगैंड बंधन में भिन्नता पाई जाती है।

उदाहरण :–



असममित

तथा



सममित

9.12 त्रिविम समावयवता

उपसहसंयोजक यौगिक जिनके अणु सूत्र, संरचनात्मक सूत्र समान हो परन्तु केन्द्रीय धातु परमाणु से बंधित लिगैंडो की आकाशीय व्यवस्था भिन्न हो तो वे त्रिविन समावयवी कहलाते है एवं इस परिघटना को त्रिविम समावयवता कहते है।

त्रिविम समावयवता को निम्न भागों में वर्गीकृत किया गया हैं–

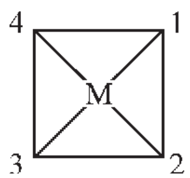
9.12.1 ज्यामिती समावयवता– इस समावयवता को समपक्ष–विपक्ष समावयवता भी कहते है। केन्द्रीय धातु परमाणु के चारों और उपस्थित लिगैंडो में से समान प्रकार के लिगैंड निकटवर्ती स्थिति पर हो तो यह समपक्ष समावयवी एवं विपरीत स्थिति में उपस्थित हो तो यह विपक्ष समावयवी कहलाते है?

ज्यामिती समावयवता सन्वयी संख्या 4 एवं समन्वयी संख्या 6 के संकुलो में पायी जाती है!

(i) समन्वयी संख्या 4 के वर्ग समतलीय संकुल में ज्यामिती समावयवता–

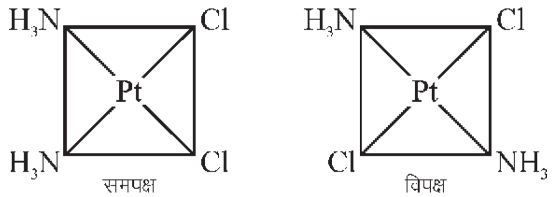
समपक्ष समावयवी– जब समान लिगैंड निम्न स्थितियों पर लगे हो– 1–2, 2–3, 3–4, 1–4

विपक्षी समावयवी– जब समान लिगैंड निम्न स्थितियों पर लगे हो– 1–3, 2–4

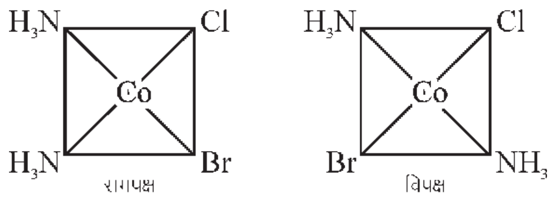


यदि केन्द्रीय धातु परमाणु को M से और एक दंतुक उदासीन लिगैंड को A, B से एवं एक दंतुक ऋणायनिक लिगैंड को X, Y से प्रदर्शित करे तो निम्न प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल ज्यामिति समावयवता प्रदर्शित करते है–

★ **MA_2X_2 प्रकार–** डाईएम्मीनडाईक्लोरोप्लेटिनम (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



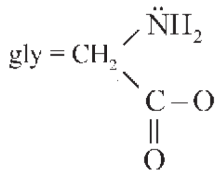
★ **MA_2XY प्रकार–** डाईएम्मीनब्रोमोक्लोरोकोबाल्ट (II) $[Co(NH_3)_2ClBr]$

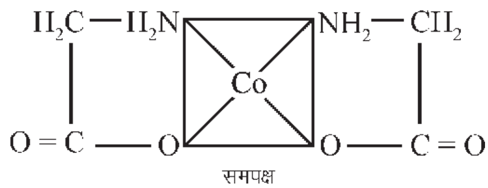


★ **$MABX_2$ प्रकार–** ये यौगिक भी MA_2XY प्रकार के ही है।

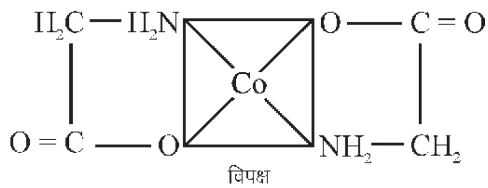
★ असममित द्विदंतुक लिगैंड युक्त वर्गीय संकुल भी ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते है–

उदाहरण– डाइ(ग्लाइसीनेटो) प्लेटिनम (II) $[Pt(gly)_2]$





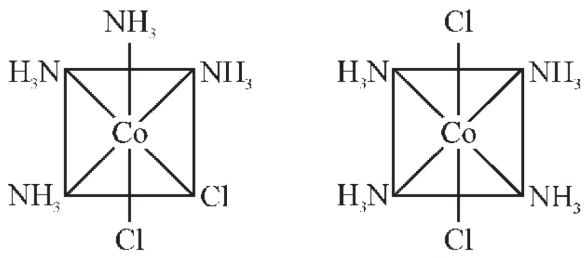
एवं



(ii) समन्वयी संख्या = 6 के अष्टफलकीय संकुल में ज्यामिती समावयवता MA_4X_2 प्रकार

उदाहरण– टेट्राएम्मीनडाईक्लोरोकोबाल्ट (II)

