

# रसायन विज्ञान

## अध्याय-9: उपसहसंयोजन यौगिक



## उपसहसंयोजन यौगिक

वह यौगिक जो ठोस एवं विलयन दोनों अवस्थाओं में स्थायी होते हैं। एवं यह जल में अपने अवयवी आयनों में वियोजित नहीं होते हैं। तथा इन यौगिकों के गुण इनके अवयवी आयनों से पूर्ण रूप से भिन्न होते हैं। इस प्रकार के यौगिकों को उपसहसंयोजन यौगिक कहते हैं। उपसहसंयोजन यौगिक खनिज, वनस्पति तथा जंतुओं में प्रचुर मात्रा में पाये जाते हैं।

### उपसहसंयोजन यौगिकों का स्थायित्व

किसी उपसहसंयोजन यौगिक का स्थायित्व धातु आयनों तथा लिगेण्डों के मध्य अन्योन्य क्रिया के परिमाण पर निर्भर करता है। अन्योन्य क्रिया जितनी अधिक प्रबल होगी उसके फलस्वरूप बनने वाले संकर यौगिक उतना ही अधिक स्थायी होंगे। लिगेण्ड जितना अधिक क्षारीय होता है संकर उतना ही अधिक स्थायी होता है।

### उपसहसंयोजन यौगिकों के अनुप्रयोग

- औषध रसायन में उपसहसंयोजन यौगिकों का प्रयोग होता है।
- धातुओं के निष्कर्षण में उपसहसंयोजन यौगिक प्रयोग किए जाते हैं।
- जल की कठोरता दूर करने में।
- विश्लेषणात्मक रसायन में।
- उत्प्रेरक के रूप में भी प्रयोग किए जाते हैं।
- जैविक प्रणालियों में उपसहसंयोजन यौगिकों का प्रयोग होता है।

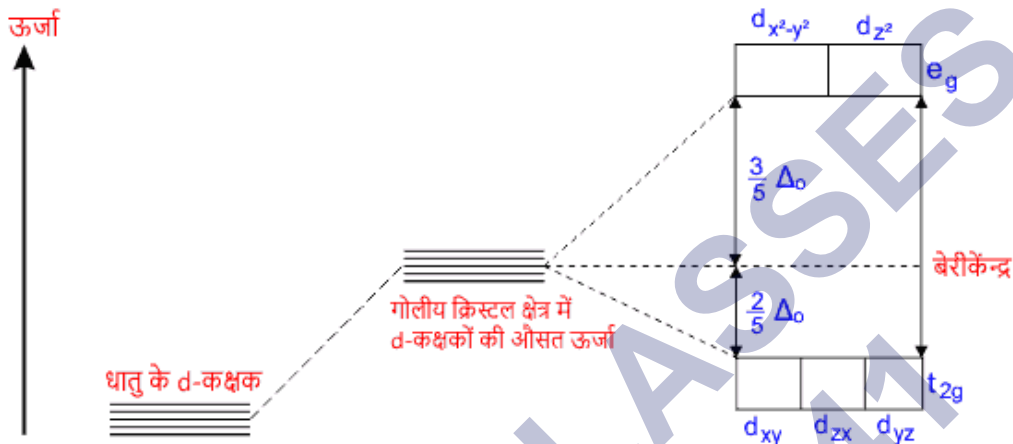
## क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत

इस सिद्धांत के अनुसार, धातु लिगेण्ड आबंध आयनित होते हैं जो धातु आयन तथा लिगेण्ड के मध्य स्थिर विद्युत अन्योन्य क्रिया द्वारा उत्पन्न होते हैं। जब लिगेण्ड केंद्रीय धातु परमाणु या आयन के संपर्क में आता है तो केंद्रीय धातु परमाणु के पांच d-कक्षक की ऊर्जा का मान बराबर होता है। अर्थात् ये अपभ्रष्ट अवस्था में होते हैं। परंतु जब किसी संकुल में यह ऋणावेशित क्षेत्र लिगेण्ड के कारण होता है। तो यह असममित हो जाता है। तथा d-कक्षकों की समभ्रंश अवस्था नष्ट हो जाती है जिसके परिणाम स्वरूप कक्षा का विपाटन हो जाता है। जिसे क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन कहते हैं। यह विपाटन क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करता है।

यह दो प्रकार के होते हैं।

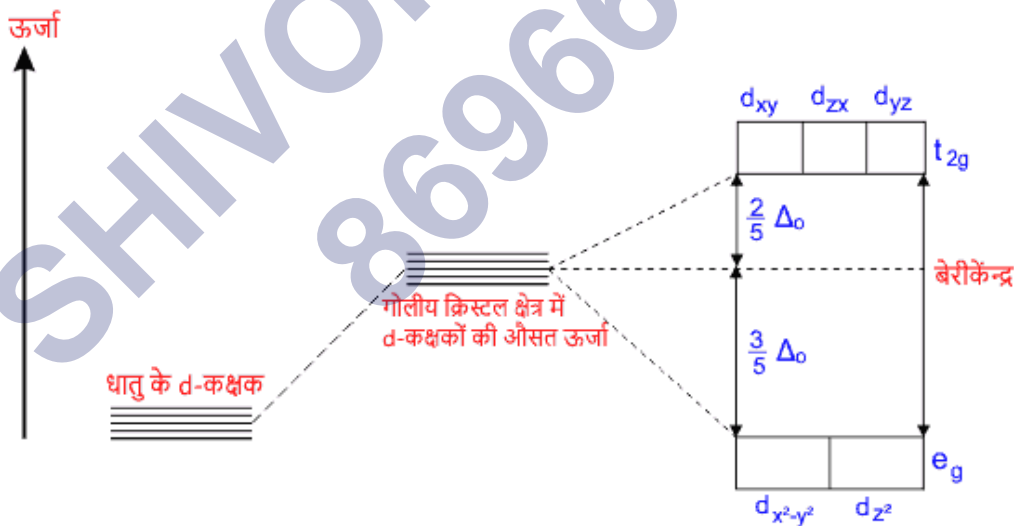
### 1. अष्टफलकीय संकुलों का क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

एक उपसहसंयोजन यौगिकों में केंद्रीय धातु आयन छः लिगेंड द्वारा घिरा होता है। अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d-कक्षकों का विपाटन निम्न प्रकार चित्र द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।



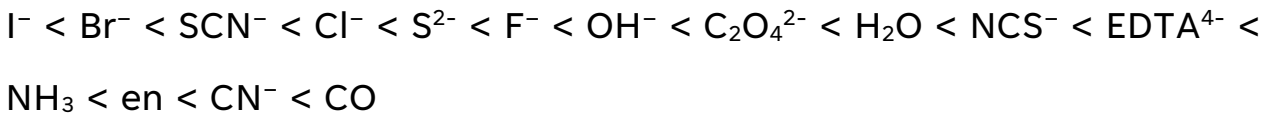
### 2. चतुष्फलकीय संकुलों का क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन यौगिकों में d-कक्षकों का विपाटन, अष्टफलकीय यौगिकों से विपरीत होता है चित्र से प्रदर्शित किया गया है।



### स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी

लिगेंडो को उनकी बढ़ती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में व्यवस्थित करने पर जो श्रेणी प्राप्त होती है उसे स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी कहती हैं। स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी में लिगेंड का क्रम निम्न प्रकार से होता है।



दुर्बल तथा प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड में अंतर-

- 1. प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड :-** वे लिगेण्ड जिनमें इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है तथा जो निम्न चक्रण के संकुल यौगिकों का निर्माण करते हैं। उन्हें प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड कहते हैं। इनकी क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा का मान उच्च प्राप्त होता है।
- 2. दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड :-** वे लिगेण्ड जिनमें इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं होता है। तथा जो उच्च चक्रण के संकुल यौगिकों का निर्माण करते हैं। उन्हें दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड कहते हैं। इनकी क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा का मान निम्न प्राप्त होता है।

### क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएं

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत द्वारा उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचना, रंग तथा चुंबकीय गुणों की व्याख्या सफलतापूर्वक की जा सकती है। लेकिन फिर भी इसमें कुछ कमियां पाई गई हैं जो निम्न प्रकार से हैं।

1. यह सिद्धांत लिगेण्ड में कक्षकों को कोई महत्व नहीं देता है।
2. कोई एक निश्चित लिगेण्ड अधिक विपाटन करता है तथा कोई कम विपाटन करता है। इसकी व्याख्या करने में यह सिद्धांत असमर्थ रहा।
3. इस सिद्धांत की कमियों को लिगेण्ड क्षेत्र सिद्धांत तथा आण्विक कक्षक सिद्धांत द्वारा दूर किया जा सकता है।

### उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन

उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति का अध्ययन सर्वप्रथम वर्नर ने किया था लेकिन वर्नर द्वारा प्रस्तुत सिद्धांत बहुत आधारभूत प्रश्नों के उत्तर देने में असमर्थ रहा।

अतः उपसहसंयोजन यौगिकों में बंधता की प्रकृति को स्पष्ट समझने के लिए कुछ सिद्धांत का प्रतिपादन किया गया। जो निम्न प्रकार से हैं।

- संयोजकता बंध सिद्धांत
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत
- लिगेण्ड क्षेत्र सिद्धांत

- आणविक कक्षक सिद्धांत

इस लेख के अंतर्गत हम संयोजकता बंध सिद्धांत का संपूर्ण अध्ययन करेंगे। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत दूसरे लेख में समझाया गया है एवं बाकी दो सिद्धांत कक्षा 12 की बुक की सीमा से बाहर हैं।

### संयोजकता बंध सिद्धांत

यह सिद्धांत लाइनस पॉलिंग ने दिया था इस सिद्धांत के अनुसार,

1. संकुल यौगिकों में केंद्रीय धातु परमाणु या आयन में उपसहसंयोजन संख्या के बराबर रिक्त कक्षक उपस्थित होते हैं। जिनमें लिगेण्डो द्वारा दिए गए इलेक्ट्रॉन का समावेश होता है।
2. केंद्रीय धातु आयन के रिक्त कक्षक संकरित होकर समान संख्या में समान ऊर्जा के नए संकरित कक्षक का निर्माण करते हैं। इन संकरित कक्षा की ज्यामिति निश्चित होती है। एवं संकुल यौगिकों की ज्यामिति निम्न प्रकार से दी गई है।

उपसहसंयोजन संख्या	संकरण का प्रकार	ज्यामिति
2	sp	एकरेखीय
3	sp <sup>2</sup>	त्रिकोणीय समतल
4	sp <sup>3</sup>	चतुष्फलकीय
4	dsp <sup>2</sup>	वर्गसमतली
5	dsp <sup>3</sup>	त्रिकोणीय द्वि-पिरामिडी
6	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	अष्टफलकीय
6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	अष्टफलकीय

3. केंद्रीय धातु के d-कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन, यौगिक के संकरण तथा ज्यामिति के अनुसार पुनः व्यवस्थित हो जाते हैं।

4. प्रत्येक लिगेण्ड के पास कम से कम एक कक्षक होता है जिसके पास एकाकी इलेक्ट्रॉन युग में होता है।
5. यदि किसी संकुल यौगिक में एक या अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं तो वह संकुल यौगिक अनुचुंबकीय प्रकृति का होता है।
6. यदि संकुल यौगिक में उपस्थित सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं तो वह संकुल प्रतिचुंबकीय प्रकृति का होता है।

### संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएं

संयोजकता बंध सिद्धांत (VBT) द्वारा उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचना तथा चुंबकीय प्रकृति की स्पष्ट व्याख्या करता है लेकिन इसमें कुछ कमियां भी हैं। जो निम्न प्रकार से हैं।

- यह सिद्धांत संकुल यौगिकों के रंग तथा स्पेक्ट्रम की व्याख्या करने में असमर्थ रहा।
- यह दुर्बल तथा प्रबल लिगेण्डो के मध्य अंतर को परिभाषित करने में असमर्थ रहा।
- यह सिद्धांत संकुल यौगिकों की क्रियाविधि की व्याख्या नहीं कर सका।
- यह सिद्धांत चार उपसहसंयोजन संख्या वाले संकुल यौगिकों के लिए चतुष्फलकीय तथा वर्गसमतली संरचनाओं का ठीक प्रकार से अनुमान नहीं लगाता है

### उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता

जटिल यौगिक में समावयवता की विवेचना कीजिए? यह प्रश्न महत्वपूर्ण है। यह परीक्षाओं में भी कई बार पूछा जा चुका है।

जब दो या अधिक यौगिकों के रसायनिक सूत्र समान होते हैं परंतु इनके संरचना सूत्र भिन्न-भिन्न होते हैं। इन यौगिकों को समावयवी यौगिक कहते हैं। तथा इस प्रकार की घटना को समावयवता कहते हैं।

### समावयवता के प्रकार

उपसहसंयोजन यौगिकों में मुख्यतः दो प्रकार की समावयवता पायी जाती है।

- त्रिविम समावयवता
- संरचनात्मक समावयवता

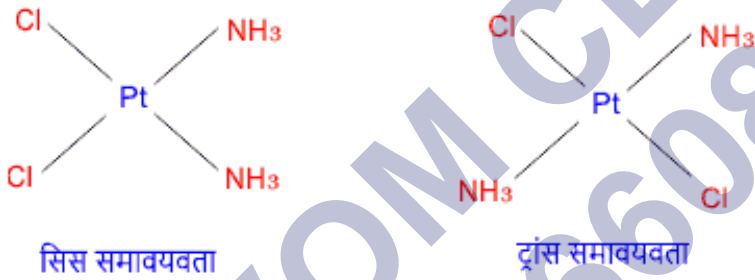
#### 1. त्रिविम समावयवता

जब दो या अधिक यौगिकों के रासायनिक सूत्र समान होते हैं। परंतु उनकी दिक् विन्यास व्यवस्थाएं भिन्न-भिन्न होती हैं। तो यह घटना त्रिविम समावयवता कहलाती है।

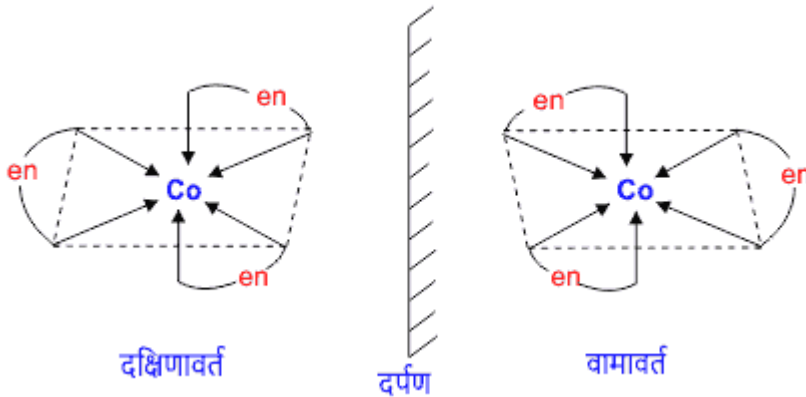
त्रिविम समावयवता निम्न प्रकार की होती हैं।

- ज्यामितीय समावयवता
- ध्रुवण (प्रकाशिक) समावयवता

**a) ज्यामितीय समावयवता :-** यह समावयवता केंद्रीय धातु आयन के चारों ओर लिगेण्डों के विभिन्न ज्यामितीय वितरण के कारण उत्पन्न होती है यह दो प्रकार की होती है। जब केंद्रीय धातु आयन के चारों ओर दो समान लिगेण्ड एक दूसरे के निकटवर्ती अर्थात्  $90^\circ$  पर होते हैं। तो उसे सिस समावयवी कहते हैं। तथा जब केंद्रीय धातु आयन के चारों ओर दो लिगेण्ड विपरीत अर्थात्  $180^\circ$  पर होते हैं तो उसे ट्रांस समावयवी कहते हैं। चित्र से स्पष्ट है।



**b) ध्रुवण (प्रकाशिक) समावयवता :-** वह संकुल यौगिक जो एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं उन्हें एक दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता है। इनका व्यवहार ध्रुवित प्रकाश के प्रति भिन्न होता है। ध्रुवण समावयवी कहलाते हैं। एवं यह घटना ध्रुवण समावयवता कहलाती है। इसे प्रकाशिक समावयवता भी कहते हैं।



## 2. संरचनात्मक समावयवता

वह संकुल यौगिक जिनमें अणुसूत्र समान होते हैं परंतु इनके संरचना सूत्र भिन्न-भिन्न होते हैं। इस घटना को संरचनात्मक समावयवता कहते हैं।

संरचनात्मक समावयवता निम्न प्रकार की होती है।

- बंधनी समावयवता
- उपसहसंयोजन समावयवता
- आयनन समावयवता
- विलायकयोजन (हाइड्रेट) समावयवता

