

अध्याय 9

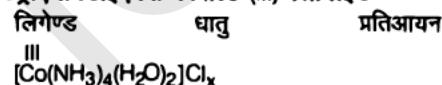
उपसहसंयोजन यौगिक Coordination Compounds

पाठ्यनिहित प्रश्न

प्रश्न 1: निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए

- (i) टेट्राएमीनडाइएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड
- (ii) पोटैशियम टेट्रासायनोनिकैलेट (II)
- (iii) ड्रिस (एथेन-12-डाइऐपीन) क्रोमियम (III) क्लोराइड
- (iv) ऐपीनब्रोमिडोक्लोरोरोनाइट्रो-N-लैटिनेट (II)
- (v) डाइक्लोरोविस (एथेन-1,2-डाइऐपीन) प्लैटिनम (IV) नाइट्रोट
- (vi) आयरन (III) हेक्सासायनिडोफेरेट (II)

हल (i) टेट्राएमीनडाइएक्वा कोबाल्ट (III) क्लोराइड



x का मान ज्ञात करने के लिए हम संकुल पर आवेश ज्ञात करेंगे।

$$\begin{aligned}
 & \text{III} \\
 & [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{x+} \\
 & + 3 + 4 \times 0 + 2 \times 0 = x \\
 & x = +3
 \end{aligned}$$

अतः संकुल का सूत्र $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ है।

(ii) पोटैशियम टेट्रासायनो निकैलेट (II)

प्रतिआयन लिगेण्ड घातु



x का मान ज्ञात करने के लिए पहले संकुल पर आवेश ज्ञात करेंगे।

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{x-}$ (जैसा कि K^+ घनायन है)

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

$$-x = -2$$

या $x = +2$

अतः संकुल का सूत्र $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ है।

इसी प्रकार

- (iii) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
- (iv) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}\text{Cl}(\text{NO}_2)]^-$

- (v) $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$
- (vi) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

प्रश्न 2. निम्नलिखित उपसहस्रयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए

- | | |
|---|---|
| (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | (ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ |
| (iii) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | (iv) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ |
| (v) $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ | (vi) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$ |

हल (i)



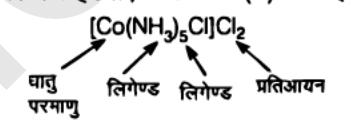
माना कि Co की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

$$x + 0 - 3 = 0 \Rightarrow x = +3$$

अतः इस संकुल का नाम हेक्साएमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड है।

(ii)



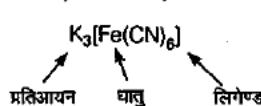
$$x + (0) \times 5 + (-1) \times 1 + (-1) \times 2 = 0$$

$$x + 0 - 3 = 0$$

$$x = +3$$

अतः संकुल का नाम पेन्टाएमीनक्लोराइडोकोबाल्ट (III) क्लोराइड है।

(iii)

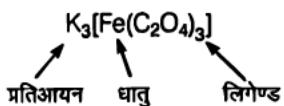


माना कि Fe की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$\begin{aligned}
 (+1)3 + x + (-1)6 &= 0 \\
 +3 + x - 6 &= 0 \\
 x &= +3
 \end{aligned}$$

अतः संकुल का नाम पोटैशियमहेक्सासायनोफेरेट (III) है।

(iv)

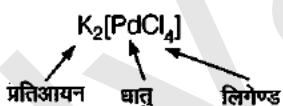


माना कि Fe की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$\begin{aligned}
 (+1)3 + x + (-2)3 &= 0 \\
 [∵ \text{ऑक्सेलेट आयन पर } (C_2O_4^{2-}) - 2 \text{ आवेश है}] \\
 3 + x - 6 &= 0 \\
 x &= +3
 \end{aligned}$$

अतः संकुल का नाम पोटैशियमट्राइआक्सेलेटोफेरेट (III) है।

(v)

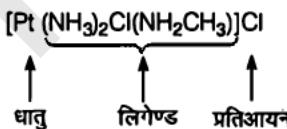


माना कि Pd की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$\begin{aligned}
 (+1)2 + x + (-1)4 &= 0 \\
 2 + x - 4 &= 0 \\
 x &= +2
 \end{aligned}$$

अतः संकुल का नाम पोटैशियमट्राइप्लोरोडॉप्टेडेट (II) है।

(vi)



माना कि Pt की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$\begin{aligned}
 x + (0)2 + (-1) \times 1 + 0 + (-1) \times 1 &= 0 \\
 x + 0 - 1 + 0 - 1 &= 0 \\
 x - 2 &= 0 \\
 x &= +2
 \end{aligned}$$