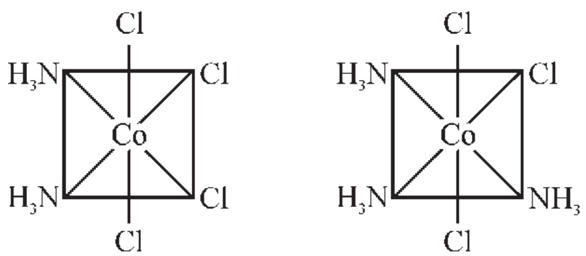
$[Co(NH_3)_4Cl_2]$



समपक्ष विपक्ष

MA_3X_3 प्रकार

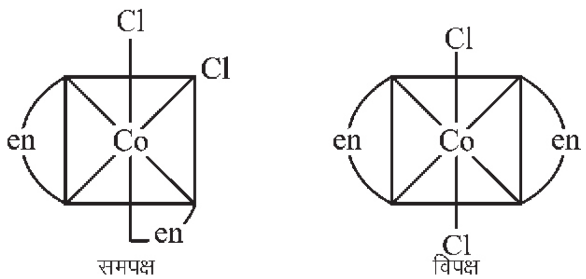
उदाहरणः– ट्राईएम्मीनट्राईक्लोरोकोबाल्ट (iii) $[Co(NH_3)Cl_3]$



समपक्ष या फलकीय विपक्ष या रेखांशिक

$[M(AA)_2X_2]$ प्रकार के अष्टफलकीय संकुल जिनमें AA सममित द्विदंतुक लिगैंड है भी ज्यामिती समावयवता प्रदर्शित करते है।

उदाहरण– डाईक्लोरोबिस (एथिलीनडाईएमीन) कोबाल्ट (III) आयन

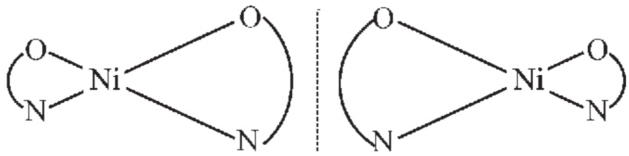


समपक्ष विपक्ष

9.12.2 प्रकाशिक समावयवता– वे संकुल यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकार के तल को बाये या दाये घुमाते हो उन्हें प्रकाशिक समावयवी कहते है व इनके इस गुण को प्रकाशिक समावयवता कहते हैं प्रकाशिक समावयवी में सममिति तत्व नहीं होता है। वे समावयवी जो ध्रुवीत प्रकाश के तल को दायी ओर घुमा देते है d या (+) तथा जो बायी और घुमाते है *l* या (–) कहलाते है।

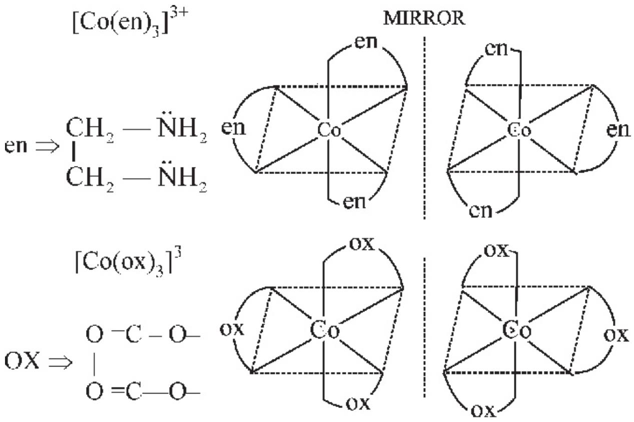
समन्वयी संख्या 4 के चतुष्फलकीय संकुल एवं समन्वयी संख्या 6 के अष्टफलकीय संकुल प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करते है।

(i) चतुष्फलकीय संकुल– द्विदंतुक सममित लिगैंड युक्त चतुष्फलकीय संकुल उदाहरण $[Ni(CH_2NH_2COO)]$ प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है:–



(ii) अष्टफलकीय संकुल– $M(AA)_3$ {जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिगैंड है} प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है:–

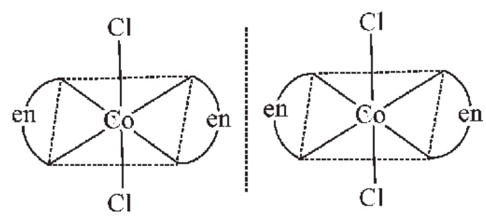
उदाहरण–



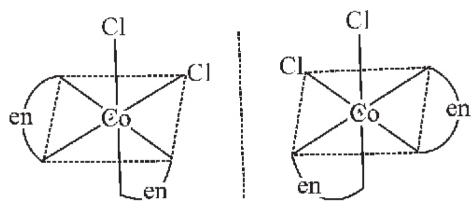
$[M(AA)_2XY]$ जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिगैंड एवं X, Y एक दंतुक लिगैंड है भी प्रकाशिकी सक्रियता दर्शाता है।