**a) बंधनी समावयवता :-** यह समावयवता संकुल यौगिकों में उभयदंती लिगेण्ड की उपस्थिति के कारण उत्पन्न होती है।

उदाहरण -  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  तथा  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$

**b) उपसहसंयोजन समावयवता :-** यह समावयवता धनात्मक तथा ऋणात्मक उपसहसंयोजन यौगिकों के मध्य लिगेण्ड के अंतः परिवर्तन के कारण उत्पन्न होती है।

उदाहरण -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  तथा  $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$

इसमें  $\text{NH}_3$  लिगेण्ड  $\text{Co}^{3+}$  से बंधित है एवं  $\text{CN}^-$  लिगेण्ड  $\text{Cr}^{3+}$  से।

तथा दूसरे में  $\text{NH}_3$  लिगेण्ड  $\text{Cr}^{3+}$  से जुड़े हैं एवं  $\text{CN}^-$  लिगेण्ड  $\text{Co}^{3+}$  से।

**c) आयनन समावयवता**

इसको तो नाम से ही स्पष्ट होता है कि बेहद जटिल यौगिक जिनके रसायनिक सूत्र तो समान होते हैं परंतु यह बिलियन में भी नहीं देते हैं इन्हें आनंद समय पर वह भी कहते हैं एवं इस घटना को आयनन समावयवता कहते हैं।

उदाहरण -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  तथा  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$

**d) विलायकयोजन (हाइड्रेट) समावयवता**

जब जल विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है तो इस प्रकार की समावयवता को विलायकयोजन अथवा हाइड्रेट समावयवता कहते हैं।

उदाहरण -  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  तथा  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$

## उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण



- आयनिक संकुलों में भी साधारण लवणों की तरह ही पहले धनात्मक आयन को लिखा जाता है। इसके बाद ऋणात्मक आयन का नाम लिखा जाता है।  
जैसे -  $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$   
इसमें  $K^+$  आयन धनात्मक है। अतः इसका नाम सबसे पहले लिखा जाएगा। तथा  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  का नाम बाद में लिखा जाएगा
- उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण में पहले लिगेंड का नाम लिखते हैं। इससे पहले इसकी संख्या को लिखा जाता है। लिगेंडों के नाम लिखने के बाद केंद्रीय धातु आयन का नाम लिखते हैं।  
जैसे -  $[Co(NH_3)_6]$  = हेक्सा ऐम्मीन कोबाल्ट (III)  
केंद्रीय धातु आयन के नाम के बाद उसकी ऑक्सीकरण अवस्था को रोमन संख्या में कोष्ठक के बीच में लिखते हैं।
- लिगेंडों की ऑक्सीकरण संख्या अगर आपको पता है तो आप केंद्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था आसानी से ज्ञात कर सकते हैं।  
 $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$  में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था =  $4 \times K$  की ऑक्सीकरण संख्या +  $x$  +  $6 \times CN$  की ऑक्सीकरण संख्या = -4 (घात वाले)  
 $4 \times 1 + x + 6 \times (-1) = -4$   
 $x = 2$   
अतः Fe की ऑक्सीकरण अवस्था 2 है।  
कुछ लिगेंडों की ऑक्सीकरण अवस्था निम्न प्रकार से दी गई हैं।

लिगेंड	नाम	ऑक्सीकरण संख्या
K	पोटेशियम	+1
H <sub>2</sub> O	एक्वा	0
NH <sub>3</sub>	ऐम्मीन	0
NO	नाइट्रोसिल	0

F	फ्लोरो/फ्लोराइडो	-1
Cl	क्लोरो/क्लोराइडो	-1
CN	साइनो/सायनाइडो	-1
CO <sub>3</sub>	कार्बोनेटो	-2
SO <sub>4</sub>	सल्फेट	-2

4. जब संकर यौगिक में एक से अधिक लिगेंड उपस्थित होते हैं तो इनके नामकरण में अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम का उपयोग करते हैं। एक से अधिक लिगेंडों नाम निम्न प्रकार से हैं।

लिगेंडों की संख्या	Name	नाम
2	di	डाई
3	tri	ट्राई
4	tetra	टेट्रा
5	penta	पेंटा
6	hexa	हैक्सा
7	hepta	हैप्टा
8	octa	ऑक्टा
9	nona	नेना
10	deca	डेका

तथा जटिल लिगेण्डों के लिए बिस, ट्रिस टेट्रा किस आदि का प्रयोग करते हैं।

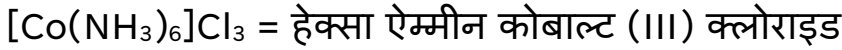
5. जब संकर ऋण आयन में उपस्थित होता है तो केंद्रीय धातु आयन के नाम के अंत में ate (ऐट) जोड़ देते हैं तथा इसके बाद ऑक्सीकरण अवस्था भी कोष्टक में रोमन संख्या में लिखते हैं।

जैसे -  $K_4[Fe(CN)_6]$  - पोटेशियम हेक्सासाइनाइडोफैरेट (III)

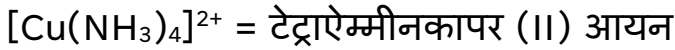
कुछ केंद्रीय धातु आयन के नाम -

केंद्रीय धातु आयन	धनात्मक या उदासीन संकर	ऋणात्मक संकर
Co	कोबाल्ट	कोबाल्टेट
Ag	सिल्वर	अर्जेन्टेट
Fe	आयरन	फैरेट
Pt	प्लैटिनम	प्लैटिनेट
Al	एलुमिनियम	एलुमिनेट
Zn	जिंक	जिंकैट
Ni	निकिल	निकिलेट
Cr	क्रोमियम	क्रोमेट
Hg	मर्करी	मर्क्रेट

6. धन आयनिक तथा उदासीन संकर में सबसे पहले लिगेंड तथा बाद में केंद्रीय धातु आयन फिर ऑक्सीकरण अवस्था लिखते हैं। जैसे -



7. जब संकर धन आयनित या उदासीन होते हैं तो इनके नामकरण में पहले लिगेंड की संख्या तथा बाद में केंद्रीय धातु आयन फिर ऑक्सीकरण अवस्था को लिखते हैं।



## लिगेंड

कोई भी परमाणु या आयन जिसमें केंद्रीय धातु परमाणु को इलेक्ट्रॉन युग्म में त्यागने की प्रवृत्ति होती है। उस लिगेंड कहते हैं। लिगेंड एक दाता के रूप में कार्य करता है।

लिगेंड के प्रकार

संयोजकता के आधार पर लिगेंड को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है।

- एकदंतुक लिगेंड
- द्विदंतुक लिगेंड
- त्रिदंतुक लिगेंड
- बहुदंतुक लिगेंड

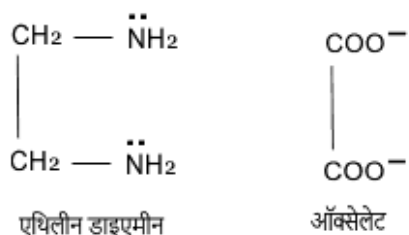
1. **एकदंतुक लिगेंड** :- वह लिगेंड जिनके पास केवल एक दाता परमाणु होता है तथा जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म को केंद्रीय धातु परमाणु को त्यागने की प्रवृत्ति रखता है। उसे एकदंतुक लिगेंड कहते हैं।

**उदाहरण** - यह लिगेंड धनायन, ऋणायन तथा उदासीन अणु हो सकते हैं।

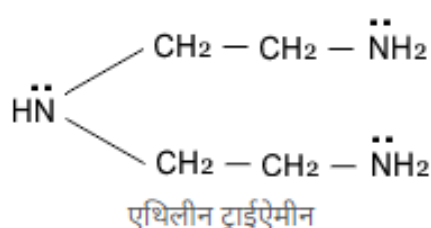
$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  आदि एकदंतुक लिगेंड के उदाहरण हैं

2. **द्विदंतुक लिगेंड** :- वे लिगेंड जिनके पास दो दाता परमाणु उपस्थित होते हैं। तथा यह दो इलेक्ट्रॉन युग्म को केंद्रीय धातु परमाणु को त्यागने की प्रवृत्ति रखते हैं। उसे द्विदंतुक लिगेंड कहते हैं।

**उदाहरण** -

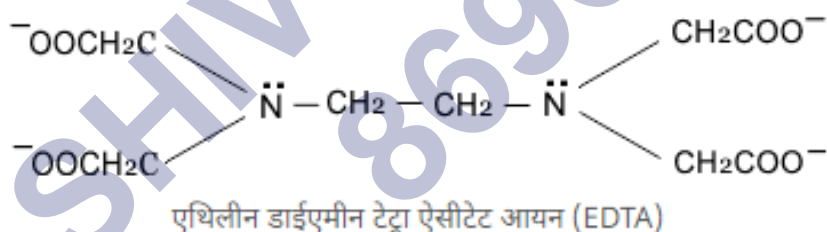


3. **त्रिदंतुक लिगेण्ड :-** वे लिगेण्ड जिनके पास तीन दाता परमाणु उपस्थित होते हैं। उन्हें कहते हैं।  
उदाहरण -



4. **बहुदंतुक लिगेण्ड :-** वह लिगेण्ड जिनके पास दो से अधिक दाता परमाणु उपस्थित होते हैं। तथा इनमें केंद्रीय धातु परमाणु को दो से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्म को देने की क्षमता होती है। उसे बहुदंतुक लिगेण्ड कहते हैं।

उदाहरण -



### आवेश के आधार पर

आवेश के आधार पर लिगेण्ड तीन प्रकार के होते हैं।

#### 1. धनावेशित लिगेण्ड

वह लिगेण्ड जिन पर धन आवेश होता है उन्हें धनावेशित लिगेण्ड कहते हैं।

उदाहरण -  $\text{NO}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  आदि।

#### 2. ऋणावेशित लिगेण्ड

वह लिगेण्ड जिन पर ऋण आवेश होता है उन्हें ऋणावेशित लिगेण्ड कहते हैं।

**उदाहरण** -  $F^-$  ,  $Cl^-$  ,  $OH^-$  ,  $NO_2^-$  ,  $SO_4^-$  आदि।

### 3. उदासीन लिगेण्ड

वह लिगेण्ड जिन पर कोई आवेश नहीं होता है अर्थात् उदासीन होते हैं। तो उन्हें उदासीन लिगेण्ड कहते हैं।

**उदाहरण** -  $H_2O$  ,  $R_2NH$  ,  $NO$ , पिरिडीन ( $C_5H_5N$ ) आदि।

### कीलेट लिगेण्ड

जब बहुदंतुक लिगेण्ड दो या दो से अधिक दाता परमाणुओं द्वारा धातु आयन से जुड़ता है तो एक चक्रीय वलय का निर्माण होता है। जिसे कीलेट कहते हैं तथा इस प्रकार के लिगेण्ड को कीलेट लिगेण्ड कहते हैं।

**उदाहरण** - एथिलीन डाईएमीन, एथिलीन ट्राईएमीन, EDTA आदि।

### उभयदंतुक लिगेण्ड

वह लिगेण्ड जिनके पास दो या अधिक दाता परमाणु उपस्थित होते हैं परंतु संकुल बनाते समय यह केवल एक ही परमाणु का उपयोग करते हैं। तो इन्हें उभयदंतुक लिगेण्ड कहते हैं।

**उदाहरण** -  $NO_2^-$  नाइट्रो , नाइट्राइट ( $ONO^-$ ), सायनाइड ( $CN^-$ ) आदि।

## उपसहसंयोजक यौगिकों का वर्नर सिद्धांत

उपसहसंयोजक यौगिकों की संरचनाओं के संबंध में वैज्ञानिक अल्फ्रेड वर्नर ने एक सिद्धांत का प्रतिपादन किया जिसे उपसहसंयोजक यौगिकों का वर्नर सिद्धांत कहते हैं।

इस सिद्धांत की कुछ प्रमुख अवधारणाएं निम्न प्रकार से हैं।

1. उपसहसंयोजक यौगिकों में धातुएं, दो प्रकार की संयोजकता प्रदर्शित करते हैं।

- प्राथमिक संयोजकता
- द्वितीयक संयोजकता

**α) प्राथमिक संयोजकता :-** प्राथमिक संयोजकता सामान्य रूप से आयनिक होती है तथा यह ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती है। इसका मान प्रत्येक धातु के लिए निश्चित नहीं होता है। प्राथमिक संयोजकता को रेखाओं (डॉट लाइन ..... ) द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

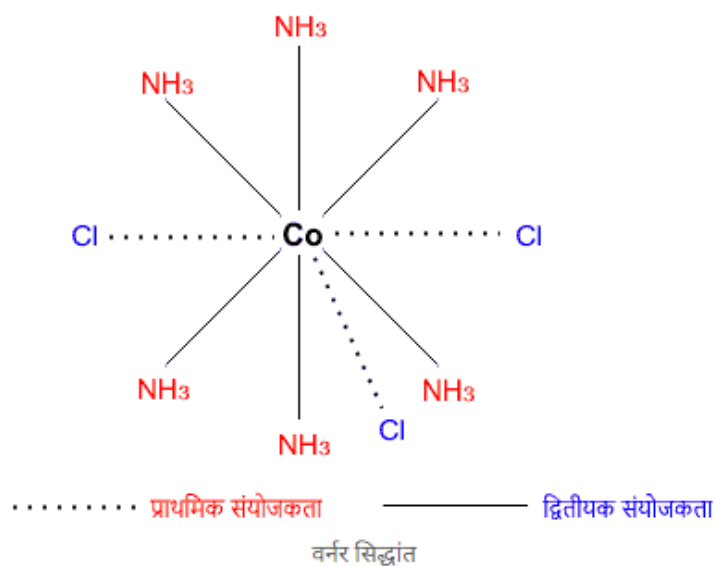
- b) **द्वितीयक संयोजकता** :- द्वितीयक संयोजकता आयनिक नहीं होती हैं। तथा यह उदासीन अणुओं अथवा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती है। इसका मान प्रत्येक धातु के लिए निश्चित होता है। द्वितीयक संयोजकता, संकुल यौगिकों में धातु की उपसहसंयोजन संख्या को दर्शाती है। इसे सीधी लाइनों (-) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।
- केंद्रीय धातु (परमाणु अणु या आयन) में अपनी प्राथमिक तथा द्वितीयक संयोजकता को संतुष्ट करने की प्रवृत्ति होती है। प्राथमिक संयोजकता ऋणायनों द्वारा संतुष्ट होती है जबकि द्वितीयक संयोजकता उदासीन अणुओं अथवा ऋणायनों द्वारा संतुष्ट होती है।
  - प्राथमिक संयोजकता उपसहसंयोजन परिसर के बाहर होती है जबकि द्वितीयक संयोजकता उपसहसंयोजन परिसर के अंदर होती है।

### वर्नर सिद्धांत की सीमाएं

संकुल यौगिकों का कुछ निश्चित धातु ही निर्माण करती हैं सभी अन्य धातु में संकुल यौगिकों का निर्माण नहीं करती हैं। वर्नर सिद्धांत संकुल यौगिकों में चुंबकीय तथा प्रकाशित गुण के बारे में व्याख्या नहीं कर सका। संकुल यौगिकों की ज्यामिति निश्चित होती है इसका उत्तर देने में यह सिद्धांत असमर्थ रहा।

### उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचनाएं

**ल्यूटियों कोबाल्टिक क्लोराइड ( $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ )** :- इस संकुल यौगिक में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था +3 होती है यह नारंगी-पीले रंग का क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होता है। इसकी प्राथमिक संयोजकता तीन होती है। कोबाल्ट की उपसहसंयोजन संख्या 6 है। अतः इसकी द्वितीयक संयोजकता 6 होगी। तब इस प्रकार 6  $\text{NH}_3$  अणु कोबाल्ट से द्वितीयक संयोजकता द्वारा जुड़ने चाहिए। तब वर्नर सिद्धांत के आधार पर संकुल यौगिकों की संरचना निम्न प्रकार होगी।



### द्विक लवण तथा संकुल में अंतर

जो यौगिक जल में अपने आयनों में वियोजित हो जाते हैं। उन्हें द्विक लवण कहते हैं। जबकि जो यौगिक जल में अपने आयनों में वियोजित नहीं होते हैं उन्हें संकुल कहते हैं।

KCl द्विक लवण का एक उदाहरण है जबकि  $K_4[Fe(CN)_6]$  एक संकुल यौगिक का उदाहरण है।

### उपसहसंयोजन संख्या

लिगेण्डों की अधिकतम संख्या, जो किसी केंद्रीय धातु परमाणु या आयन के साथ संयोग करती है तब उसे उस केंद्रीय धातु परमाणु या आयन की उपसहसंयोजन संख्या कहते हैं। इसे समन्वय संख्या भी कहते हैं।