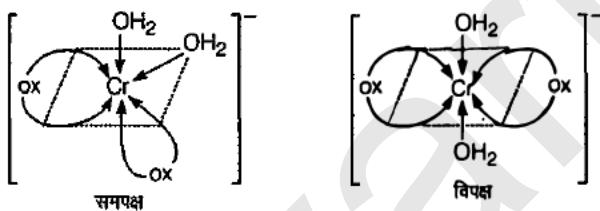
अतः संकुल का नाम डाइऐमीनक्लोरोडो (भेथिल ऐमीन) प्लैटिनम (II) क्लोराइड है।

प्रश्न 3. निम्नलिखित संकुलों द्वारा प्रदर्शित समावयवता का प्रकार बताइए तथा इन समावयवों की संरचनाएँ बनाइए।

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

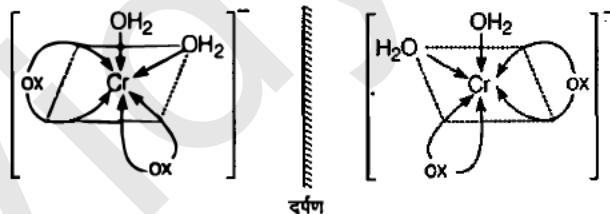
हल (i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ या $K[Cr(H_2O)_2(Ox)_2]$ (जहाँ, Ox = ऑक्सेलेट आयन)

(a) यह ज्यामितीय समावयवता दर्शाता है अर्थात् इसके दो समावयी समपक्ष तथा विपक्ष समावयव होते हैं—

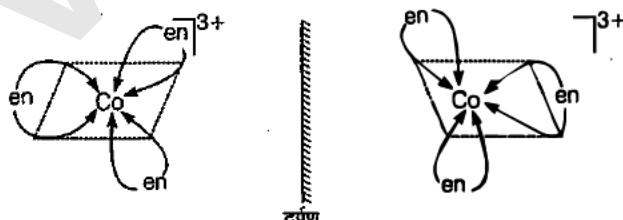


(समपक्ष समावयव में समान लिगेण्ड पास-पास जुड़े रहते हैं जबकि विपक्ष समावयव में एक-दूसरे के विपरीत स्थान पर उपस्थित होते हैं।)

(b) समपक्ष समावयव समतिति तल की अनुपस्थिति के कारण ध्रुवण समावयवता अर्थात् d-तथा t-रूप भी दर्शाता है।



(ii) $[Co(en)_3]Cl_3$ इसके दो ध्रुवण समावयव (d-तथा t-रूप) हैं। अर्थात्



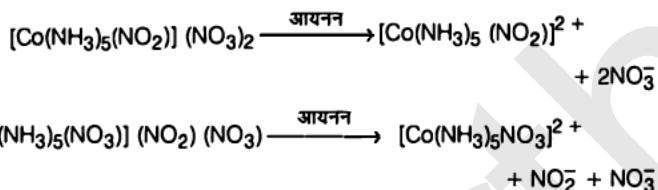
(iii) $[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$

इसके निम्नलिखित आयनिक समावयव तथा बंधनी समावयव अस्तित्व में होंगे।

आयनन समावयव

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$ तथा $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$

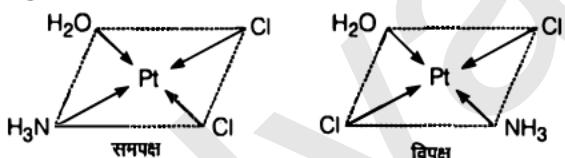
क्योंकि ये आयनित होकर विभिन्न आयन देते हैं।



बंधनी समावयव

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

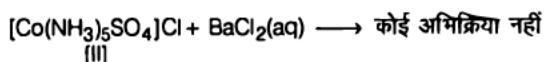
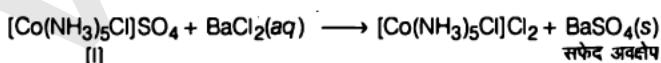
(iv) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ इसके निम्नलिखित दो ज्यामितीय समावयवी अस्तित्व में होते हैं।



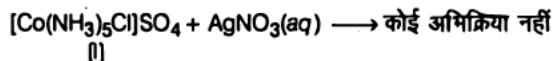
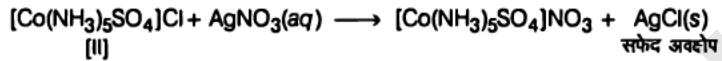
प्रश्न 4. इसका प्रमाण दीजिए कि $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\text{SO}_4]$ तथा $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$ आयनन समावयव हैं।

हल दोनों यौगिकों को दो अलग-अलग परखनली में जल में घोलेंगे तथा दोनों के लिए निम्न परीक्षण करेंगे।

परीक्षण I परखनलियों में BaCl_2 विलयन डालने पर एक यौगिक का सफेद अवक्षेप बनाता है, यह यौगिक में SO_4^{2-} आयनों की उपस्थिति को दर्शाता है। जबकि दूसरा यौगिक सफेद अवक्षेप नहीं देता है, यह यौगिक में SO_4^{2-} आयनों की अनुपस्थिति को दर्शाता है।