उदाहरणः–

$[Co(en)_2Cl_2]^{+1}$



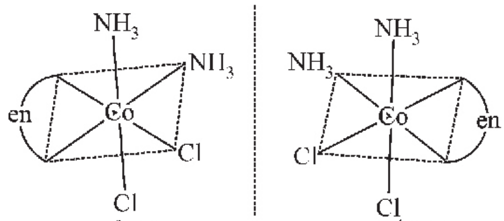
विपक्ष (Trans) रूप दर्पण रूप परस्पर अध्यारोपित अतः प्रकाशिकी असक्रिय होता है।



समपक्ष (Cis) रूप दर्पण रूप परस्पर अध्यारोपित नहीं अतः प्रकाशिकी सक्रिया होता है।

$[M(AA)X_2Y_2]$ जहाँ AA सममित द्विदंतुक लिगैंड एवं X, Y एक दंतुक लिगैंड है d– एवं *l*– समावयवी अवस्था में पाये जाते है।

$[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$



d रूप $\quad$ *l* रूप

9.13 उपसह संयोजक यौगिक में बंधन

संयोजकता बंध सिद्धान्त– इस सिद्धान्त को पॉलिंग में दिया था। इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु निम्न है:–

(i) केन्द्रीय धातु परमाणु में आवश्यकतानुसार निर्धारित संख्या में रिक्त s, p एवं d परमावणीय कक्षक होते है जो लिगैंडो की संख्या के बराबर होते है।

(ii) केन्द्रीय आयन के लगभग समान ऊर्जा युक्त रिक्त s, p एवं d परमाणवीय कक्षक परस्पर मिश्रित होकर संकरित कक्षक बनाते है।

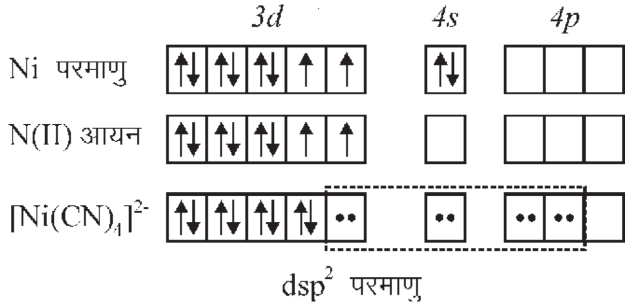
(iii) ये संकरित कक्षक लिगैंडों के उन कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते है जो बंधन हेतु $e^{(-)}$ युग्म प्रदान करते है। इस प्रकार निर्मित बंध दिशात्मक होते है।

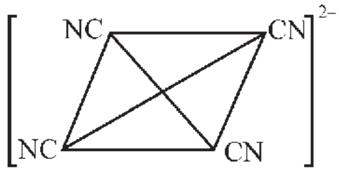
(iv) संकरण में केन्द्रीय धातु परमाणु द्वारा आंतरिक कोश के d कक्षक {(n–1)d} एवं बाह्य कोश के d कक्षक (nd) प्रयुक्त करने पर क्रमशः निम्न चक्रण संकुल एवं उच्च चक्रण संकुल बनते है।

(v) dsp^2 संकरण से वर्ग समतलीय संकुल, sp^3 संकरण से चतुष्फलकीय संकुल एवं d^2sp^3 या sp^3d^2 संकरण से अष्टफलकीय संकुल प्राप्त होते है। इस सिद्धान्त के कुछ उदाहरण निम्न प्रकार से है।

(i) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ टेट्रासायनो निकलेट (II)

इसमें Ni परमाणु को ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। $\overline{CN}$ के प्रबल लिगैंड क्षेत्र के कारण यह Ni^{+2} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन कर देता है। अतः Ni^{+2} की dsp^2 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिति वर्ग समतलीय है।

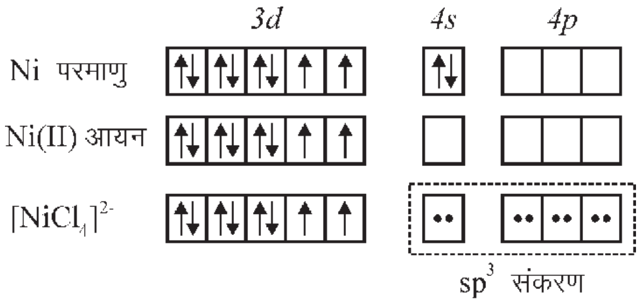


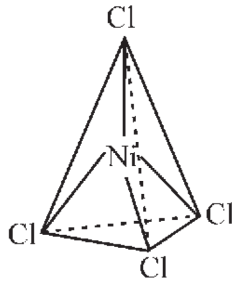


ज्यामिती = वर्गीय; बंध कोण = 90°; प्रकृति–प्रतिचुम्बकीय

(ii) $[Ni\ Cl_4]^{2-}$ टेट्रक्लोरो निकलेट (II)

इसमें Ni परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है। Cl^- के दुर्बल लिगैंड क्षेत्र के कारण Ni^{+2} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉन का युग्मन नहीं हो पाता है। अतः Ni^{+2} की SP^3 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती चतुष्फलकीय होती है।