### उपसहसंयोजन संख्या के उदाहरण

$K_4[Fe(CN)_6]$  में  $Fe^{2+}$  आयन से 6CN<sup>-</sup> लिगेण्ड जुड़े हैं। अतः इसकी उपसहसंयोजन संख्या 6 है। एवं  $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$  तथा  $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$  में Fe और Ni लिगेण्ड की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 है।

किसी धातु परमाणु या आयन से जुड़े कुल दाता परमाणुओं की संख्या को उपसहसंयोजन संख्या कहते हैं।

### केंद्रीय धातु परमाणु

उपसहसंयोजक संख्या योगी को मैं धातु परमाणु या आयन कुछ निश्चित परमाणु यक परमाणुओं के समोसे स्थाई रूप से जुड़े रहते हैं तब इस धातु परमाणु या आयन को केंद्रीय धातु परमाणु या आयन कहते हैं।



उदाहरण -  $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_6]$  तथा  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  में केंद्रीय धातु परमाणु आयन क्रमशः  $\text{Ni}^{2+}$  ,  $\text{Ag}^+$  तथा  $\text{Co}^{3+}$  हैं।

### केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

किसी संकुल में केंद्रीय परमाणु से जुड़े सभी लिगेण्ड्स को जब उनके साझे किए गए इलेक्ट्रोड युग्म सहित हटा लिया जाए तो उसे केंद्रीय परमाणु पर उपस्थित आदेश को उस केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं।

### उदाहरण -

- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  में Cu की ऑक्सीकरण संख्या +2 है।
- $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{3-}$  में कापर की ऑक्सीकरण संख्या +1 है।

### होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकर

वह संकर यौगिक जिसमें केंद्रीय धातु परमाणु या आयन केवल एक प्रकार के ही दाता समूह से जुड़ा होता है तो उसे होमोलेप्टिक संकर यौगिक कहते हैं।

उदाहरण -  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  तथा  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  आदि होमोलेप्टिक संकर यौगिक के उदाहरण हैं।

वह संकर यौगिक जिसमें केंद्रीय धातु परमाणु या आयन एक से अधिक प्रकार के दाता समूह से जुड़े रहते हैं। तो उसे हेट्रोलेप्टिक संकर यौगिक कहते हैं।

उदाहरण -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^+$  तथा  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^+$  आदि हेट्रोलेप्टिक संकर यौगिक के उदाहरण हैं।

### समन्वय मंडल

केंद्रीय परमाणु या आयन से जुड़े लिगेण्ड्स को जब एक साथ वर्गाकार कोष्टक में लिखा जाता है तब यह सभी मिलकर समन्वय मंडल कहलाते हैं।

उदाहरण -  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  में  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  समन्वय मंडल है तथा  $\text{K}^+$  प्रति आयन है।

## NCERT SOLUTIONS

## पाठ्यनिहित प्रश्न (पृष्ठ संख्या 260)

प्रश्न 1 निम्न समन्वयन यौगिकों के सूत्र लिखिए -

- टेट्राएमीन डाइएक्वा कोबाल्ट (III) क्लोराइड
- पोटैशियम टेट्रासायनो निकिलेट (II)
- ट्रिस (एथेन-1,2-डाइएमीन), क्रोमियम (III) क्लोराइड
- एमीनब्रोमीडोक्लोरीडोनाइट्रीटो-N-प्लैटिनेट(II)
- डाइक्लोरीडो बिस (एथेन-1,2-डाइएमीन) प्लैटिनम
- नाइट्रेट (vi) आयरन (III) हेक्सा सायनो फेरैट (II)

उत्तर-

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$
- $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
- $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl} \text{NO}_2]^-$
- $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$
- $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

प्रश्न 2 निम्न समन्वयन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए -

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$

उत्तर-

- हेक्साएमीन कोबाल्ट (III) क्लोराइड
- पेण्टाएमीनक्लोरीडो कोबाल्ट (III) क्लोराइड
- पोटैशियम हेक्सा सायनोफेरेट (III)
- पोटैशियम ट्राइऑक्सेलेटो फेरेट (III)
- पोटैशियम टेट्राक्लोरीडो पेलेडेट (II)
- डाइएमीनक्लोरीडो (मेथेनामीन)प्लैटिनम (II) क्लोराइड।।

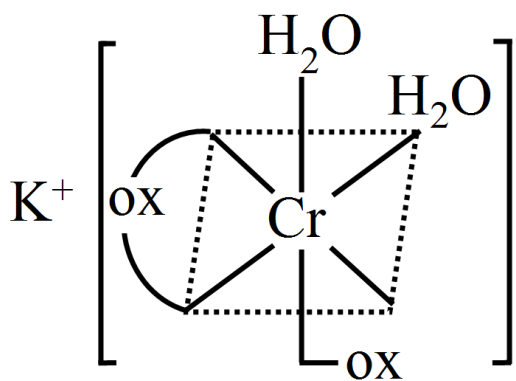
### पाठ्यनिहित प्रश्न (पृष्ठ संख्या 264)

प्रश्न 3 निम्न संकुलों में किस प्रकार की समावयवता पायी जाती है, दर्शाइये एवं इन समावयवियों की संरचना बनाइये -

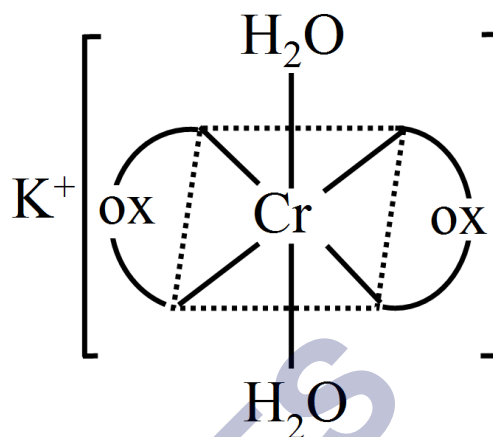
- $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$
- $[Co(en)_3]Cl_3$
- $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$
- $Pt(NH_3)(H_3O)Cl_2$

उत्तर-

- $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$
- इसके लिए ज्यामितीय (सिस-ट्रान्स) तथा प्रकाशिक समावयव सम्भव हैं।

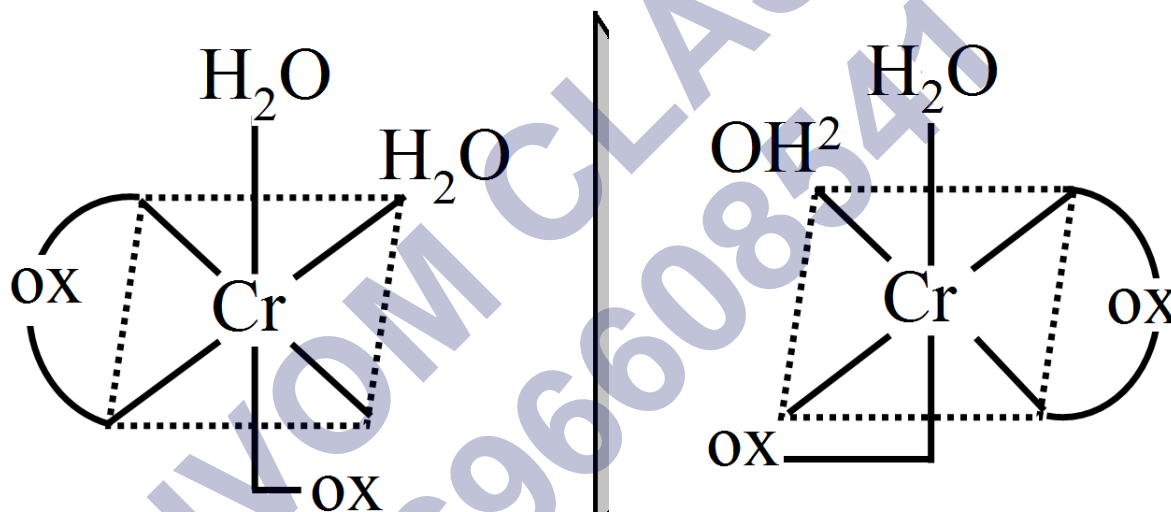


समपक्ष (सिस)



विपक्ष (ट्रान्स)

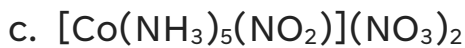
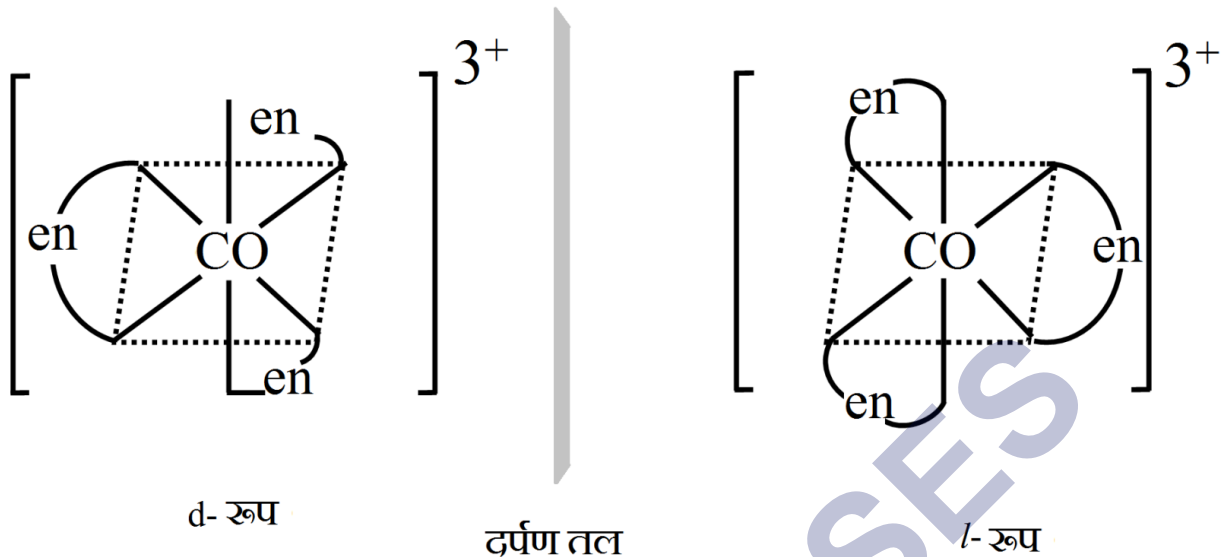
ii. सिस के प्रकाशिक समावयव (d- तथा l-)



दर्पण तल

b.  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

सिस के प्रकाशिक समावयव (d- तथा l-)

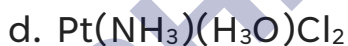
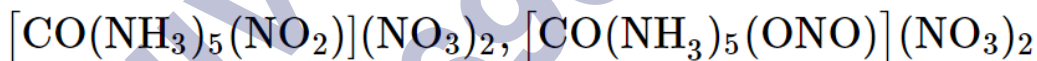


इसके दो प्रकाशिक समावयव हो सकते हैं।

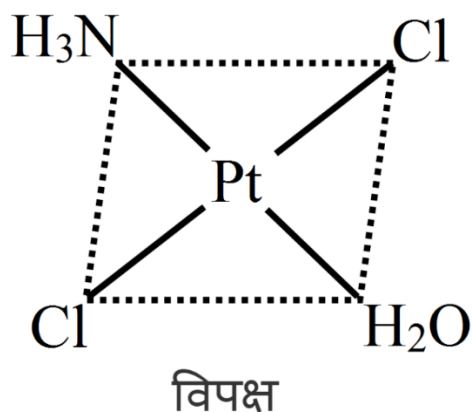
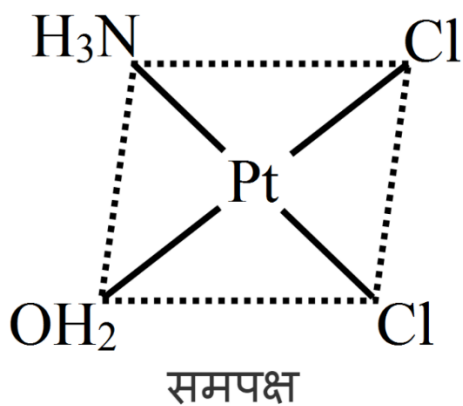
i. आयनन समावयव- निम्न समावयव सम्भव हैं (इसके दो आयनन तथा दो बन्धनी समावयव सम्भव हैं)।



ii. बन्धनी समावयव-

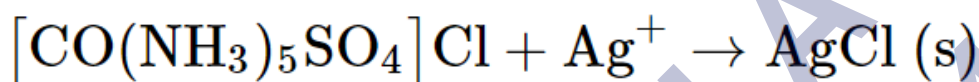
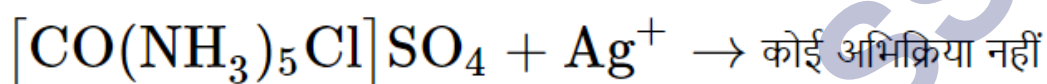
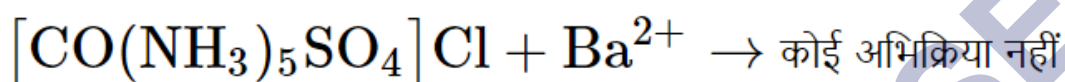
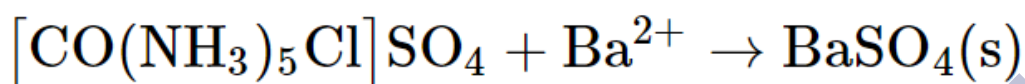


इसके दो ज्यामितीय समावयव (सिस-, ट्रान्स-) सम्भव हैं।



प्रश्न 4 इसका प्रमाण दीजिए कि  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  तथा  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$  आयनन समावयव हैं।

उत्तर- आयनन समावयव जल में घुलकर भिन्न आयन देते हैं, इसलिए विभिन्न अभिकर्मकों के साथ भिन्न-भिन्न अभिक्रियाएँ देते हैं।



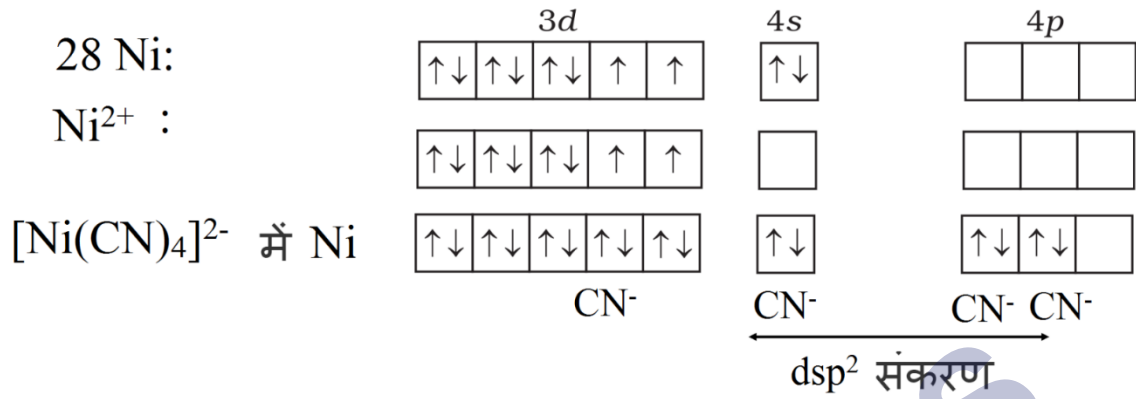
चूँकि दिए गए संकुल विभिन्न अभिकर्मकों के साथ भिन्न अभिक्रियाएँ देते हैं, अतः ये आयनन समावयव हैं।

### पाठ्यनिहित प्रश्न (पृष्ठ संख्या 272)

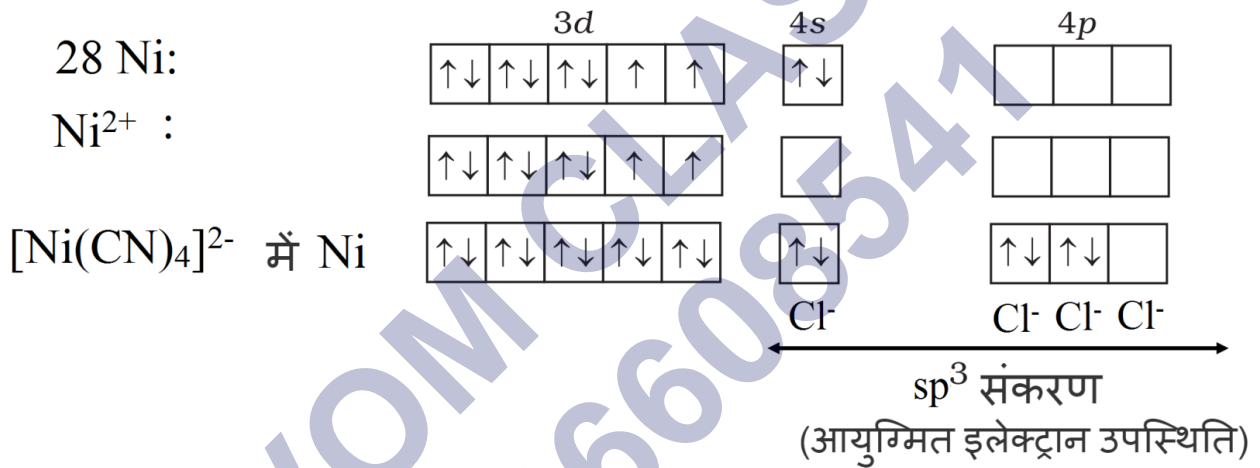
प्रश्न 5 संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त के आधार पर समझाइए कि वर्ग समतलीय संरचना वाला  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  आयन प्रतिचुम्बकीय है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति वाला  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  आयन अनुचुम्बकीय है।

उत्तर-  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  का चुम्बकीय व्यवहार  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  - Ni का परमाणु क्रमांक 28 है।

Ni,  $\text{Ni}^{2+}$  तथा  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  में निकिल की अवस्था के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्नलिखित हैं-



संकुल आयन [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> प्रतिचुम्बकीय है; क्योंकि इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं।  
 [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> का चुम्बकीय व्यवहार [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> इसमें Cl दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है तथा यह इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं करता है।



संकुल आयन [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> के d-उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं, इसलिए यह अनुचुम्बकीय होता है।

प्रश्न 6 [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> अनुचुम्बकीय है, जबकि [Ni(CO)<sub>4</sub>] प्रतिचुम्बकीय है यद्यपि दोनों चतुष्फलकीय हैं। क्यों?