परीक्षण II दोनों परखनलियों में AgNO_3 विलयन मिलाने पर, केवल यौगिक (II) सफेद अवक्षेप देता है जबकि प्रति आयन Cl^- आयनों की अनुपस्थिति के कारण (I) सफेद अवक्षेप नहीं देता है।



यह दोनों परीक्षण पुष्टि करते हैं कि दिये गये दोनों यौगिक एक युगल आयनन समावयव हैं।

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

हल $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ आयन ${}_{28}\text{Ni}$ परमाणु का बाहरी विन्यास = $3d^8 4s^2$

${}_{28}\text{Ni}$ का बाहरी विन्यास =	$3d^8$					$4s^2$	$4p$
	1l	1l	1l	1	1	1l	
Ni^{2+} आयन =	$3d^8$					$4s^0$	$4p$
	1l	1l	1l	1	1		

(CN^- दुर्बल क्षेत्र लिंगेण्ड होने के कारण धातु आयन के d-इलेक्ट्रॉनों का युग्मन कर देता है।)

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ आयन =	$1l$					$1l$	$1l$	$1l$	$1l$	$\times\times$	$\times\times$	$\times\times\times\times$
	CN ⁻											
dsp^2 संकरण												

⇒ वर्ग समतली संरचना

यह संकुल आयन प्रतिचुम्बकीय है क्योंकि इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है।

${}_{28}\text{Ni}$ परमाणु का बाहरी विन्यास = $3d^8 4s^2$

${}_{28}\text{Ni}$ का बाहरी विन्यास =	$3d^8$					$4s^2$	$4p$
	1l	1l	1l	1	1	1l	
Ni^{2+} आयन =	$3d^8$					$4s^0$	$4p$
	1l	1l	1l	1	1		

(Cl^- दुर्बल क्षेत्र लिंगेण्ड होने के कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं कर सकता है।)

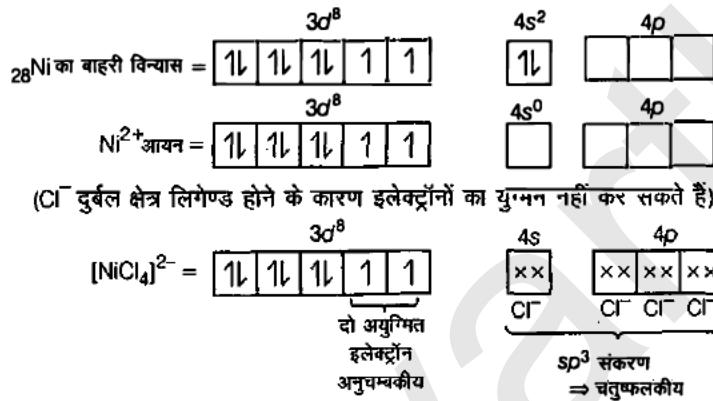
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ =	$1l$					$1l$	$1l$	$1l$	$1l$	1	$\times\times$	$\times\times\times\times$	\times
	Cl ⁻												
sd^3 संकरण													

⇒ चतुष्कलकीय संरचना

यह संकुल आयन अनुचुम्बकीय है क्योंकि इसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं।

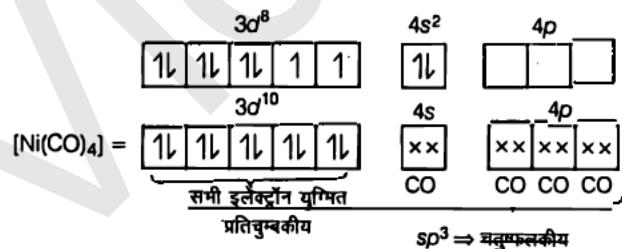
प्रश्न 6. $[NiCl_4]^{2-}$ तथा $[Ni(CO)_4]$ दोनों चतुष्फलकीय है परन्तु $[NiCl_4]^{2-}$ अनुचुम्बकीय तथा $[Ni(CO)_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय है। क्यों?

हल Ni परमाणु का बाहरी विन्यास = $3d^8 4s^2$



$Ni(CO)_4$ संकुल में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8 4s^2$ है। CO (दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड) लिगेण्ड की उपस्थिति में 4s इलेक्ट्रॉन $3d$ कक्षक में चले जाते हैं $3d$ -कक्षक में सभी इलेक्ट्रॉनों का युग्मन हो जाता है। संकरण में 4s तथा 4p कक्षक भाग लेते हैं। अतः संकुल चतुष्फलकीय लेकिन प्रतिचुम्बकीय है।

Ni परमाणु का बाहरी विन्यास = $3d^8 4s^2$



प्रश्न 7. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ प्रबल अनुचुम्बकीय है जबकि $[Fe(CN)_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुम्बकीय है। समझाइए।