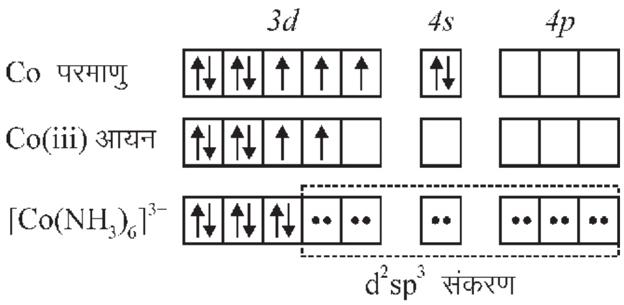


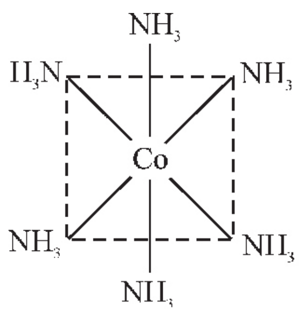


ज्यामिती → चतुष्फलकीय
बंध कोण = 190°28'
प्रकृति – अनुचुम्बकीय

(iii) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ हेक्साएम्मीन कोबाल्ट (III)

इसमें Co परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है। NH_3 के प्रबल लिगैंड क्षेत्र के कारण Co^{+3} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है। अतः Co^{+3} की d^2sp^3 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।

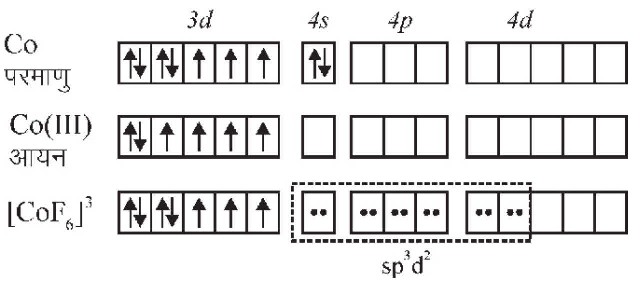


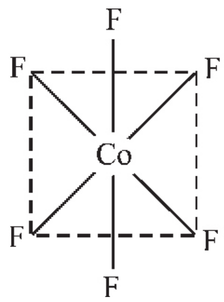


ज्यामिती अष्टफलकीय
प्रकृति – प्रतिचुम्बकीय

(iv) $[CoF_6]^{3-}$ हेक्साफ्लोरो कोबाल्ट (III)

इसमें Co परमाणु की आक्सीकरण अवस्था 3+ है। F^- के दुर्बल लिगैंड क्षेत्र के कारण Co^{+3} के 3d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं हो पाता हैं। अतः Co^{+3} की sp^3d^2 संकरित अवस्था के कारण संकुल की ज्यामिती अष्टफलकीय है।



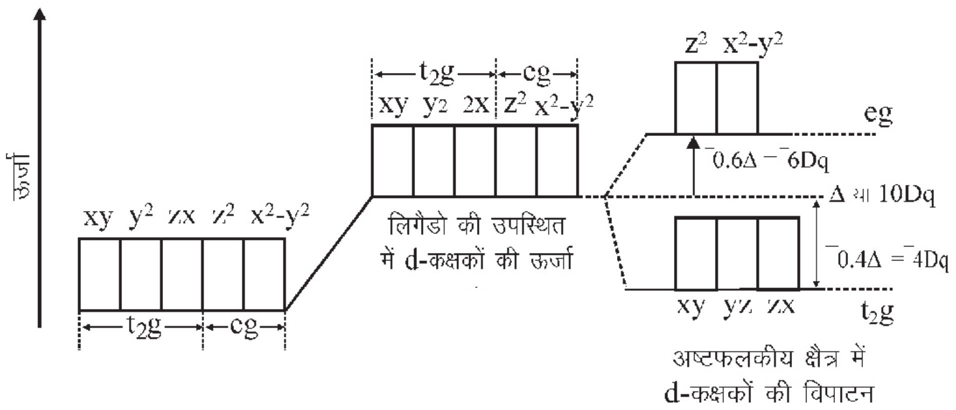


ज्यामिती अष्टफलकीय
प्रकृति – अनुचुम्बकीय

9.13.1 क्रिस्टल क्षैत्र सिद्धान्त– इस सिद्धान्त को बेथे ने दिया था। इस सिद्धान्त को मुख्य धारणाएँ निम्न हैः–