उत्तर- [Ni(CO)<sub>4</sub>] में निकिल शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है, जबकि [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> में यह +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। CO लिगेण्ड की उपस्थिति में निकिल के अयुग्मित d- इलेक्ट्रॉन युग्मित हो जाते हैं, परन्तु Cl<sup>-</sup> दुर्बल लिगेण्ड होने के कारण अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों को युग्मित करने योग्य नहीं होता है। अतः [Ni(CO)<sub>4</sub>] में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं होता, इसलिए यह प्रतिचुम्बकीय है तथा [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण यह अनुचुम्बकीय होता है।

प्रश्न 7  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  प्रबल अनुचुम्बकीय है, जबकि  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  दुर्बल अनुचुम्बकीय। समझाइए।

उत्तर-  $\text{CN}^-$  (प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में,  $3d$ - इलेक्ट्रॉन युग्मित होकर केवल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन छोड़ते हैं।  $d^2sp^3$  संकरण वाला आन्तरिक कक्षक संकुल बनता है। इसलिए  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  दुर्बल अनुचुम्बकीय होता है।  $\text{H}_2\text{O}$  (दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में  $3d$ - इलेक्ट्रॉन युग्मित नहीं होते अर्थात् संकरण  $sp^3d^2$  है जो बाह्य कक्षक संकुल, जिसमें पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, बनाता है, इसलिए  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  प्रबल अनुचुम्बकीय होता है।

प्रश्न 8 समझाइए कि  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  एक आन्तरिक कक्षक संकुल है, जबकि  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  एक बाह्य कक्षक संकुल है।

उत्तर-  $\text{NH}_3$  की उपस्थिति में  $\text{Co}$  के  $3d$ -इलेक्ट्रॉन युग्मित होकर दो रिक्त  $d$ -कक्षक छोड़ते हैं जो  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  की स्थिति में आन्तरिक कक्षक संकुल बनाने वाले  $d^2sp^3$  संकरण में सम्मिलित होते हैं।  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  में निकिल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका विन्यास 28 है। इसमें बाह्य कक्षक संकुल बनाने वाला  $sp^3d^2$  संकरण में सम्मिलित होता है।

प्रश्न 9 वर्ग समतली  $[(\text{Pt}(\text{CN})_4)]^{2-}$  आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाइए।

उत्तर-

78Pt आवर्त सारणी के वर्ग 10 में स्थित होता है तथा इसका विन्यास  $5d^96s^1$  है।



अतः  $\text{Pt}^{2+}$  का विन्यास  $d^8$  है।

वर्ग समतली संरचना के लिए संकरण  $dsp^2$  होता है। चूंकि  $5d$  में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्मित होकर  $dsp^2$  संकरण के लिए एक रिक्त  $d$ -कक्षक बनाते हैं, अतः कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होता।



प्रश्न 10 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को प्रयुक्त करते हुए समझाइए कि कैसे हेक्साऐक्वा मैंगनीज (II) आयन में पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, जबकि हेक्सासायनो आयन में केवल एक ही अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है।

उत्तर- ऑक्सीकरण अवस्था +2 में Mn का विन्यास  $3d^5$  होता है। लिगेण्ड के रूप में  $H_2O$  (दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में इन पाँच इलेक्ट्रॉनों का वितरण  $t_{2g}^3 e_g^2$  होता है अर्थात् सभी इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रह जाते हैं। लिगेण्ड के रूप में  $CN^-$  (प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में वितरण  $t_{2g}^5 e_g^0$  है। अर्थात् दो  $t_{2g}$  कक्षकों में युग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, जबकि तीसरे  $t_{2g}$  कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है।

### अभ्यास (पृष्ठ संख्या 275-277)

प्रश्न 1 वर्नर की अभिधारणाओं के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबन्धन को समझाइए।

उत्तर-उपसहसंयोजन यौगिकों में आबन्धन को समझाने के लिए वर्नर ने सन् 1898 में उपसहसंयोजन यौगिकों का सिद्धान्त प्रस्तुत किया। इस सिद्धान्त की मुख्य अभिधारणाएँ निम्नलिखित हैं-

उपसहसंयोजन यौगिकों में धातुएँ दो प्रकार की संयोजकताएँ दर्शाती हैं- प्राथमिक तथा द्वितीयक।

प्राथमिक संयोजकताएँ सामान्य रूप से धातु परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था से सम्बन्धित होती हैं। तथा आयननीय होती हैं। ये संयोजकताएँ ऋणात्मक आयनों द्वारा सन्तुष्ट होती हैं।

द्वितीयक संयोजकताएँ धातु परमाणु की उपसहसंयोजन संख्या से सम्बन्धित होती हैं। द्वितीयक संयोजकताएँ अन-आयननीय होती हैं। ये उदासीन अणुओं अथवा ऋणात्मक आयनों द्वारा सन्तुष्ट होती हैं। द्वितीयक संयोजकता उपसहसंयोजन संख्या के बराबर होती है तथा इसका मान किसी धातु के लिए सामान्यतः निश्चित होता है।

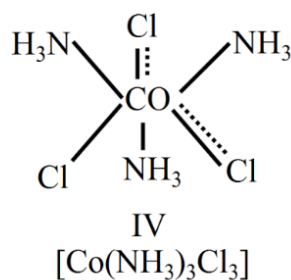
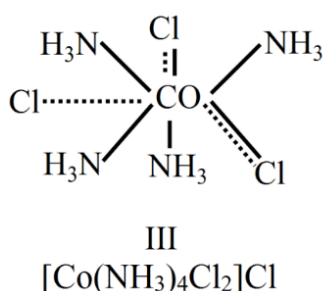
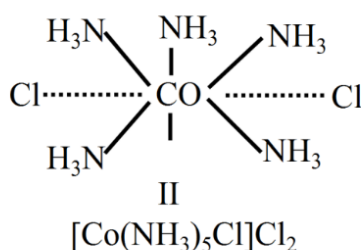
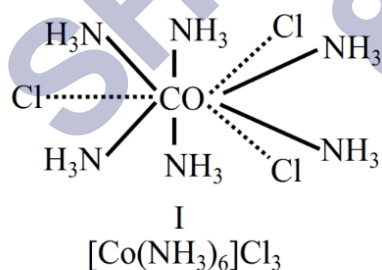
धातु से द्वितीयक संयोजकता से आबन्धित आयन समूह विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या के अनुरूप दिक्स्थान में विशिष्ट रूप से व्यवस्थित रहते हैं।

आधुनिक सूत्रीकरण में इस प्रकार की दिक्स्थान व्यवस्थाओं को समन्वये बहुफलक कहते हैं। गुरुकोष्ठक में लिखी स्पीशीज संकुल तथा गुरु कोष्ठक के बाहर लिखे आयन प्रति आयन कहलाते हैं। उन्होंने यह भी अभिधारणा दी कि संक्रमण तत्वों के समन्वय यौगिकों में सामान्यतः अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय व वर्ग समतली ज्यामितियाँ पायी जाती हैं। इस प्रकार  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  तथा  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  की ज्यामितियाँ अष्टफलकीय हैं, जबकि  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  तथा  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  क्रमशः चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतली हैं।

उपर्युक्त अभिधारणाओं से वर्नर, जिसने निम्नलिखित यौगिकों को कोबाल्ट (III) क्लोराइड की  $\text{NH}_3$  से अभिक्रिया करके बनाया, ने इन यौगिकों (उपसहसंयोजक) की संरचना की सफलतापूर्वक व्याख्या की जिसका वर्णन निम्नलिखित है -

- $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  नारंगी
- $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  गुलाबी
- $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  बैंगनी
- $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  बैंगनी
- $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  हरा

$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  के विभिन्न रंगों का कारण यह है कि यह समपक्ष तथा विपक्ष समावयव के रूप में उपस्थित होता है।



..... प्राथमिक संयोजकता  
या ऑक्सीकरण  
अवस्था

..... द्वितीयक संयोजकता  
या उपसहसंयोजन  
संख्या

प्रश्न 2  $\text{FeSO}_4$  विलयन तथा  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  विलयन का 1 : 1 मोलर अनुपात में मिश्रण  $\text{Fe}^{2+}$  आयन का परीक्षण देता है, परन्तु  $\text{CuSO}_4$  व जलीय अमोनिया का 1 : 4 मोलर अनुपात में मिश्रण  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों का परीक्षण नहीं देता। समझाइए क्यों?

उत्तर-  $\text{FeSO}_4$  विलयन को  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  विलयन में 1 : 1 मोलर अनुपात में मिश्रित करने पर एक द्विक-लवण प्राप्त होता है, जिसे मोहर लवण ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) कहते हैं। यह निम्न प्रकार आयनित होता है-  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$  विलयन में  $\text{Fe}^{2+}$  आयनों की उपस्थिति के कारण यह  $\text{Fe}^{2+}$  आयन का परीक्षण देता है। जब  $\text{CuSO}_4$  विलयन को जलीय अमोनिया में 1 : 4 मोलर अनुपात में मिश्रित किया जाता है, तो संकर लवण  $[\text{Cu}(\text{NH}_4)_4]\text{SO}_4$  प्राप्त होता है। यह विलयन में निम्न प्रकार आयनित होता है-  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \Rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  संकर आयन  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  पुनः आयनित होकर  $\text{Cu}^{2+}$  आयन नहीं देता है। इसलिए विलयन  $\text{Cu}^{2+}$  आयन का परीक्षण नहीं देता है।

प्रश्न 3 प्रत्येक के दो उदाहरण देते हुए निम्नलिखित को समझाइए-समन्वय समूह, लिगेण्ड, उपसहसंयोजन संख्या, उपसहसंयोजन बहुफलक, होमोलेप्टिक तथा हेटरोलेप्टिक।

उत्तर- उपसहसंयोजन सत्ता या समन्वय समूह (Coordination entity): केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आबन्धित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता का निर्माण करते हैं।

उदाहरणार्थ:  $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$  एक उपसहसंयोजन सत्ता है। जिसमें कोबाल्ट आयन तीन अमोनिया अणुओं तथा तीन क्लोराइड आयनों से घिरा है। अन्य उदाहरण हैं-  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  आदि।

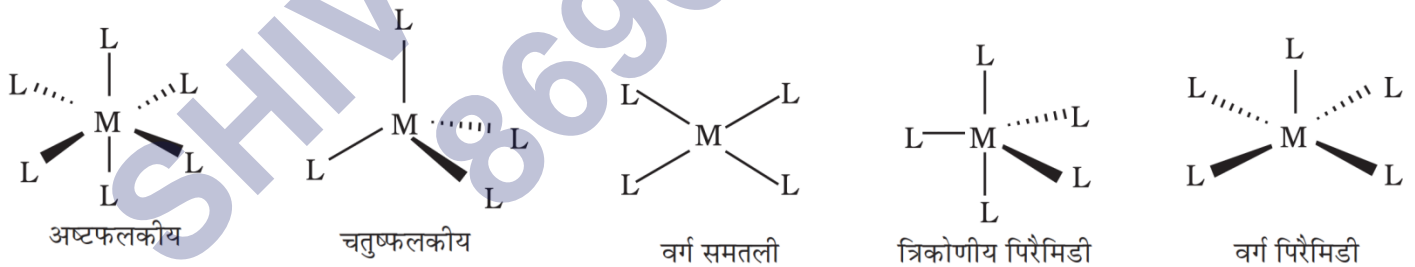
लिगेण्ड (Ligand): उपसहसंयोजन सत्ता में केन्द्रीय परमाणु/ आयन से परिबद्ध आयन अथवा अणु लिगेण्ड कहलाते हैं। ये सामान्य आयन हो सकते हैं; जैसे-  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$  छोटे अणु हो सकते हैं; जैसे-  $\text{H}_2\text{O}$  या  $\text{NH}_3$ , बड़े अणु हो सकते हैं; जैसे-  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  या  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$  अथवा वृहदाणु भी हो सकते हैं; जैसे- प्रोटीन।

उपसहसंयोजन संख्या (Coordination number): एक संकुले में धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या (CN) उससे आबन्धित लिगेण्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है, जो सीधे धातु आयन से जुड़े हों।

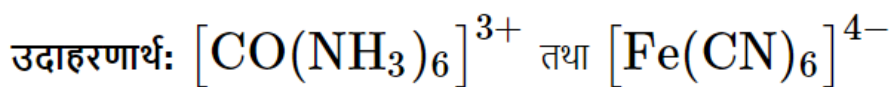
उदाहरणार्थ: संकुल आयनों  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  तथा  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 है। इसी प्रकार संकुल आयनों  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  और  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  में Fe और Co दोनों की समन्वय संख्या 6 है क्योंकि  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  तथा en (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) द्विदन्तुर लिगेण्ड हैं। उपसहसंयोजन संख्या के सन्दर्भ में यह तथ्य महत्त्वपूर्ण है कि केन्द्रीय परमाणु/ आयन की उपसहसंयोजन संख्या केन्द्रीय परमाणु/ आयन तथा लिगेण्ड के मध्य बने केवल  $\sigma$  (सिग्मा) आबन्धों की संख्या के आधार पर ही निर्धारित की जाती है। यदि लिगेण्ड तथा केन्द्रीय परमाणु/ आयन के मध्य  $\pi$  (पाई) आबन्ध बने हों तो उन्हें नहीं गिना जाता।

उपसहसंयोजन बहुफलक (Coordination polyhedron): केन्द्रीय परमाणु/ आयन से सीधे जुड़े लिगेण्ड परमाणुओं की दिक्स्थान व्यवस्था (spacial arrangement) को उपसहसंयोजन बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय मुख्य हैं।

उदाहरणार्थ:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  अष्टफलकीय है,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  चतुष्फलकीय है तथा  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  वर्ग समतलीय है। चित्र-1 में विभिन्न उपसहसंयोजन बहुफलकों की आकृतियाँ दर्शायी गई हैं।



होमोलेप्टिक (Homoleptic): संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह (लिगेण्ड) से जुड़ा रहता है, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।



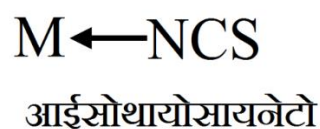
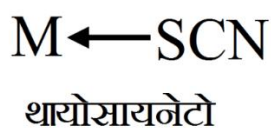
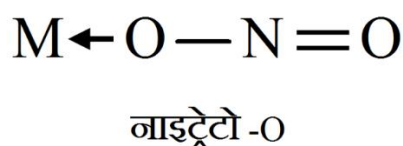
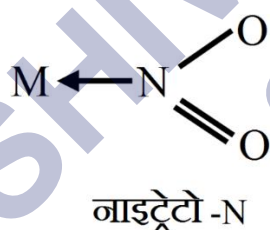
हेटरोलेप्टिक (Heteroleptic): संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों (लिगेण्डों) से जुड़ा रहता है, हेटरोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

उदाहरणार्थ:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  तथा  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$

प्रश्न 4 एकदन्तुर, द्विदन्तुर तथा उभयदन्तुर लिगेण्ड से क्या तात्पर्य है? प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।