हल ${}_{26}^{\text{Fe}}$ का वाही विन्यास = $3d^6, 4s^2$

दोनों संकुलों में $\text{Fe}, \text{Fe}^{3+}$ आयन के रूप में हैं।
अतः, Fe^{3+} आयन का विन्यास = $3d^5, 4s^0$

$3d^5$	$4s^0$
1 1 1 1 1	□

CN^- लिगेण्ड (प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में, $3d$ कक्षक में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होने के पश्चात् एक इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रहता है। d^2sp^3 संकरण होने के साथ आंतरिक कक्षक संकुल बनता है।

$3d$	$4s$	$4p$
1 1 1 $\times\times$ $\times\times$	$\times\times$	$\times\times$ $\times\times$ $\times\times$

एक अयुग्मित e^- d^2sp^3

H_2O (दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में $3d$ -इलेक्ट्रॉन युग्मित नहीं हो पाते हैं। अतः

sp^3d^2 संकरण के साथ बाह्य कक्षक संकुल बनता है इसमें पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिससे यह प्रबल अनुचुम्बकीय है।

$1 1 1 1 1$	$\times\times$	$\times\times$ $\times\times$ $\times\times$	$\times\times$ $\times\times$ $\times\times$	$\times\times$ $\times\times$ $\times\times$
-------------	----------------	--	--	--

$\underset{\substack{\text{पाँच अयुग्मित} \\ \text{इलेक्ट्रॉन}}}{\text{sp}^3d^2}$

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

हल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में, Co +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका विन्यास $3d^6$ है।

NH_3 की उपस्थिति में $3d$ -कक्षकों में इलेक्ट्रॉन युग्मित हो जाते हैं। शेष दो रिक्त $3d$ -कक्षक d^2sp^3 संकरण में भाग लेकर आंतरिक कक्षक संकुल बनाते हैं।

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ संकुल आयन में

$3d$	$4s$	$4p$
1 1 1 1 1	□	□ □ □
$3d$	$4s$	$4p$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = \boxed{1 1 1 1 \underset{\substack{\text{NH}_3 \text{ NH}_3}}{\times\times \times\times}} \underset{\substack{\text{NH}_3}}{\boxed{\times\times}} \underset{\substack{\text{NH}_3 \text{ NH}_3 \text{ NH}_3}}{\boxed{\times\times \times\times \times\times}}$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{आंतरिक} \\ \text{कक्षक} \\ \text{संकुल} \end{array} \right\} \quad d^2sp^3\text{-संकरण}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 तथा विन्यास d^8 है।

	3d					4s		4p				4d			
Ni^{2+} -आयन =	1l	1l	1l	1	1										
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ =	1l	1l	1l	1	1	xx	xx								
{ बाह्य कक्षक संकुल }						NH ₃									

sp^3d^2 संकरण

चूँकि यहाँ $(n-1)d$ कक्षक उपलब्ध नहीं है अतः nd -कक्षक संकरण में भाग लेते हैं। इस प्रकार बना संकुल, बाह्य कक्षक संकुल कहलाता है।

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

हल ${}_{78}\text{Pt}$ आवर्त सारणी के वर्ग-10 में उपस्थित है। इसका बाह्य विन्यास $5d^9 6s^1$ है।

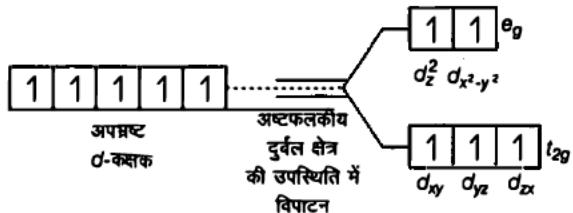
	5d					6s		6p			
Pt^{2+} =	1l	1l	1l	1	1						
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ =	1l	1l	1l	1l	xx	CN ⁻	CN ⁻	xx	xx	xx	CN ⁻ CN ⁻

dsp^2 संकरण

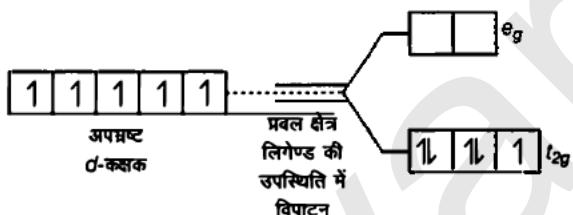
वर्ग समतली संरचना के लिए, इस आयन में dsp^2 संकरण होगा। अतः 5d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के युग्मन होने से एक d-कक्षक रिक्त रहता है जो dsp^2 संकरण में भाग लेता है। इस प्रकार इस आयन में एक भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है।

प्रश्न 10. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को प्रयुक्त करते हुए समझाइए कि कैसे हेक्साएक्वा मैग्नीज (II) आयन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं जबकि हेक्सासायनों आयन में केवल एक ही अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है।