1. किसी संकुल में केन्द्रीय धातु आयन एवं लिगैंड परस्पर स्थिर विद्युत आकर्षण बल द्वारा या आयनिक बंधित होते है।
2. वैद्युत आकर्षण बल धातु आयन पर घनावेश एवं लिगैंड पर उपस्थित ऋणावेश के कारण होता है।
3. यदि लिगैंड उदासीन है तो वे द्विध्रुव का व्यवहार करते है और लिगैंड का ऋणात्मक सिरा धातु आयन की ओर विन्यासित रहता है।
4. किसी विलगित अथवा मुक्त धातु परमाणु/आयन के पांचों d कक्षक की ऊर्जा एक समान होती है अर्थात् ये समभ्रंश कक्षक कहलाते है।
5. धातु परमाणु/आयन के चारो और ऋणावेश का सममित क्षैत्र होता है परन्तु संकुल में ऋणावेशित लिगैंड अथवा उदासीन द्विध्रुवीय लिगैंड के कारण समभ्रंश d-कक्षकों का दो भिन्न ऊर्जा स्तर के समुच्चयों में विभाजन हो जाता है। धातु के समभ्रंश कक्षकों का विभाजन लिगैंडों के क्रिस्टल क्षैत्र के कारण होता है। इसलिए इसे क्रिस्टल क्षैत्र विभाजन कहते है तथा दोनो समुच्चय के ऊर्जा स्तर की ऊर्जा का अंतर क्रिस्टल क्षैत्र विभाजन ऊर्जा कहलाती है। (Δ)

1. अष्टफलकीय संकुल में क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन– केन्द्रीय परमाणु/आयन के पाँचों d-कक्षक की ऊर्जा एक समान होती है एवं ये समभ्रंश कक्षक कहलाते है। अष्टफलकीय संकुल में केन्द्रीय परमाणु/आयन छः लिगैंड से घिरा होता है जहाँ आयन के d-कक्षक के इलेक्ट्रॉन एवं लिगैंड के इलेक्ट्रॉन के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है। वे d-कक्षक ($dx^2–y^2$ एवं dz^2) जिनकी पालियों लिगैंडो के विचलन की दिशा में पड़ती है अन्य d-कक्षक (dxy, dyz, dzx) की अपेक्षा अधिक प्रतिकर्षित होते है। इस प्रकार $dx^2–y^2$, dz^2 के समुच्चय को e_g कक्षक कहते है कि ऊर्जा dxy, dyz, dzx समुच्चय जिन्हें t_{2g} कक्षक कहते है से अधिक हो जाती है। t_{2g} एवं e_g कक्षकों की ऊर्जाओं के अंतर को क्रिस्टल क्षैत्र विभाजन ऊर्जा कहते है? तथा इसे Δo अथवा 10 Dq से प्रदर्शित करते है! क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन Δ_o धातु आयन एवं लिगैंड पर उपस्थित आवेश से उत्पन्न क्षैत्र पर निर्भर करता है। यदि लिगैंड प्रबल क्षैत्र उत्पन्न करे तो विपाटन अधिक होता है एवं लिगैंड के दुर्बल क्षैत्र उत्पन्न करने पर विपाटन कम होता है।



स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी– लिगैंडो को उनकी बढ़ती हुई प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में व्यवस्थित करे तो यह श्रेणी स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी कहलाती है। यह श्रेणी निम्नांकित हैः–

$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < N^{3-} < NO_3^- < F^- < OH^- <$
$C_2O_4^{2-} < H_2O < NC\overline{S} < EDTA^{-4} < H^- < NH_3 < en$
$< CN^- < NO_2^- < CO$

अष्टफलकीय संकुल में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास वाले थातु आयनो d $e^{(-)}$ वितरण

d-इलेक्ट्रोनों का वितरण निम्न दो प्रकार की ऊर्जाओं पर निर्भर करता है–

(i) क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन ऊर्जा Δ_o का मान

(ii) किसी एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन के युग्मन हेतु आवश्यक ऊर्जा P का मान

(iii) प्रबल क्षैत्र लिगैंड हेतु $\Delta_o > P$ तो इलेक्ट्रॉन युग्मन करेंगे एवं निम्न चक्रण संकुल बनेगा।

(vi) दुर्बल क्षैत्र लिगैंड हेतु $\Delta_O < P$ तो इलेक्ट्रॉन e_g स्तर में स्थान ग्रहण करता है उच्च चक्रण संकुल बनेगा।

$de^{(-)}$	**प्रबल क्षैत्र लिगैंड t_{2g}, e_g विन्यास**	**n मान**	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$	**दुर्बल क्षैत्र लिगैंड t_{2g}, eg विन्यास**	**n मान**	$\mu = \sqrt{n(n+2)}$
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	1.73 BM	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	1.73 BM
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	2.82 BM	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	2.82 BM
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3.87 BM	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3.87 BM
d^4	$t_{2g}^4 e_g^0$	2	2.82 BM	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	4.89 BM
d^5	$t_{2g}^5 e_g^0$	1	1.73 BM	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	5.91 BM
d^6	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	0	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	4.89 BM
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	1.73 BM	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	3.87 BM
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	2.82 BM	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	2.82 BM
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1.73 BM	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1.73 BM
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

2. चतुष्फलकीय संकुल में क्रिस्टल क्षैत्र विपाटन

चतुष्फलकीय संकुल में t_{2g} स्तर के कक्षक लिगैंडो से अधिक प्रतिकर्षित होते है अतः इनकी ऊर्जा e_g स्तर से अधिक होती है!