उत्तर- लिगेण्ड का एक परमाणु दाता परमाणु होता है जो केन्द्रीय धातु आयन को एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म दान करके उपसहसंयोजक आबन्ध बनाता है। जब एक लिगेण्ड धातु आयन से एक दाता परमाणु द्वारा परिबद्ध होता है; जैसे-  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  या  $\text{NH}_3$  तो लिगेण्ड एकदन्तुर (unidentate) कहलाता है। जब लिगेण्ड दो दाता परमाणुओं द्वारा परिबद्ध होता है; जैसे-  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) अथवा  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (ऑक्सेलेट) तो ऐसा लिगेण्ड द्विदन्तुर कहलाता है।

वह लिगेण्ड जो दो भिन्न परमाणुओं द्वारा जुड़ सकता है, उसे उभयदन्ती संलग्नी या उभयदन्तुर लिगेण्ड कहते हैं। ऐसे लिगेण्ड के उदाहरण हैं-  $\text{NO}_2^-$  तथा  $\text{SCN}^-$  आयन।  $\text{NO}_2^-$  आर्यन केन्द्रीय धातु परमाणु/ आयन से या तो नाइट्रोजन द्वारा अथवा ऑक्सीजन द्वारा संयोजित हो सकता है। इसी प्रकार  $\text{SCN}^-$  आयन सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा संयोजित हो सकता है।



प्रश्न 5 निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में धातुओं के ऑक्सीकरण अंक का उल्लेख कीजिए-





उत्तर-

a. माना कि दिये गये संकर आयनों में धातु के ऑक्सीकरण अंक  $x$  हैं। अतः

$$x + (0) + (-1) + 2 \times (0) = +2$$

$$\therefore x = +3$$

b. माना कि दिये गये संकर आयनों में धातु के ऑक्सीकरण अंक  $x$  हैं। अतः

$$x + 2 \times (-1) + 2 \times (0) = +1$$

$$\therefore x = +3$$

c. माना कि दिये गये संकर आयनों में धातु के ऑक्सीकरण अंक  $x$  हैं। अतः

$$x + 4 \times (-1) = -2$$

$$\therefore x = +2$$

d. माना कि दिये गये संकर आयनों में धातु के ऑक्सीकरण अंक  $x$  हैं। अतः

$$3 \times (+1) + x + 6 \times (-1) = 0$$

$$\therefore x = +3$$

e. माना कि दिये गये संकर आयनों में धातु के ऑक्सीकरण अंक  $x$  हैं। अतः

$$x + 3 \times (0) + 3 \times (-1) = 0$$

$$\therefore x = +3$$

प्रश्न 6 IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के लिए सूत्र लिखिए-

- देट्राहाइड्रोक्सो जिंकेट (II)
- पोटैशियमटेट्राक्लोरीडो पेलेडेट (II)
- डाइएमीन डाइक्लोरीडो प्लैटिनम (II)
- पोटैशियम टेट्रासायनो निकिलेट (II)
- पेण्टाएमीन नाइट्रियो-0-कोबाल्ट (III)
- हेक्साएमीन कोबाल्ट (III) सल्फेट
- पोटैशियम ट्राई (ऑक्सेलेटो) क्रोमेट (III)
- हेक्साएमीन प्लैटिनम (IV)
- टेट्राब्रोमीडो क्यूप्रेट (II)
- पेण्टाएमीन नाइट्रियो -N- कोबाल्ट (III)।

उत्तर-

- $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
- $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2 (\text{SO}_4)_3$
- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$
- $[\text{Cu}(\text{Br})_4]^{2-}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$

प्रश्न 7 IUPAC नियमों का उपयोग करते हुए निम्न के सही नाम लिखिए -

- $[\text{CO}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$
- $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{CO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$
- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{NiCl}_4]^{2-}$
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
- $[\text{CO}(\text{en})_3]^{3+}$
- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

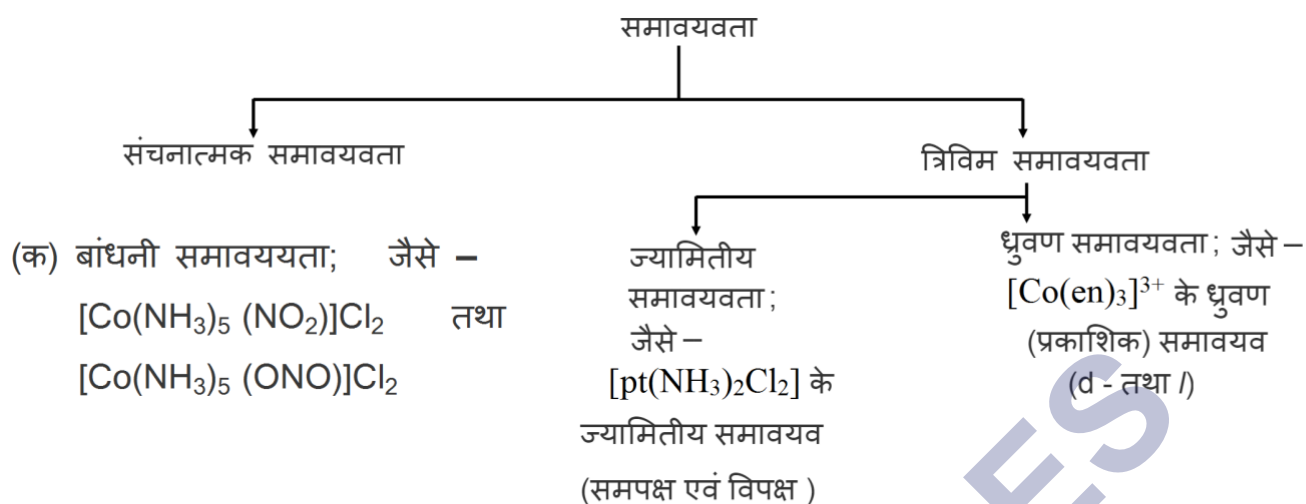
उत्तर-

- हेक्साएमीनोकोबाल्ट (III) क्लोराइड
- डाइएमीन क्लोरीडो (मेथिल एमीन) प्लैटिनम (II) क्लोराइड
- हेक्साएक्वा टाइटेनियम (III) आयन।
- टेट्राएमीनक्लोरीडोनाइट्रिटो-N-कोबाल्ट (III) क्लोराइड
- हेक्साएक्वा मँगनीज (II) आयन
- टेट्राक्लोरीडोनिकलेट (III) आयन
- हेक्साएमीन निकिल (II) क्लोराइड
- ट्रिस (एथेन-1, 2-डाइएमीन) कोबाल्ट (III) आयन
- टेट्राकार्बोनिल निकिल (0).

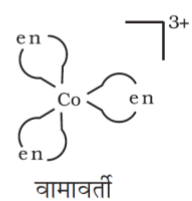
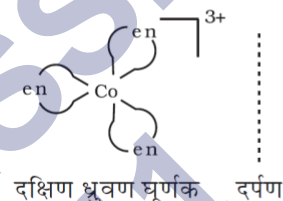
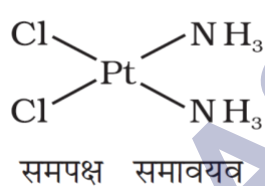
प्रश्न 8 उपसहसंयोजन यौगिकों के लिए सम्भावित विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कीजिए तथा प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

उत्तर- उपसहसंयोजन यौगिकों में दो प्रमुख प्रकार की समावयवताएँ ज्ञात हैं। इनमें से प्रत्येक को पुनः प्रविभाजित किया जा सकता है।

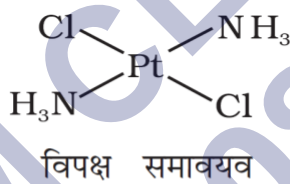




(ख) उपसहसंयोजन समावययता;  
जैसे -  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  तथा  
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$



(ग) आयनन समावययता; जैसे -  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$  तथा  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$



(घ) विलायकयोजन समावययता; जैसे -  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  तथा  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}](\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$

प्रश्न 9 निम्न समन्वयन मण्डलों में कितने संभावित ज्यामितीय समावयवी होंगे -

- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

उत्तर-

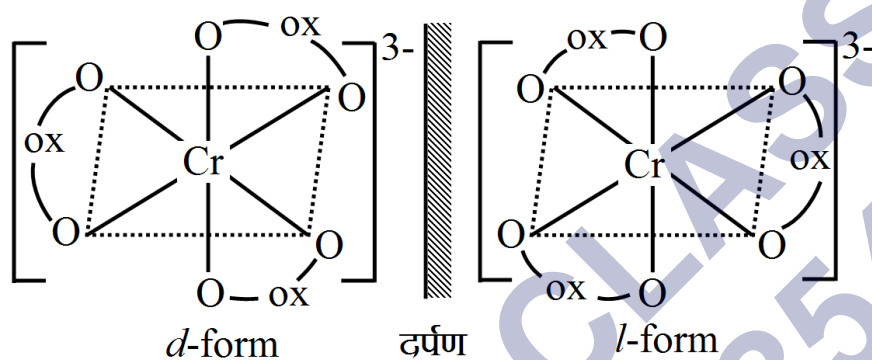
- यह  $[\text{M}(\text{AA})_3]^{n\pm}$  प्रकार का संकर आयन है तथा ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करने में असमर्थ है। इसलिए इसका कोई ज्यामितीय समावयवी सम्भव नहीं है।
- दो (फेशियल तथा पेरीफेरल)।

प्रश्न 10 निम्न की प्रकाशिक समावयवियों की संरचना बनाइए

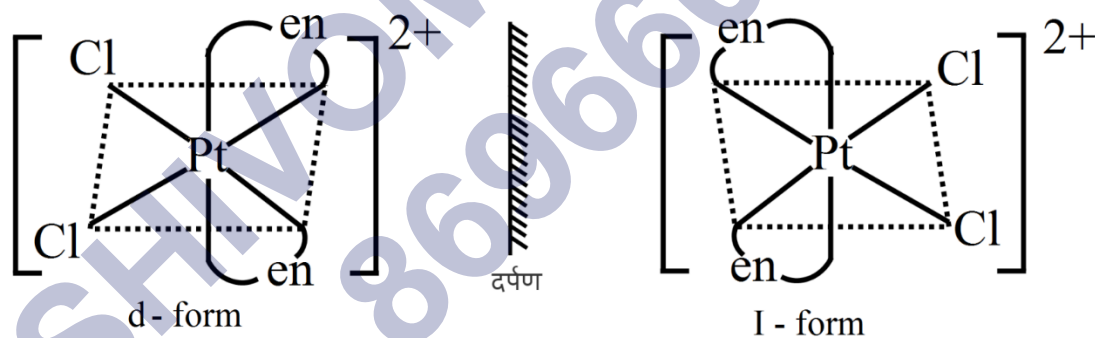
- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$

उत्तर-

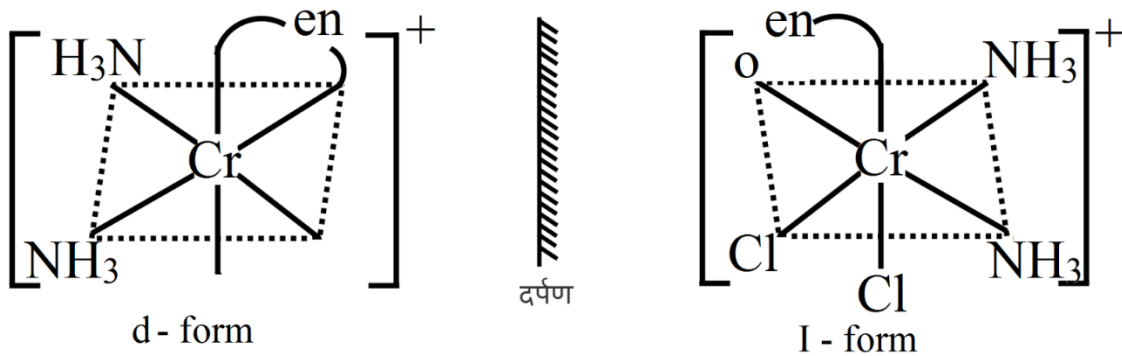
- $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$



- $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$



- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$

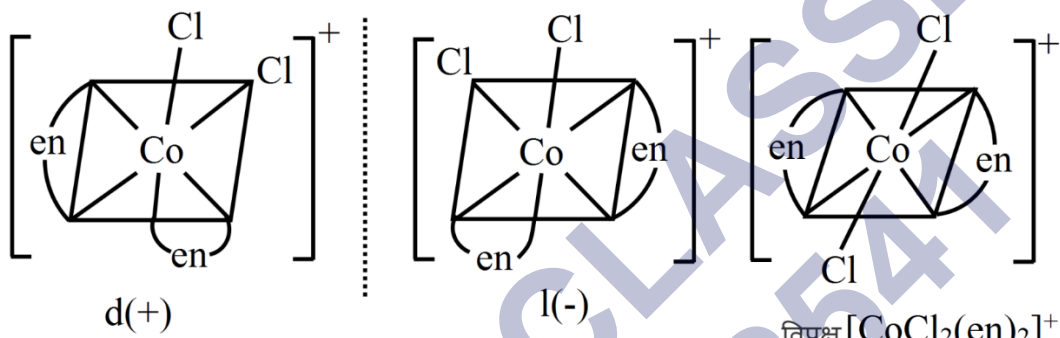


प्रश्न 11 निम्न की सभी समावयवियों (ज्यामितीय एवं प्रकाशीय) की संरचना बनाइए -

- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{en})_2]^{2+}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$

उत्तर-

- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$

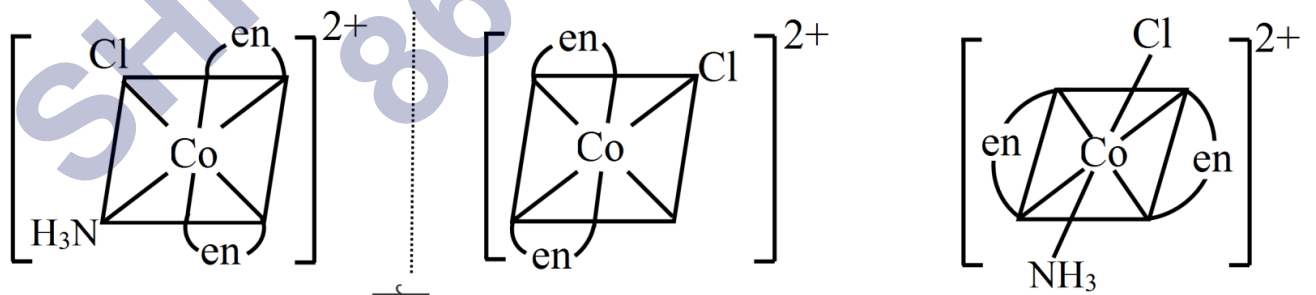


समपक्ष  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  के प्रकाशिक समावयव

(मीसो रूप)

सभी असममिताकार हैं, इसलिए सभी प्रकाशिक समावयवता अर्थात्  $d(+)$  तथा  $l(-)$  रूप प्रदर्शित करेंगे जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित न होने वाले दर्पण प्रतिबिम्ब हैं।

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{en})_2]^{2+}$



समपक्ष -  $d(+)$

दर्पण

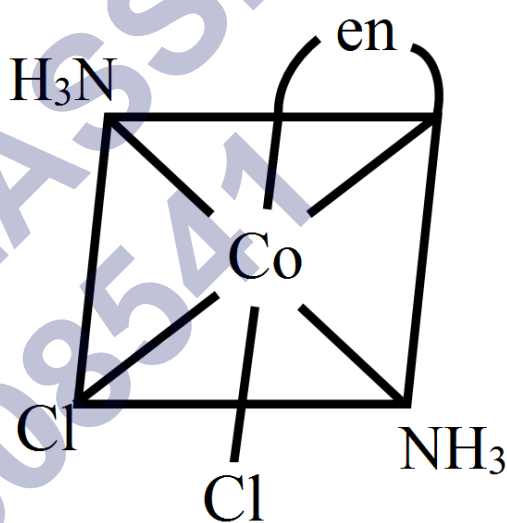
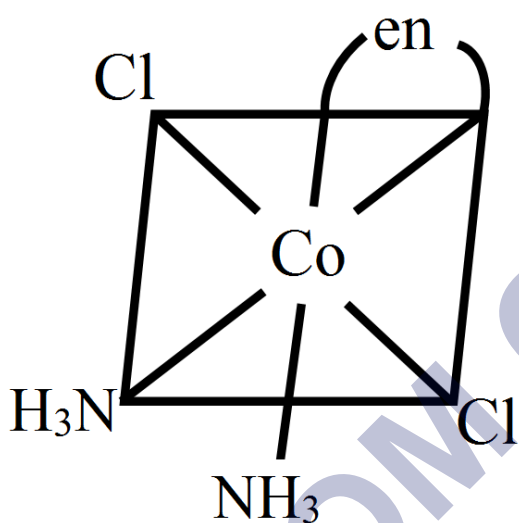
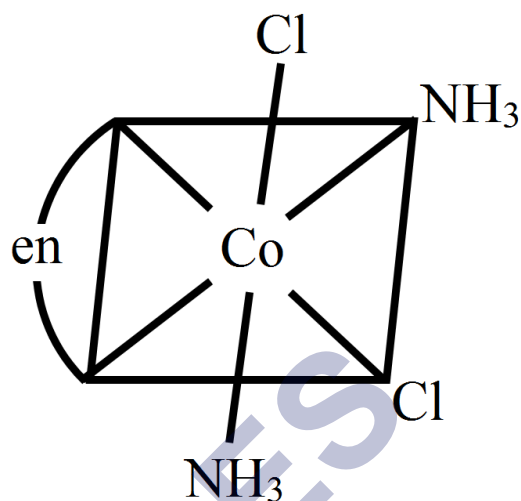
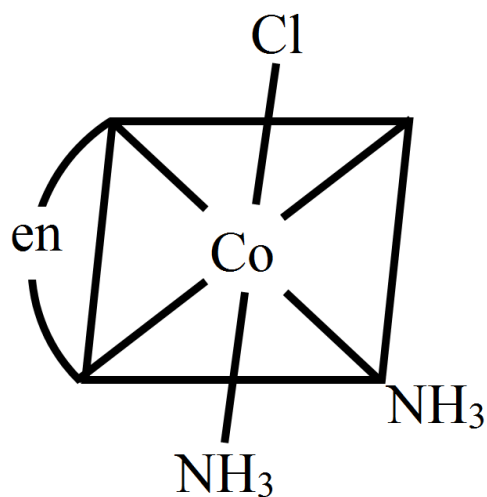
समपक्ष -  $l(-)$