हल Mn(II) आयन का विन्यास $3d^5$ है। H_2O लिगेण्ड (दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में इन पाँच इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^3 e_g^2$ है। अर्थात् पाँचों इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रहकर उच्च प्रचक्रण संकुल बनाते हैं।



हाँलाकि, CN^- लिंगेण्ड की उपस्थिति में (जोकि प्रबल क्षेत्र लिंगेण्ड है), इन इलेक्ट्रॉनों का वितरण $t_{2g}^5 e_g^0$ है अर्थात् दो t_{2g} कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन तथा एक t_{2g} -कक्षक में 1 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है। इस प्रकार निम्न प्रचक्रण संकुल बनता है।



प्रश्न 11. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ संकुल आयन के β_4 का मान 2.1×10^{13} है, इस संकुल के समग्र वियोजन स्थिरांक के मान की गणना कीजिए।

$$\begin{aligned}
 \text{हल } \text{ समग्र संकुल वियोजन साम्य स्थिरांक} &= \frac{1}{\beta_4} \\
 &= \frac{1}{2.1 \times 10^{13}} \\
 &= 4.7 \times 10^{-14}
 \end{aligned}$$

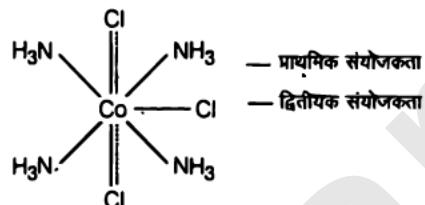
अध्यास

प्रश्न 1. वर्नर की अभिधारणाओं के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आवंधन को समझाइये।

हल वर्नर के सिद्धान्त की मुख्य अभिधारणाएँ निम्न हैं।

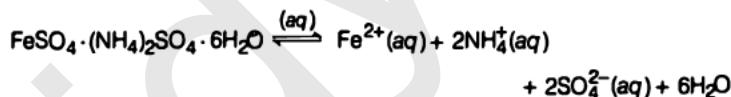
1. उपसहसंयोजन यौगिकों में धातुएँ दो प्रकार की संयोजकताएँ दर्शाती हैं प्राथमिक तथा द्वितीयक।
2. प्राथमिक संयोजकताएँ सामान्य रूप से आयननीय होती हैं तथा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं।

3. द्वितीयक संयोजकताएँ अनु-आयननीय होती हैं। ये उदासीन अणुओं अथवा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं। द्वितीयक संयोजकता उपसहसंयोजन संख्या के बराबर होती है तथा इसका मान किसी धातु के लिए सामान्यतः निश्चित होता है।
 4. धातु से द्वितीयक संयोजकता से आवंधित आयन/समूह विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या के अनुरूप दिक्ष्यान से विशिष्ट रूप से व्यवस्थित रहते हैं।
- उदाहरण $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$ की संरचना निम्न प्रकार है।



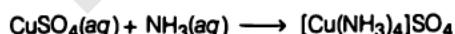
प्रश्न 2. FeSO_4 विलयन तथा $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ विलयन का 1:1 मोलर अनुपात में विश्रण Fe^{2+} आयन का परीक्षण देता है परन्तु CuSO_4 व जलीय अमोनिया का 1:4 मोलर अनुपात में विश्रण Cu^{2+} आयनों का परीक्षण नहीं देता है समझाइए क्यों?

हल $\text{FeSO}_4(aq) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(aq) \longrightarrow \text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
मोहर लवण



क्योंकि मोहर लवण के जल में घुलने से Fe^{2+} आयन प्राप्त होते हैं अतः इसका जलीय विलयन Fe^{2+} आयनों का परीक्षण देता है।

लेकिन जब $\text{CuSO}_4(aq)$ को $\text{NH}_3(aq)$ में मिलाते हैं जो संकुल बनता है।



यह संकुल जल में घुलकर Cu^{2+} आयन नहीं देता है क्योंकि यह संकुल आयन, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ का अंश (भाग) है अतः CuSO_4 और NH_3 का विलयन Cu^{2+} आयनों का परीक्षण नहीं देता है।

प्रश्न 3. प्रत्येक के दो उदाहरण देते हुए निम्नलिखित को समझाइए—समन्वय सत्ता, लिगेण्ड, उपसहसंयोजन संख्या, उपसहसंयोजन बहुफलक, होमोलोटिक तथा हेट्रोरोलोटिक।

हल (i) समन्वय सत्ता केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आवंधित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता अथवा समन्वय सत्ता का निर्माण करते हैं। उदाहरण $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ आदि।