चतुष्फलकीय संकुल हेतु सदैव $\Delta_t < P$ इस कारण इलेक्ट्रान का युग्मन नहीं होता है इस कारण निम्न चक्रण संकुल संभव नहीं है।

Δ_t एवं Δ_O के मध्य सम्बन्ध निम्नांकित हैः–

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_O$$ (समान धातु आयन हेतु)

क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा (CFSE)–

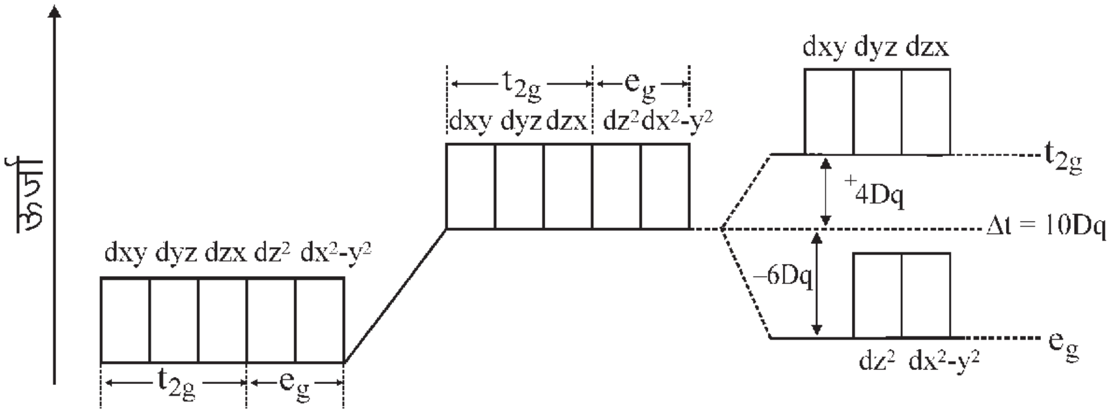
अष्टफलकीय संकुल हेतु

$$(CFSE) = [-4\,n(t_{2g}) + 6\,n(e_g)]D_q$$

चतुष्फलकीय संकुल हेतु

$$(CFSE) = [+6\,n(t_{2g}) - 4\,n(e_g)]D_t$$

जहां n = इंगित कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।



संकुल के रंग– जब श्वेत प्रकाश किसी वस्तु पर आपतित होता है तो उसका कुछ भाग अवशोषित हो जाता है कुछ भाग परावर्तित हो जाता है एवं संकुल उस रंग का दिखता है जो कि उसके द्वारा अवशोषित किये गए रंग का पूरक होता है।

अवशोषित प्रकाश का रंग	पूरक रंग
लाल	नीला
परा बैंगनी	हल्का पीला
पीला	बैंगनी
नीला हरा	नीला लोहित
नीला	पीला नारंगी

क्रिस्टल क्षेत्र के सिद्धान्त के अनुसार ये संकुल d-d संक्रमण प्रदर्शित करते है व इसी कारण रंगीन होते है। इस प्रकार के संक्रमण में धातु की निम्नतम ऊर्जा अवस्था से एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर उपलब्ध अगले उच्च रिक्त कक्षक d जाता है।

9.14 उपसहसंयोजक यौगिकों का स्थायित्व

अधिकांश संकुल अत्यन्त स्थायी होते है। धातु आयन एवं लिगैंड के मध्य की अंतः क्रिया की तुलना लुईस अम्ल–क्षार अभिक्रिया से की जा सकती है। यदि अंतः क्रिया प्रबल है तो निर्मित संकुल भी उष्मागतिकीय अधिक स्थायी होगा।

माना कि M^{a+} एवं L^{x-} एक संकुल बनाते हैः–

$$M^{a+} + nL^{x-} \rightleftharpoons [ML_n]^{b+}$$

जहाँ a^+, x–, b+ क्रमशः धनायन, लिगैंड संकुल आवेश मान है एवं n लिगैंड संख्या है संतुलन हेतु $b+ = a^+ + x^-$

उपरोक्त अभिक्रिया हेतु द्रव्यमान अनुपाती क्रिया नियमानुसार

$$K_s = \frac{[ML_n^{b+}]}{[M^{a+}][L^{x-}]^n}$$

जहाँ K_s संकुल हेतु स्थायित्व स्थिरांक कहलाता है।

K_s मान $\propto$ स्थायित्व

उदाहरण :–

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ \text{ हेतु } K_s = 1.6 \times 10^7$$

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \text{ हेतु } K_s = 5.4 \times 10^{18}$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \text{ हेतु } K_s = 4.5 \times 10^{21}$$

$$Cu^{2+} + 4C\overline{N} \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{2-} \text{ हेतु } K_s = 2 \times 10^{27}$$

K_s मान के आधार पर संकुल हेतु स्थायित्व निम्नांकित कारको से प्रभावित होता है–

(1) केन्द्रीय धातु आयन की प्रकृति– केन्द्रीय धातु आयन हेतु उच्च आवेश मान, निम्न आयनिक त्रिज्या अथवा आवेश घनत्व (आवेश/त्रिज्या) के बढ़ने पर संकुल यौगिक के स्थायित्व में वृद्धि होती है।

$Fe^{3+} + 6C\overline{N} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$ हेतु $K_s = 1.2 \times 10^{31}$ अधिक