विपक्ष -  $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{en})_2]^{2+}$

(मीसो रूप)

सभी असममिताकार हैं, इसलिए सभी प्रकाशिक समावयवता अर्थात्  $d(+)$  तथा  $l(-)$  रूप प्रदर्शित करेंगे जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित न होने वाले दर्पण प्रतिबिम्ब हैं।

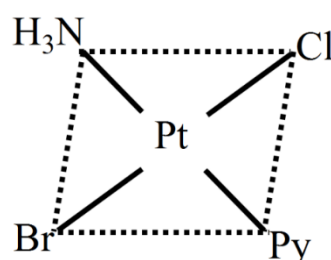
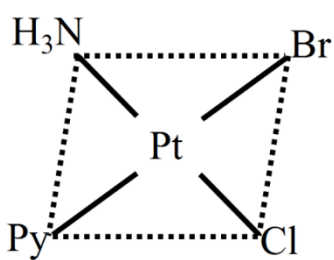
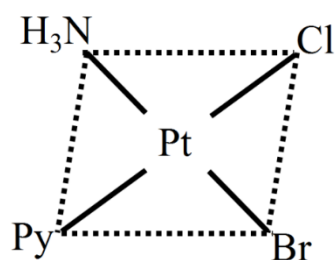
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$



सभी असममिताकार हैं, इसलिए सभी प्रकाशिक समावयवता अर्थात्  $d(+)$  तथा  $l(-)$  रूप प्रदर्शित करेंगे जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित न होने वाले दर्पण प्रतिबिम्ब हैं।

प्रश्न 12  $[Pt(NH_3)(Br)(Cl)(Py)]$  के सभी ज्यामितीय समावयव लिखिए। इनमें से कितने ध्रुवण अर्थात् प्रकाशिक समावयवता दर्शाएँगे?

उत्तर- दिए गए यौगिक के तीन ज्यामितीय समावयव सम्भव हैं।



इस प्रकार के समावयव ध्रुवण समावयवता नहीं दर्शाते हैं। ध्रुवण समावयवता वर्ग समतली या चतुष्फलकीय संकुलों में दुर्लभ रूप में पायी जाती है। जबकि इनमें असममिताकार कोलेटिंग लिगेण्ड उपस्थित हों।

प्रश्न 13 जलीय कॉपर सल्फेट विलयन (नीले रंग का), निम्नलिखित प्रेक्षण दर्शाता है-

- जलीय पोटैशियम फ्लुओराइड के साथ हरा रंग। उपर्युक्त प्रायोगिक परिणाम को समझाइए।
- जलीय पोटैशियम क्लोराइड के साथ चमकीला हरा रंग उपर्युक्त प्रायोगिक परिणाम को समझाइए।

उत्तर- जलीय कॉपर सल्फेट विलयन  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  के रूप में स्थित रहता है तथा  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  आयनों के कारण इसका रंग नीला होता है।

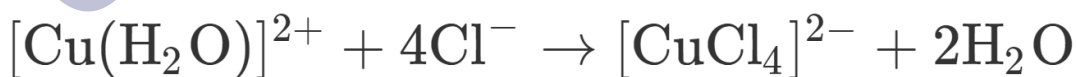
- जब KF विलयन मिलाया जाता है, तो दुर्बल  $\text{H}_2\text{O}$  लिगेण्ड प्रबल  $\text{F}^-$  लिगेण्ड के द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं। इस प्रकार,  $[\text{CuF}_4]^{2-}$  आयन बनते हैं, जो हरा अवक्षेप देते हैं।



टेट्राएक्वाकॉपर (II) आयन

टेट्राफ्लोराइडोक्वूप्रेटो (II) आयन  
(हरा अवक्षेप)

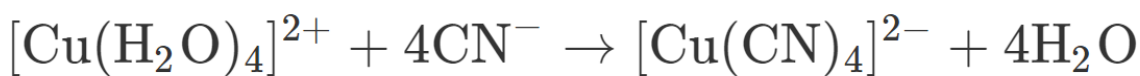
- जब KCl विलयन मिलाया जाता है तो  $\text{Cl}^-$  लिगेण्ड दुर्बल  $\text{H}_2\text{O}$  लिगेण्ड को प्रतिस्थापित कर देते हैं और  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  आयन बनाते हैं, जो चमकीले हरे रंग के होते हैं।



टेट्राक्लोराइडोक्वूप्रेटो (II) आयन

प्रश्न 14 कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन में जलीय KCN को आधिक्य में मिलाने पर बनने वाली उपसहसंयोजन सत्ता क्या होगी? इस विलयन में जब  $\text{H}_2\text{S}$  गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप क्यों नहीं प्राप्त होता?

उत्तर- जब जलीय KCN विलयन को जलीय कॉपर सल्फेट के विलयन में मिलाया जाता है, तो निम्न प्रकार से  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  उपसहसंयोजन स्पीशीज प्राप्त होती है-



(जलीय कॉपर सल्फेट विलयन में  
उपसहसंयोजन स्पीशीज)

इस प्रकार बनी उपसहसंयोजन स्पीशीज  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  अत्यधिक स्थिर होती है क्योंकि  $\text{CN}^-$  प्रबल लिगेण्ड होते हैं। इसलिए इस विलयन में  $\text{H}_2\text{S}$  गैस प्रवाहित करने पर  $\text{CuS}$  का अवक्षेप प्राप्त नहीं होता है क्योंकि मुक्त  $\text{Cu}^{2+}$  आयन उपलब्ध नहीं होते हैं।

प्रश्न 15 संयोजकता बन्ध सिद्धांत के आधार पर निम्न समन्वयन मण्डलों में बंधों की प्रकृति की व्याख्या कीजिए -

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- $[\text{FeF}_6]^{3-}$
- $[\text{CO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- $[\text{COF}_6]^{3-}$

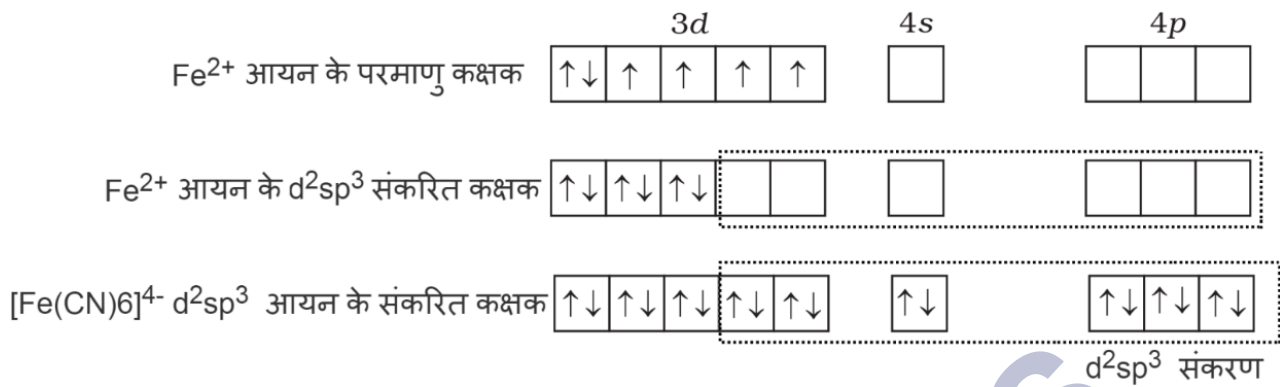
उत्तर-

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  इस संकुल आयन में आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है।

Fe का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास =  $[\text{Ar}]3d^64s^2$

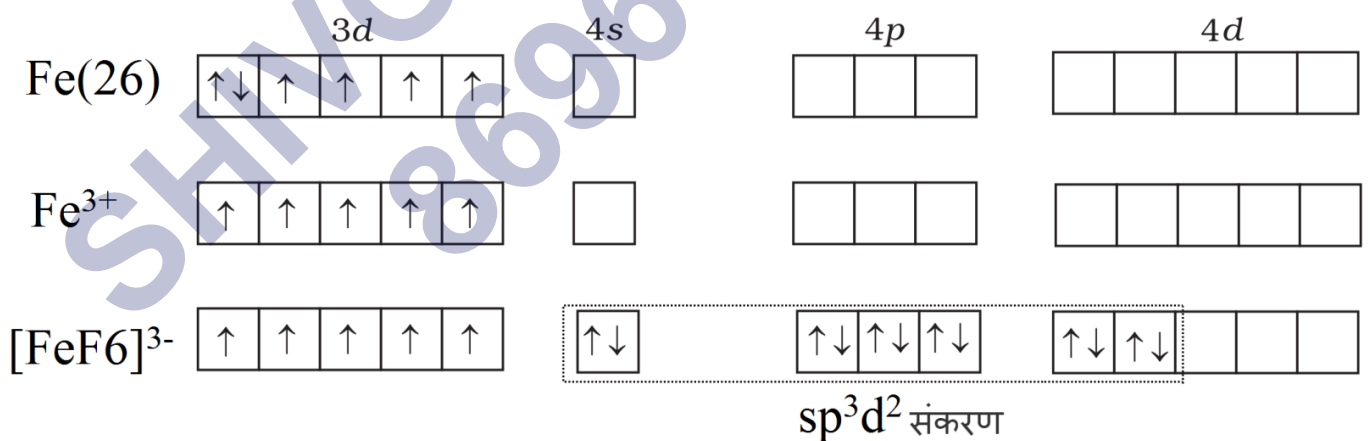
Fe 2+ का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास =  $[\text{Ar}]3d^6$

छह सायनाइड आयनों से छह इलेक्ट्रॉन युग्मों को स्थान देने के लिए आयरन (II) आयन को छह रिक्त कक्षक उपलब्ध करने चाहिए। ऐसा निम्नलिखित संकरण पद्धति के द्वारा प्राप्त किया जा सकता है जिसमें d-उपकोश के इलेक्ट्रॉन युग्मित हो जाते हैं, चूँकि  $\text{CN}^-$  आयन प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड हैं।



अतः छह सायनाइड आयनों से छह इलेक्ट्रॉन युग्म आयरन (II) आयन के छह संकरित कक्षकों को अध्यासित कर लेते हैं। इस प्रकार किसी भी कक्षक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं, इसलिए  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  प्रतिचुम्बकत्व दर्शाता है। अतः  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  प्रतिचुम्बकीय तथा अष्टफलकीय है।

- b.  $[FeF_6]^{3-}$  यह संकुल उच्च चक्रण (या चक्रण मुक्त) या बाह्य संकुल है, चूंकि केन्द्रीय धातु आयन,  $Fe(III)$  संकरण के लिए  $nd$ -कक्षकों का प्रयोग करता है। यह एक अष्टफलकीय संकुल है। जिसमें  $sp^3d^2$  संकरण होता है, प्रत्येक कक्षक में छह फ्लुओराइड आयनों से एक-एक एकाकी इलेक्ट्रॉन-युग्म स्थान प्राप्त करता है जैसा कि निम्नांकित चित्र में दर्शाया गया है-



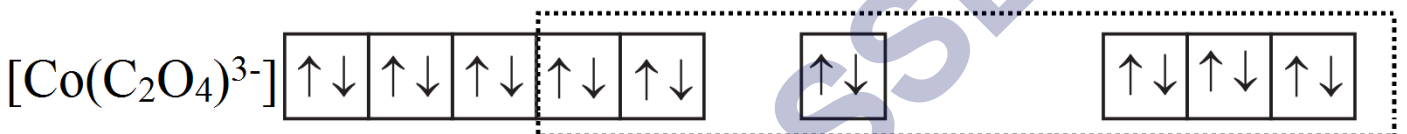
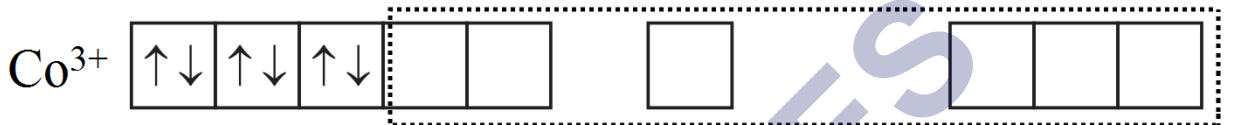
चूंकि संकुल में पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, अतः यह अनुचुम्बकीय है।

- c.  $[CO(C_2O_4)_3]^{3-}$

CO ( $Z = 27$ ) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास : $[Ar]3d^74s^2$

$\text{CO}^{3+}$  का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास:  $[\text{Ar}]3d^64s^0$

$\text{C}_2\text{O}^{-2}_4$  प्रबल क्षेत्रीय लिगेण्ड है जिसके कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन हो जाता है।



$d^2sp^3$  संकरण, अष्टफलकीय आकृति

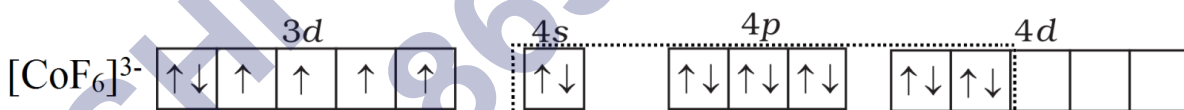
अतः स्पष्ट है कि  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  प्रतिचुम्बकीय तथा अष्टफलकीय संकुल है।

d.  $[\text{COF}_6]^{3-}$

CO(27):  $[\text{Ar}]3d^74s^2$

$\text{CO}^{3+}$ :  $[\text{Ar}]3d^64s^0$

F- एक दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं कर सकता है।



$sp^3d^2$  संकरण, अष्टफलकीय आकृति

अतः  $[\text{COF}_6]^{3-}$  अनुचुम्बकीय तथा अष्टफलकीय संकुल है।

प्रश्न 16 अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d-कक्षकों के विपाटन को दर्शाने के लिए चित्र बनाइए।