(ii) लिगेण्ड उपसहसंयोजन सत्ता में केन्द्रीय परमाणु/आयन से परिवद्ध आयन अथवा अणु लिगेण्ड कहलाते हैं। ये (i) सामान्य आयन हो सकते हैं जैसे Cl^- ; (ii) छोटे अणु हो सकते हैं, जैसे H_2O या NH_3 , (iii) 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 (iv) बहुदणु भी हो सकते हैं जैसे प्रोटीन।

उपसहसंयोजन के लिए उपलब्ध दाता परमाणुओं की संख्या के आधार पर लिगेण्डों को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है।

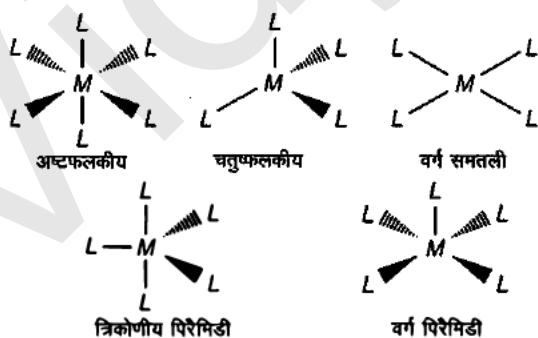
(a) एकदंतुर एक दाता परमाणु, उदाहरण $\text{NH}_3 \cdot \ddot{\text{Cl}}^-$ आदि।

(b) द्विदंतुर दो दाता - परमाणु, उदाहरण $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) तथा $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ऑक्सेलेट आयन आदि)।

(c) बहुदंतुर दो से अधिक दाता परमाणु, उदाहरण $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \cdot \text{EDTA}$ आदि।

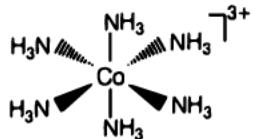
(iii) उपसहसंयोजन संख्या एक संकुल में घातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या (CN) उससे आवधित लिगेण्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है जो सीधे घातु आयन से जुड़े हों। उदाहरण संकुल आयनों $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ तथा $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 है।

(iv) उपसहसंयोजन बहुफलक केन्द्रीय परमाणु /आयन से सीधे-जुड़े लिगेण्ड परमाणुओं की दिक्स्थान व्यवस्था को उपसहसंयोजन बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय मुख्य हैं। उदाहरण $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय है, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ चतुष्फलकीय है तथा $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ वर्ग समतली है।



जहाँ M घातु परमाणु तथा L लिगेण्डों को दर्शाता है।

(v) होमोलेटिक संकुल इन संकुलों में घातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है। उदाहरण $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



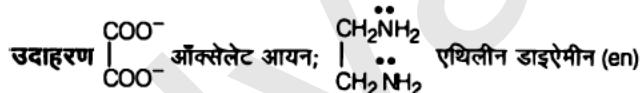
(vi) हेप्टोलेट्रिक संकुल इन संकुलों में धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़ा रहता है। उदाहरण, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$

प्रश्न 4. एकदंतुर, द्विदंतुर तथा उभय दंतुर लिगेण्ड से क्या तात्पर्य है?

हल (i) एकदंतुर एक दाता परमाणु रखने वाले क्रणायन/उदासीन अणु एकदंतुर लिगेण्ड कहलाते हैं।



(ii) द्विदंतुर दो दाता परमाणु रखने वाले आयन या अणु, द्विदंतुर लिगेण्ड कहलाते हैं।



(iii) उभय दंतुर जो लिगेण्ड दो भिन्न परमाणुओं द्वारा जुड़ सकता है उसे उभयदंती संलग्नी या उभयदंती लिगेण्ड कहते हैं उदाहरण NO_2^- , SCN^- आयन

NO_2^- आयन केन्द्रीय धातु परमाणु/आयन से या तो नाइट्रोजन द्वारा अथवा ऑक्सीजन द्वारा संयोजित हो सकता है। इसी प्रकार, SCN^- आयन सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा संयोजित हो सकता है।



नाइट्राइटो-N
(NO_2^-)

$M \leftarrow \text{SCN}$
थायोसायनेटों
(SCN^-)

नाइट्राइटो-O
(NO_2^-)

$M \leftarrow \text{NCS}$
आइसो थायोसायनेटों
(SCN^-)

(जहाँ, M = धातु परमाणु)

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

- (i) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})(\text{en})_2]^{2+}$
- (ii) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- (iii) $[\text{CoBr}_2(\text{en})_2]^+$
- (iv) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3 \text{Cl}_3]$
- (v) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

हल माना कि धातु की ऑक्सीकरण संख्या x है।



$$\begin{aligned} x + 0 + (-1) + (2 \times 0) &= +2 \\ x = 2 + 1 &= +3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} (+1) \times 3 + x + (-1) \times 6 &= 0 \\ 3 + x - 6 &= 0 \\ x - 3 &= 0 \\ x &= +3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} x + 2 \times (-1) + (2 \times 0) &= +1 \\ x = 1 + 2 &= +3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} x + (3 \times 0) + (3 \times -1) &= 0 \\ x &= +3 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} x + (-1) \times 4 &= -2 \\ x - 4 &= -2 \\ x = -2 + 4 &= +2 \end{aligned}$$