$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]$ हेतु $K_s = 1.8 \times 10^6$ कम

आवेश समान होने पर भी निम्नांकित आयनो के संकुल का स्थायित्व करता है ∵ त्रिज्या में कमी आती है:–

$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$$

(2) लिगैंड की प्रकृति– अधिक क्षारीय लिगैंड द्वारा $e^{\ominus}$ युग्म देने की प्रवृत्ति में वृद्धि होती है एवं स्थायी उपसहसंयोजक यौगिक बनता है।

(3) कीलेटीकरण– कीलेटकारी लिगैंड से बने संकुल का स्थायित्व, एकदंतुक लिगैंड से बने संकुल से अधिक होता है।

9.15 उपसहसंयोजक यौगिकों का महत्व

(A) गुणात्मक विश्लेषण में

(i) गुणात्मक विश्लेषण के क्षारकीय मूलकों के प्रथम समूह में Ag^+, Hg_2^{2+} के पृथक्करण के लिए AgCl का श्वेत अवक्षेप, NH_4OH से अभिकृत होकर जल में विलेय संकुल बनाता है। जबकि Hg_2Cl_2 की NH_4OH से क्रिया पर $[Hg(NH_2)Cl]$ का काला अवक्षेप बनता है।

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow \underset{\text{विलेयशील संकुल}}{[Ag(NH_3)_2]Cl} + 2H_2O$$

$$Hg_2Cl_2 + NH_4OH \rightarrow \underbrace{Hg + Hg(NH_2)Cl}_{\text{काला अवक्षेप}} + HCl + H_2O$$

(ii) द्वितीय समूह में IIA व IIB घनायनों के सल्फाइडो के पृथक्करण हेतु पीले अमोनियम सल्फाइड का प्रयोग करते है। IIA सममूह के सल्फाइड अविलेय रहते है जबकि IIB समूह के सल्फाइड विलेयशील संकुल बनाते है।

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow \underset{\text{अमोनियम थायोस्टेबीनैट}}{2(NH_4)_3[SbS_4]} + S$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow \underset{\text{अमोनियम थायोस्टैनेट}}{(NH_4)_2[SnS_3]} + S$$

द्वितीय समूह में Cu^{2+} का परीक्षण इसकी पोटेशियम फैरो सायनाइड विलयन के साथ अभिक्रिया से करते है।

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{चाकलेटी अवक्षेप}}{Cu_2[Fe(CN)_6]} + 2K_2SO_4$$

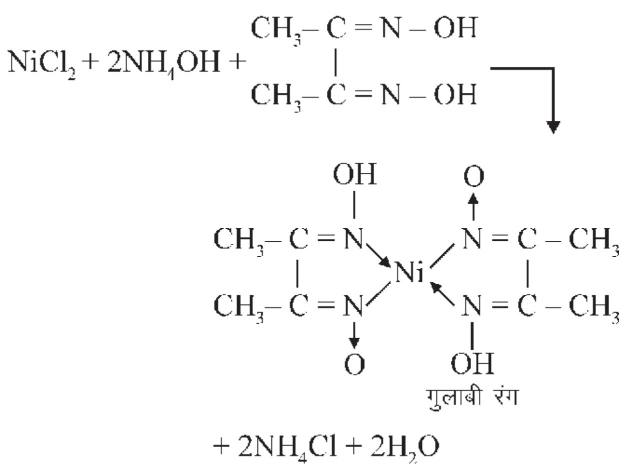
(iii) तृतीय समूह में Fe^{+3} का परीक्षण इसकी पोटेशियम फैरोसायनाइड विलयन के साथ अभिक्रिया से करते है।

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{नीला रंग}}{Fe_4[Fe(CN)_6]} + 12KCl$$

(iv) चतुर्थ समूह में Zn^{2+} का परीक्षण इसके विलयन को अम्लीकृत करके पोटेशियम फैरोसायनाइड विलयन के साथ अभिक्रिया से करते है।

$$2ZnCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow \underset{\text{नीला रंग}}{Zn_2[Fe(CN)_6]} + 4KCl$$

Ni^{+2} का परीक्षण इसकी डाइमेथिल ग्लाइआक्सिम विलयन के साथ अभिक्रिया से करते है।



(B) धातुओं के निष्कर्षण में – सिल्वर एवं गोल्ड को उनके अयस्क की सोडियम सायनाइड के साथ अभिक्रिया द्वारा निष्कर्षित करते है।

$$\begin{bmatrix} Ag_2S + 4NaCN \rightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S \\ 2Na[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow Na[Zn(CN)_4] + 2Ag \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH \\ 2Na[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au \end{bmatrix}$$

(C) जैव प्रणाली में – संकुल का जैव तंत्र में महत्वपूर्ण स्थान है–

उदाहरण:–

(i) रक्त का लाल वर्णक– हीमोग्लोबिन जो कि ऑक्सीजन का वाहक है। आयरन का संकुल है।

(ii) **प्लैटिनम का एक संकुल सिस प्लैटिन $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$** कैंसर के उपचार में प्रयुक्त होता है।