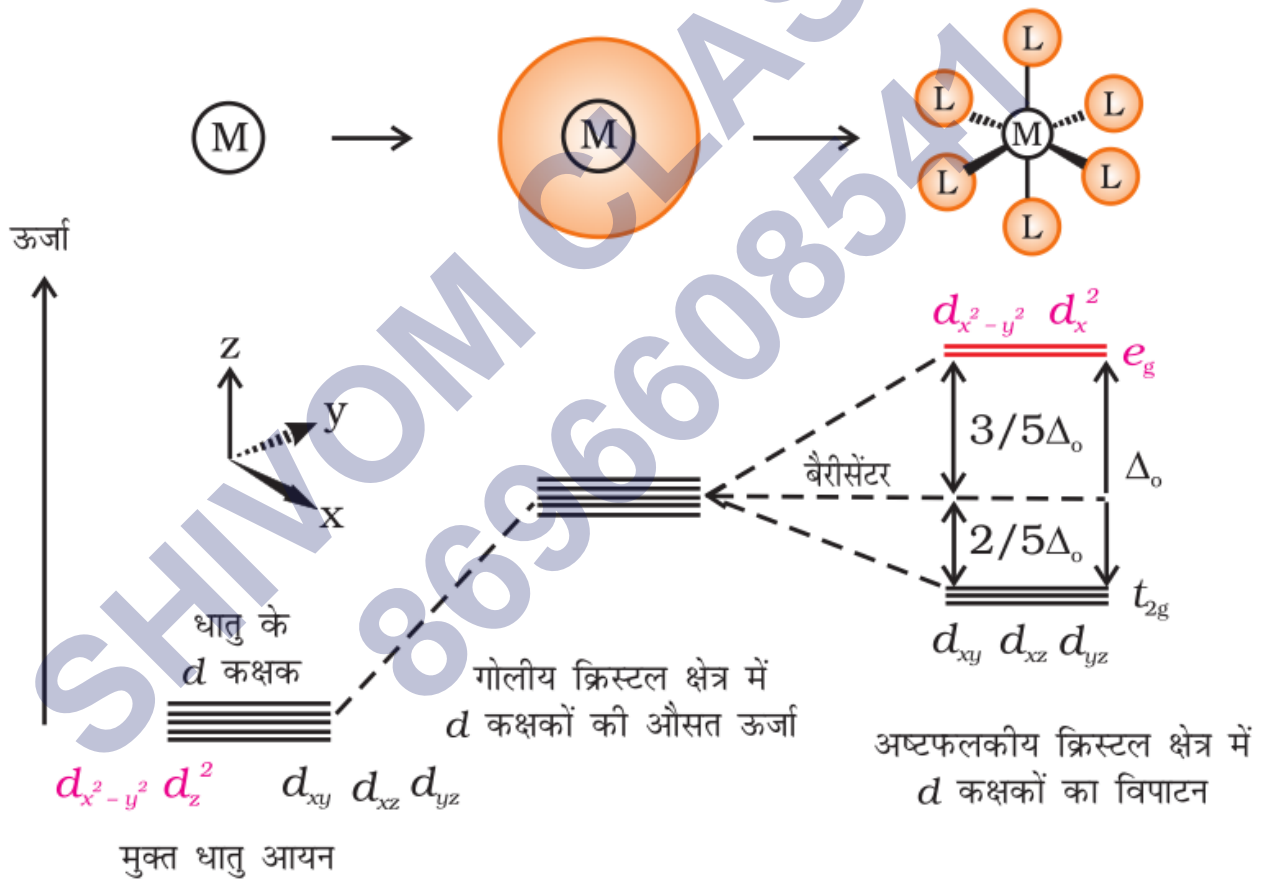
उत्तर- माना छह लिगेण्ड कार्तिक अक्षों के अनुदिश सममित रूप से स्थित हैं तथा धातु परमाणु मूल बिन्दु पर है।



लिगेण्ड के निकट आने पर d-कक्षकों की ऊर्जा में मुक्त आयनों की तुलना में अपेक्षित वृद्धि होती है। जैसा कि गोलीय क्रिस्टल क्षेत्र की स्थिति में होता है।

अक्षों के अनुदिश कक्षक ( $d_{z^2}$  तथा  $d_{x^2 - y^2}$ )  $d_{xy}, d_{yz}$  तथा  $d_{zx}$  कक्षकों की तुलना में अधिक प्रबलता से प्रतिकर्षित होते हैं तथा इनमें अक्षों के मध्य निर्देशित पालियाँ होती हैं। गोलीय क्रिस्टल क्षेत्र में औसत ऊर्जा की अपेक्षा  $d_{z^2}$  तथा  $d_{x^2 - y^2}$  कक्षक ऊर्जा में बढ़ जाते हैं तथा  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  कक्षक ऊर्जा में न्यून हो जाते हैं।

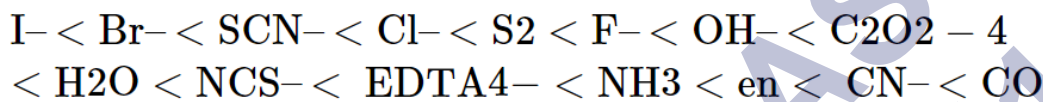
अतः d- कक्षकों का समभ्रंश समूह दो समूहों में विपाटित हो जाता है- निम्न ऊर्जा कक्षक समूह  $t_{2g}$  तथा उच्च ऊर्जा कक्षक समूह  $e_g$  ऊर्जा  $\Delta_o$  द्वारा पृथक्कृत होती हैं।



अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों का विपाटन

प्रश्न 17 स्पेक्टमीरासायनिक श्रेणी क्या है? दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड तथा प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड में अन्तर स्पष्ट कीजिए।

उत्तर- स्पेक्टमीरासायनिक श्रेणी (Spectrochemical Series)- क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन,  $\Delta_0$  लिगेण्ड तथा धातु आयन पर विद्यमान आवेश से उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। कुछ लिगेण्ड प्रबल क्षेत्र उत्पन्न कर सकते हैं तथा ऐसी स्थिति में विपाटन अधिक होता है, जबकि अन्य दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जिसके फलस्वरूप d-कक्षकों का विपाटन कम होता है। सामान्यतः लिगेण्डों को उनके बढ़ती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है -



इस प्रकार की श्रेणी स्पेक्टमीरासायनिक श्रेणी (spectrochemical series) कहलाती है। यह विभिन्न लिगेण्डों के साथ बने संकुलों द्वारा प्रकाश के अवशोषण पर आधारित प्रायोगिक तथ्यों द्वारा निर्धारित श्रेणी है।

दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड तथा प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड के मध्य अन्तर (Difference between weak field ligand and strong field ligand) - वे लिगेण्ड जिनकी क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (CFSE),  $\Delta_0$  का मान कम होता है, दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं। दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड के कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं होता तथा ये उच्च चक्रण संकुल बनाते हैं। वे लिगेण्ड जिनकी क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा,  $\Delta_0$  का मान अधिक होता है, प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं। प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड के कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है तथा ये निम्न चक्रण संकुल बनाते हैं।

प्रश्न 18 क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा क्या है? उपसहसंयोजन सत्ता में 4-कक्षकों का वास्तविक विन्यास A, के मान के आधार पर कैसे निर्धारित किया जाता है?

उत्तर- जब लिगेण्ड संक्रमण धातु आयन के निकट जाता है, तब d-कक्षक दो समुच्चयों में विपाटित हो जाते हैं, एक निम्न ऊर्जा के साथ तथा दूसरा उच्च ऊर्जा के साथ। कक्षकों के इन दो समुच्चयों के बीच ऊर्जा का अन्तर अष्टफलकीय क्षेत्र के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा,  $\Delta_0$  कहलाता है।

यदि  $\Delta_o < P$  (युग्मन ऊर्जा) तो चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक है, कक्षक में प्रवेश करता है तथा  $t_{2g}^3 e_g^1$  विन्यास देकर उच्च चक्रण संकुल बनाता है। ऐसे लिगेण्ड (जिनके लिए,  $\Delta_o < P$ ) दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं।

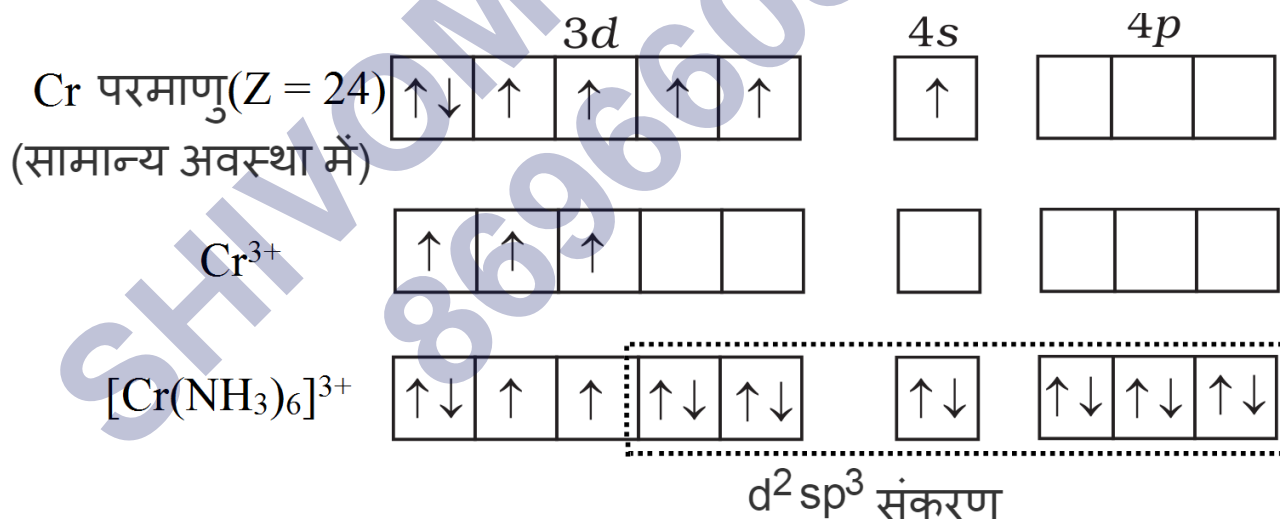
यदि  $\Delta_o < P$  तो चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक है  $t_{2g}$  कक्षक में युग्मित होता है तथा  $t_{2g}^4 e_g^0$  विन्यास देकर निम्न चक्रण संकुल बनाता है। ऐसे लिगेण्ड (जिनके लिए,  $\Delta_o < P$ ) प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं।

प्रश्न 19  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  अनुचुम्बकीय है, जबकि  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  प्रतिचुम्बकीय, समझाइए क्यों?

उत्तर-  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  का निर्माण  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  आयन में क्रोमियम की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है।

क्रोमियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$  है। संकरण को निम्नलिखित आरेख में दर्शाया गया है-



$\text{Cr}^{3+}$  आयन अमोनिया के छह अणुओं से छह इलेक्ट्रॉन युग्मों को स्थान देने के लिए छह रिक्त कक्षक उपलब्ध कराते हैं। परिणामतः संकुल  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  में  $d^2 sp^3$  संकरण होता है तथा यह अष्टफलकीय होता है। संकुल में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति इसके अनुचुम्बकीय गुण को स्पष्ट करती हैं।

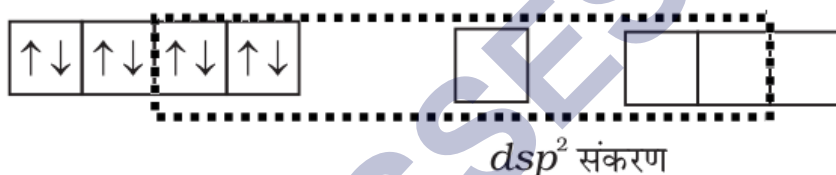
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  का निर्माण  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 3d है। संकरण को निम्नवत् समझाया जा सकता है-

$\text{Ni}^{2+}$  आयन के कक्षक



$\text{Ni}^{2+}$  के  $dsp^2$   
संकरित कक्षक



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   
(निम्न प्रचरण संकुल)



प्रत्येक संकरित कक्षक सायनाइड आयन से एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  के प्रतिचुम्बकीय व्यवहार की पुष्टि करती है।

प्रश्न 20  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  का विलयन हरा है, परन्तु  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  का विलयन रंगहीन है। समझाइए।

उत्तर-  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  विलयन में निकिल  $\text{Ni}^{2+}$  के रूप में स्थित रहता है तथा इसका 3d8 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है। इसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जो कि दुर्बल जल लिगेण्डों की उपस्थिति में युग्मित नहीं हो पाते हैं। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन d - d संक्रमण प्रदर्शित करते हैं जिसमें  $\text{Ni}^{2+}$  लाल प्रकाश अवशोषित करता है। इसलिए, संकर पूरक हरा रंग प्रदर्शित करता है।

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  में भी निकिल  $\text{Ni}^{2+}$  आयन के रूप में रहता है। इसका भी 3d8 इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है, जिसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पाये जाते हैं परन्तु प्रबल  $\text{CN}^-$  लिगेण्ड युग्मित हो जाते हैं अतः अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति में d - d संक्रमण नहीं होता है तथा विलयन रंगहीन रहता है।

प्रश्न 21  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  तथा  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं। क्यों?

उत्तर- दोनों जटिलों में आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है।  $Fe^{2+}$  का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $3d^6$  है। तथा इसमें चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं।  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  में  $CN^-$  लिगेण्ड प्रबल हैं तथा इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देते हैं जबकि  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  में  $H_2O$  लिगेण्ड दुर्बल हैं तथा इलेक्ट्रॉनों को युग्मित करने में असमर्थ होते हैं। अतः अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या में अन्तर के कारण ये जटिल तनु विलयन में भिन्न-भिन्न रंग प्रदर्शित करते हैं।

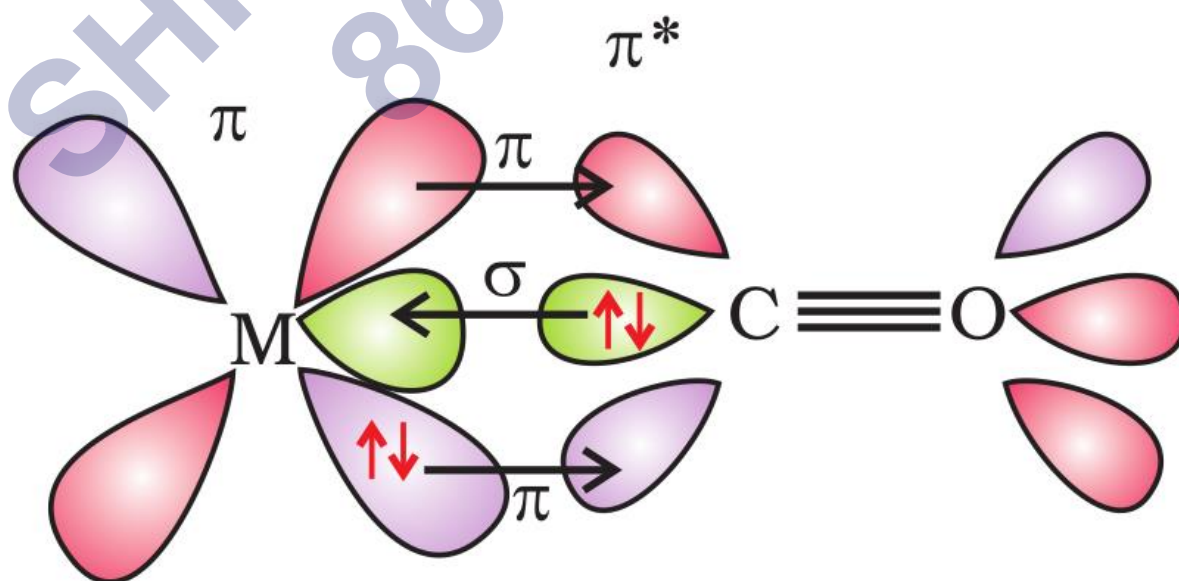
प्रश्न 22  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  तथा  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं। क्यों?