प्रश्न 6. IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के लिए सूत्र लिखिए।

- (i) टेक्ट्राहाइड्रोऑक्सोजिकेट (II)
- (ii) 'पोटैशियम टेक्ट्राक्लोरोडोपैलेडेट (II)
- (iii) डाइऐमीनडाइक्लोरोडोल्स्ट्रिनम (III)
- (iv) 'पोटैशियम टेक्ट्रासायनोनिकैलेट (II)
- (v) 'ऐन्टाऐमीननाइट्रो-O-कोबाल्ट (III)
- (vi) हेक्साएमीनकोबाल्ट (III) सल्फेट
- (vii) 'पोटैशियम ट्राइ (आक्सैलेटो) क्रोमेट (III)
- (viii) हेक्साएमीनप्लैटिनम (IV)

- (ix) टेट्राक्लोरोमिडोक्यूपेट (II)
 (x) पेन्टाएमीननाइट्रो-N-कोबाल्ट (III)

- हल (i) $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (ii) $K_2[PdCl_4]$
 (iii) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (iv) $K_2[Ni(CN)_4]$
 (v) $[Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$
 (O दर्शाता है कि NO_2 समूह घातु परमाणु से ऑक्सीजन के द्वारा जुड़ा है।)
 (vi) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (vii) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$
 (viii) $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ (ix) $[CuBr_4]^{2-}$
 (x) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$

प्रश्न 7. IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के सूच्यवस्थित नाम लिखिए।

- (i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Pt(NH_3)_2 Cl(NH_2CH_3)]Cl$
 (iii) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (iv) $[Co(NH_3)_4 Cl(NO_2)]Cl$
 (v) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (vi) $[NiCl_4]^{2-}$
 (vii) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (viii) $[Co(en)_3]^{3+}$
 (ix) $[Ni(CO)_4]$

- हल (i) हेक्साएमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड
 (ii) डाइएमीनक्लोरोडो (मिथाइल ऐमीन) प्लेटिनम (II) क्लोराइड
 (iii) हेक्साएक्वाटाइटेनियम (III) आयन
 (iv) टेट्राएमीनक्लोरोडोनाइट्रो-N-कोबाल्ट (III) क्लोराइड
 (v) हेक्साएक्वामैंगनीज (II) आयन
 (vi) टेट्राक्लोरोडोनिकलेट (II) आयन
 (vii) हेक्साएमीननिकैल (II) क्लोराइड
 (viii) द्रिस-(एथन-1, 2-डाइऐमीन) कोबाल्ट (III) आयन
 (ix) टेट्राकार्बनिल निकैल (0)

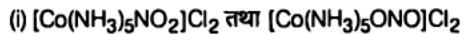
प्रश्न 8. उपसहसंयोजन यौगिकों के लिए संभावित विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कीजिए तथा प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।

हल उपसहसंयोजक यौगिकों में समावयवता मुख्यतः दो प्रकार की होती है।

1. संरचनात्मक समावयवता
 2. त्रिविम समावयवता
- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| (a) बंधनी समावयवता | (a) ज्यामितीय समावयवता |
| (b) उपसहसंयोजन समावयवता | (b) ध्रुवण समावयवता |
| (c) आयनन समावयवता | (d) विलायकयोजन समावयवता |

उदाहरण

1. (a) बंधनी समावयवता



(b) उपसहसंयोजन समावयवता



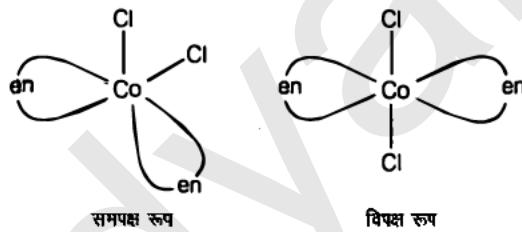
(c) आयनन समावयवता



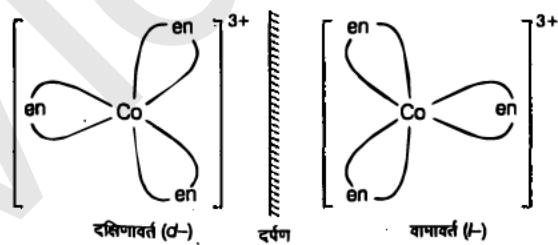
(d) विलायकयोजन समावयवता



2. (a) ज्यामितीय समावयवता

(i) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]$ के समपक्ष तथा विपक्ष समावयव

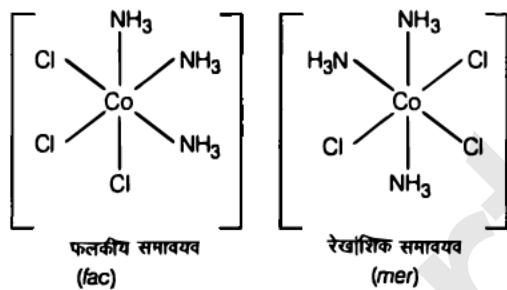
(b) ध्रुवण समावयवता

(i) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ के दो रूप दक्षिणावर्त (*d*) और वामावर्त (*l*) हैं।

प्रश्न 9. निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में कितने ज्यामितीय समावयव संभव हैं?