(iii) **प्रकाश संश्लेषण के लिए प्रमुख कारक क्लोरोफिल–** मैग्निशियम का संकुल है।

(iv) **विटामिन B_{12}–** सायनोकोबालेमीन, कोबाल्ट का संकुल है।

(v) **ब्रिटिश ऐन्टिलुइसाइट (BAL)** एक संकुल यौगिक है जो As, Hg, Sb, Pb, Cd के विष के इलाज के रूप में प्रयुक्त होता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

बहुचयनात्मक प्रश्न :

1. $K_3[Fe(CN)_6]$ में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था है–
   (अ) 2 (ब) 3
   (स) 0 (द) उपर्युक्त में से कोई नहीं

2. समचतुष्फलकीय ज्यामिति वाला यौगिक है–
   (अ) $[Ni(CN)_2]^{2-}$ (ब) $[NiCl_4]^{2-}$
   (स) $[PdCl_4]^{2-}$ (द) $[Ni(CN)_4]^{2-}$

3. $(EDTA)^{-4}$ की सामन्वयन संख्या है–
   (अ) 3 (ब) 6
   (स) 4 (द) 5

4. $[Pt(NH_3)Cl_2]$ के ज्यामितीय समावयवियों की संख्या है–
   (अ) 3 (ब) 2
   (स) 4 (द) 1

5. एक संकुल यौगिक जो नाइट्रेट व क्लोराइड लिगैड से बना है, $AgNO_3$ के साथ दो मोल AgCl अवक्षेप देता है। इसका सूत्र होगा–
   (अ) $[Co(NH_3)_5NO_3]Cl_2$
   (ब) $[Co(NH_3)_5Cl]NO_3Cl$
   (स) $[Co(NH_3)_5Cl]NO_2$
   (द) उपर्युक्त में कोई नहीं

6. निम्नलिखित में से कौनसा यौगिक प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है?
   (अ) $[Co(CN)_6]^{3+}$
   (ब) $[ZnCl_4]^{2-}$
   (स) $[Co(en)_2Cl_2]$
   (द) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

7. $[Ni(CO)_4]$ में पाया जाने वाला संकरण है–
   (अ) SP (ब) SP^2
   (स) dSP^2 (द) SP^3

8. क्लोरोफिल में है–
   (अ) कोबाल्ट (ब) मैग्नीशियम
   (स) आयरन (द) निकिल

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न :–

1. संकुल यौगिक $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या एवं उपसहसंयोजन संख्या लिखिए।
2. जल की कठोरता के निर्धारण के लिए आवश्यक लिगैंड का नाम लिखिए।
3. $Li[AlH_4]$ का IUPAC नाम लिखिए।
4. सिस (समपक्ष)– $[CO(en)_2Cl_2]$ के दोनों प्रतिबिम्बी रूप दर्शाइए।
5. Ni^{+2} आयन का चुम्बकीय आघूर्ण ज्ञात कीजिए।
6. $[Mn_2(CO)_{12}]$का IUPAC नाम लिखिए।
7. उभयदंती लिगैंड का एक उदाहरण लेकर बताइए कि यह क्यों उभयदंती लिगैंड कहलाता है?
8. निम्नलिखिए लिगैंडो का एक दंतुक, द्विदंतुक.... आदि में वर्गीकरण कीजिए।
   (i) en (ii) CN^-
   (iii) acac (iv) dmg

लघुत्तरात्मक प्रश्न :

1. कीलेट प्रभाव से आप क्या समझते है? एक उदाहरण दीजिए।
2. अणुसूत्र $Co(NH_3)_5SO_4Br$ वाले दो संकुलों को बोतल A व B में भरा गया है। इनमें से एक संकुल $BaCl_2$ के साथ श्वेत अवक्षेप जबकि दूसरा $AgNO_3$ के साथ हल्का पीला अवक्षेप देता है, तो बोतल A व B में उपस्थित संकुलों के सूत्र लिखिए।
3. निम्नलिखित संकुलों में केन्द्रीय धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था ज्ञात कीजिए।
   (i) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

(ii) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

4. sp^3, dsp^2 कक्षक प्रयुक्त करने वाले संकुलों की ज्यामितीय आकृति क्या होगी, प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

5. धातुओं के निष्कर्षण में उपसहसंयोजक यौगिकों के महत्व को समझाइए।

निबन्धात्मक प्रश्न :

1. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ आयन का स्वच्छ आकृति चित्र बनाते हुए इसके केन्द्रीय परमाणु की संकरण अवस्था को समझाइए।

2. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सहायता से $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ एवं $[Fe(CN)_6]^{-4}$ की तुलनात्मक विवेचना कीजिए।

3. आयनन समावयवता को परिभाषित कीजिए।

   $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ एवं $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$ के IUPAC नाम लिखिए।

   इसका प्रमाण दीजिए कि उपर्युक्त दोनों संकुल आयनन समावयव है।

4. निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए।

   (अ) $[Pt(NH_3)_2Cl(NO_2)]$

   (ब) $Na[BH_4]$

   (स) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]Cl$

   (द) $Zn_2[Fe(CN)_6]$

❏❏❏