उत्तर- धातु कार्बोनिलों में आबन्ध की प्रकृति (Nature of Bonding in Metal Carbonyls)- धातु कार्बोनिलों में निम्नलिखित दो प्रकार के आबन्धन सम्मिलित होते हैं-

CO के कार्बन से एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का धातु परमाणु के उचित रिक्त कक्षक में दान। यह एक अप्रत्यक्ष अतिव्यापन है तथा एक सिग्मा  $M \leftarrow C$  आबन्ध बनाता है।

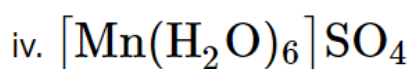
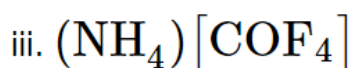
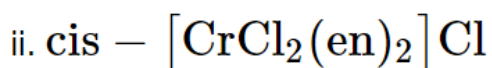
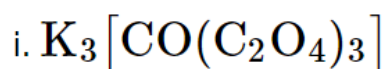
$\pi$ -अतिव्यापन जिसमें पूरित धातु d-कक्षकों से इलेक्ट्रॉनों का CO के रिक्त प्रतिआबन्धन  $\pi^*$  आण्विक कक्षकों में दान निहित होता है। इसके परिणामस्वरूप  $M \rightarrow C\pi$  आबन्ध बनता है। धातु से लिगेण्ड का आबन्ध एक सहक्रियाशीलता का प्रभाव उत्पन्न करता है जो CO व धातु के मध्य आबन्ध को मजबूत बनाता है।

धातु कार्बोनिलों में आबन्धन निम्नवत् प्रदर्शित है-



सहक्रियाशीलता आबन्धन

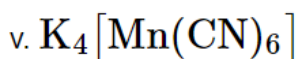
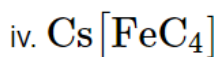
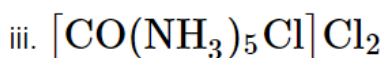
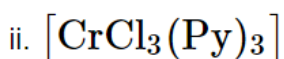
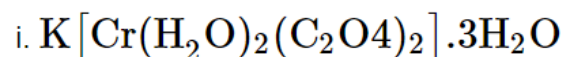
प्रश्न 23 निम्नलिखित संकुलों में केन्द्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था, d-कक्षकों का अधिग्रहण एवं उपसहसंयोजन संख्या बतलाइए-



उत्तर-

क्र.सं.	संकर यौगिक	ऑक्सीकरण अवस्था	उप-सहसंयोजन संख्या	केन्द्रीय धातु आयन	d-ऑर्बिटल समावेशन
i	$K_3 [CO(C_2O_4)_3]$	$3 \times (+1) + x + 3 \times (-2) = 0$ $\therefore x(-2) = 0$	6 ( $C_2O_4^{2-}$ ) डिडेंटेल (is didentale)	$CO^{3+}$	$3d^6, t_{2g}^6, e_g^0$
ii	$Cis - [CrCl_2(en)_2] Cl$	$x + 2 \times (0) + 3 \times (-1) = 0$ $\therefore x = +3$	6 डिडेंटेल (is didentale)	$CR^{3+}$	$3d^3, t_{2g}^3$
iii	$(NH_4)_2 [COF_4]$	$2 \times (+1) + X + 4 \times (-1) = 0$ $\therefore x = +2$	4	$CO^{2+}$	$3d^7, e_g^4, t_{2g}^3$
iv	$[Mn(H_2O)_6] SO_4$	$x + 6 \times (0 - 2 = 0)$ $\therefore x = +2$	6	$Mn^{2+}$	$3d^5, t_{2g}^3, e_g^2$

प्रश्न 24 निम्नलिखित संकुलों के IUPAC नाम लिखिए तथा ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और उपसहसंयोजन संख्या दर्शाइए। संकुल का त्रिविम रसायन तथा चुम्बकीय आघूर्ण भी बतलाइए-



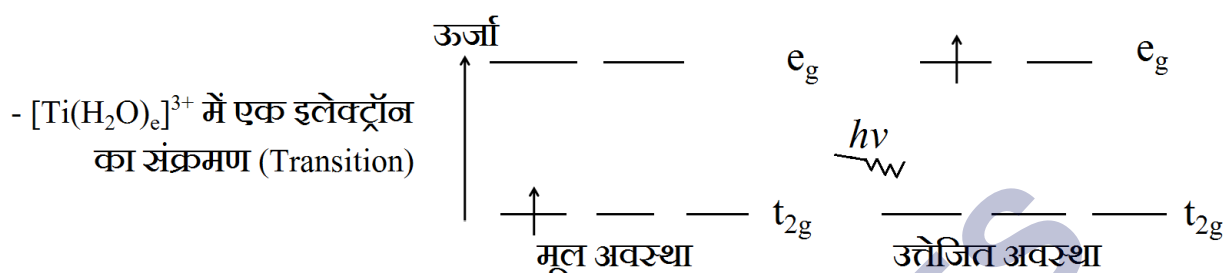
उत्तर-

क्र.सं.	संकर यौगिक का IUPAC नाम	केन्द्रीय धातु की ऑक्सीकरण अवस्था	सह-सहसंयोजन संख्या	त्रिविम रसायन (ज्यामिति)	केन्द्रीय धातु आयन	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	n का मान तथा चुम्बकीय आघूर्ण
i	पोटेशियम डाइएक्राडाई ऑक्टाइलेटो क्रोमेट (III) हाइड्रेट	$-1 + x + 2 \times (0) + 2 \times (-2) = 0$ $\therefore x = +3$	6	अष्टफलकीय	$Cr^{3+}$	$3d^3, t_{2g}^3 e_g^0$	$n = 3, \sqrt{3(3+2)}$ $= 3.87 \text{ BM}$
ii	पेन्टाऐम्मीन क्लोरोडो कोबाल्ट (III) क्लोराइड	$x + 5 \times (0) + 3 \times (-1) = 0$ $\therefore x = +3$	6	अष्टफलकीय	$Co^{3+}$	$3d^6, t_{2g}^6 e_g^0$	$n = 0, \sqrt{0(0+2)}$ $= 0 \text{ BM}$
iii	ट्राइक्लोरोट्राइडिपिरिडीन क्रोमियम (III)	$x + 3 \times (-1) + 3 \times (0) = 0$ $\therefore x = +3$	6	अष्टफलकीय	$Cr^{3+}$	$3d^3, t_{2g}^3 e_g^0$	$n = 3, \sqrt{3(3+2)}$ $= 3.87 \text{ BM}$
iv	सीजियम टेट्राक्लोराइड फेरट (III)	$+1 + x + 4 \times (-1) = 0$ $\therefore x = +3$	4	अष्टफलकीय	$Fe^{3+}$	$3d^5, e_g^2 t_{2g}^3$	$n = 5, \sqrt{5(5+2)}$ $= 5.92 \text{ BM}$
v	पोटेशियम हेक्सा-सायनो मैंग्रेट (II)	$(+1) \times 4 + x + 6 \times (-1) = 0$ $\therefore x = +2$	6	अष्टफलकीय	$Mn^{2+}$	$3d^5, t_{2g}^5 e_g^0$	$n = 1, \sqrt{1(1+2)}$ $= 1.73 \text{ BM}$

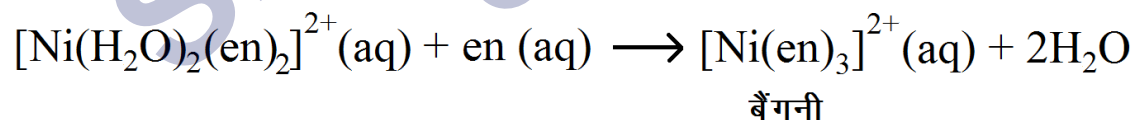
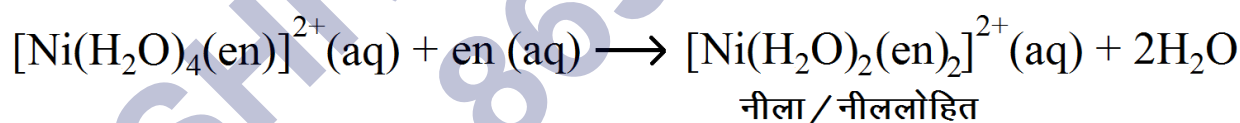
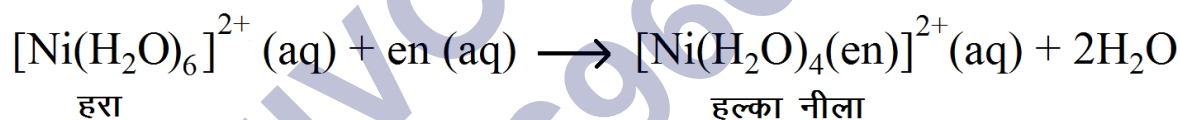
प्रश्न 25 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर संकुल  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  के बैंगनी रंग की व्याख्या कीजिये।

उत्तर- उपसहसंयोजन यौगिकों में रंगों की व्याख्या क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर सहज ही की जा सकती है। संकुल  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  का उदाहरण से जो बैंगनी रंग का है। यह एक अष्टफलकीय संकुल है जिसमें धातु के d कक्षक का एक इलेक्ट्रॉन ( $Ti^{3+}$  एक  $d^1$  निकाय खाली है) संकुल की निम्नतम कर्जा अवस्था में  $t_{2g}$  कक्षक में है। इस इलेक्ट्रॉन के लिए उपलब्ध इससे अगली उच्च अवस्था रिक्त  $e_g$  कक्षक है। यदि संकुल पोले-हरे क्षेत्र की ऊर्जा के संगत प्रकाश का अवशोषण करे तो इलेक्ट्रॉन  $t_{2g}$  स्तर से  $e_g$  स्तर पर उत्तेजित हो जाता है ( $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$ )। इसके फलस्वरूप

संकुल बैंगनी दिखाई देता है (चित्र 9.10)। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत यह मानता है कि उपसहसंयोजन यौगिकों का रंग इलेक्ट्रॉन के d-d संक्रमण (Transition) के कारण होता है।



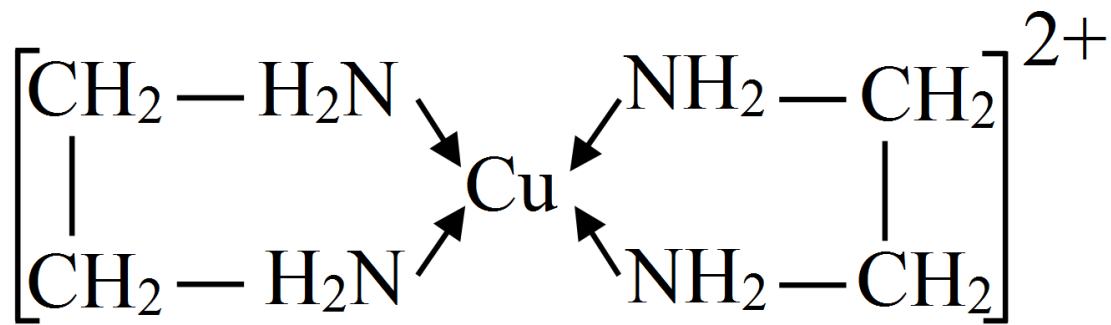
यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि लिगण्ड की अनुपस्थिति में, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन नहीं होता, अतः पदार्थ रंगहीन होता है। उदाहरणार्थ,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$  को गरम करने पर इसमें से जल निकल जाने के कारण यह रंगहीन हो जाता है। इसी प्रकार अजलीय  $\text{CuSO}_4$  श्वेत होता है परंतु  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  नीले रंग का होता है। संकुल के रंग पर लिगण्ड के प्रभाव को  $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})_6]^{2+}$  के उदाहरण द्वारा दर्शाया जा सकता है। जो निकैल (ii) क्लोराइड को जल में विलय करने पर बनता है। यदि इसमें धीरे-धीरे द्विदंतुर लिगण्ड, एथेन-1, 2-डाइऐमीन (en) को आणविक अनुपातों, en : Ni, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, में मिलाया जाए तो निम्नलिखित अभिक्रियाएं तथा उनसे संबंधित रंग परिवर्तन होते हैं। इस श्रृंखला को चित्र 9.11 में दर्शाया गया है-



प्रश्न 26 कीलेट प्रभाव से क्या तात्पर्य है? एक उदाहरण दीजिए।

उत्तर- जब कोई बहुदंतुर लिगेण्ड दो या अधिक दाता परमाणुओं के द्वारा केन्द्रीय धातु आयन से अपने आप को इस प्रकार जोड़ता है कि केन्द्रीय आयन के साथ 5 या 6 सदस्यीय चक्र बनता है, तो यह प्रभाव कीलेट प्रभाव कहलाता है। कीलेट संकर यौगिक को स्थिरता प्रदान करते हैं; जैसे -





अर्थात् [PtCl<sub>2</sub>(en)]

प्रश्न 27 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित में उपसहसंयोजन यौगिकों की भूमिका की संक्षिप्त विवेचना कीजिए-

- जैव प्रणालियाँ
- औषध रसायन
- विश्लेषणात्मक रसायन
- धातुओं का निष्कर्षण/ धातुकर्म।

उत्तर-

- जैव प्रणालियाँ (Biological Systems)**- उपसहसंयोजन यौगिक जैव तन्त्र में बहुत ही महत्त्वपूर्ण हैं। प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी वर्णक, क्लोरोफिल, मैग्नीशियम का उपसहसंयोजन यौगिक हैं। रक्त का लाल वर्णक हीमोग्लोबिन, जो कि ऑक्सीजन का वाहक है, आयरन का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। विटामिन B12 सायनोकोबालामिन, प्रतिप्रणाली अरक्तता कारक (antipernicious anaemia factor), कोबाल्ट का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। जैविक महत्त्व के अन्य धातु आयन युक्त उपसहसंयोजन यौगिक;

जैसे- कार्बोक्सीपेप्टिडेज-A (carboxypeptidase A) तथा कार्बोनिक एनहाइड्रेज (carbonic anhydrase) (जैव प्रणाली के उत्प्रेरक) एन्जाइम हैं।

- औषध रसायन (Medicinal Chemistry)**- औषध रसायन में कीलेट चिकित्सा के उपयोग में अभिरुचि बढ़ रही है। इसका एक उदाहरण है-पौधे/ जीव-जन्तु निकायों में विषैले अनुपात में विद्यमान धातुओं के द्वारा उत्पन्न समस्याओं का उपचार। इस प्रकार कॉपर तथा आयरन

की अधिकता को D-पेनिसिलेमीन तथा डेसफेरीऑक्सिम B लिगेण्डों के साथ उपसहसंयोजन यौगिक बनाकर दूर किया जाता है। EDTA को लेड की विषाक्तता के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है। प्लैटिनम के कुछ उपसहसंयोजन यौगिक ट्यूमर वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकते हैं।

उदाहरण हैं- समपक्ष-प्लैटिन (cis-platin) तथा सम्बन्धित यौगिक

- c. **विश्लेषणात्मक रसायन (Analytical Chemistry)**- गुणात्मक (qualitative) तथा मात्रात्मक (quantitative) रासायनिक विश्लेषणों में उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं। अनेक परिचित रंगीन अभिक्रियाएँ जिनमें धातु आयनों के साथ अनेक लिगेण्डों (विशेष रूप से कीलेट लिगेण्ड) की उपसहसंयोजन सत्ता बनने के कारण रंग उत्पन्न होता है, चिरसम्मत (classical) तथा यान्त्रिक (instrumental) विधियों द्वारा धातु आयनों की पहचान व उनके मात्रात्मक आकलन का आधार हैं। ऐसे अभिकर्मकों के उदाहरण हैं- EDTA, DMG (डाइमेथिल ग्लाइऑक्सिम),
- d. **धातुओं का निष्कर्षण/ धातुकर्म (Extraction of the Metals/ Metallurgy)**- धातुओं की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियों में; जैसे- सिल्वर तथा गोल्ड के लिए, संकुल विरचन का उपयोग होता, है

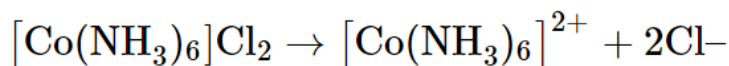
उदाहरणार्थ- ऑक्सीजन तथा जल की उपस्थिति में गोल्ड, सायनाइड आयन से संयोजित होकर जलीय विलयन में उपसहसंयोजन सत्ता,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  बनाता है। इस विलयन में जिंक मिलाकर गोल्ड को पृथक् किया जा सकता है।

प्रश्न 28 संकुल  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  से विलयन में कितने आयन उत्पन्न होंगे?

- 6
- 4
- 3
- 2

उत्तर- (c) 3 आयन

स्पष्टीकरण-



प्रश्न 29 निम्नलिखित आयनों में से किसके चुम्बकीय आघूर्ण का मान सर्वाधिक होगा?

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

उत्तर-

b.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  सबसे अधिक चुम्बकीय आघूर्ण है क्योंकि

- $\text{Cr}^{3+}$  में 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, जबकि
- में  $\text{Fe}^{2+}$  में चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं तथा
- $\text{Zn}^{2+}$  में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है।

प्रश्न 30  $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  में कोबाल्ट (Co) की ऑक्सीकरण संख्या है-

- +1
- +3
- 1
- 3

उत्तर- (c) -1

स्पष्टीकरण-

$$[+1 + x + 4 \times (0) = 0 \therefore x = -1]$$

प्रश्न 31 निम्नलिखित में सर्वाधिक स्थायी संकुल है-

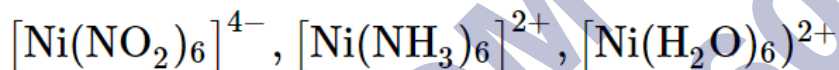
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- $[\text{FeCl}_6]^{3-}$

उत्तर-

- $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

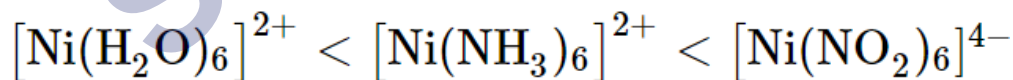
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  एक कीलेटिंग लिगेण्ड है तथा संकर यौगिक को स्थिरता प्रदान करता है।

प्रश्न 32 निम्नलिखित के लिए दृश्य प्रकाश में अवशोषण की तरंगदैर्घ्य का सही क्रम क्या होगा?



उत्तर- स्पेक्ट्रोकेमिकल श्रेणी में दिये गये संकर यौगिकों में उपस्थित लिगेण्ड का क्रम निम्न प्रकार है-  $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NO}_3^-$

इसलिए अवशोषित प्रकाश की तरंगदैर्घ्य का क्रम निम्न होगा-



चूंकि अवलोकित तरंगदैर्घ्य अवशोषित तरंगदैर्घ्य की पूरक होती हैं,

इसलिए अवशोषित प्रकाश की तरंगदैर्घ्य  $(E = \frac{hc}{\lambda})$  विपरीत क्रम में होगी अर्थात्