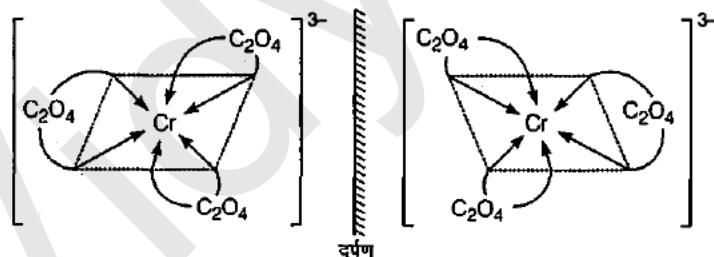
हल (i) ज्यामितीय समावयव संभव नहीं
(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ के लिए दो ज्यामितीय समावयव संभव हैं।



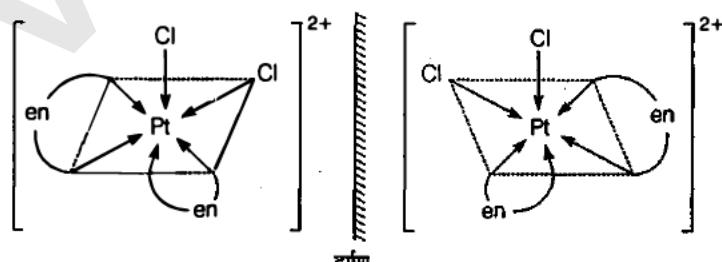
प्रश्न 10. निम्न के प्रकाशिक समावयवों की संरचनाएँ बनाइए।

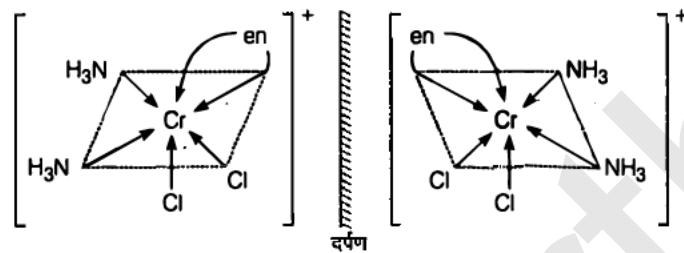
- (i) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- (ii) $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$
- (iii) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$

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



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

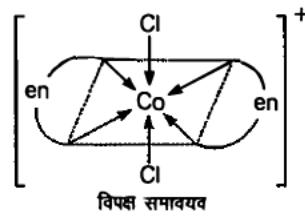
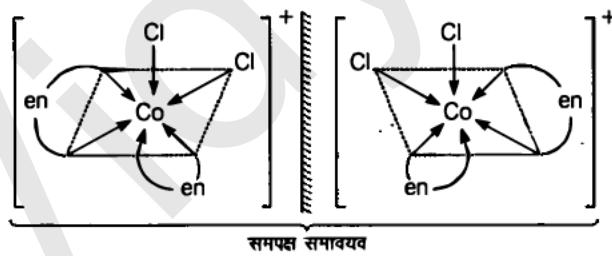


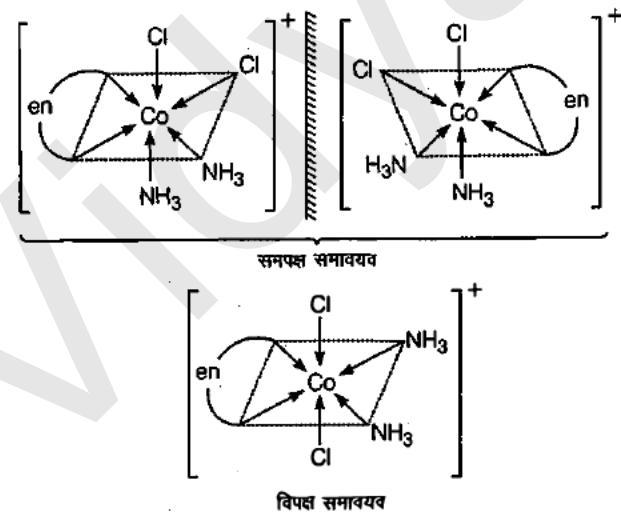
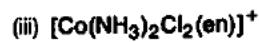
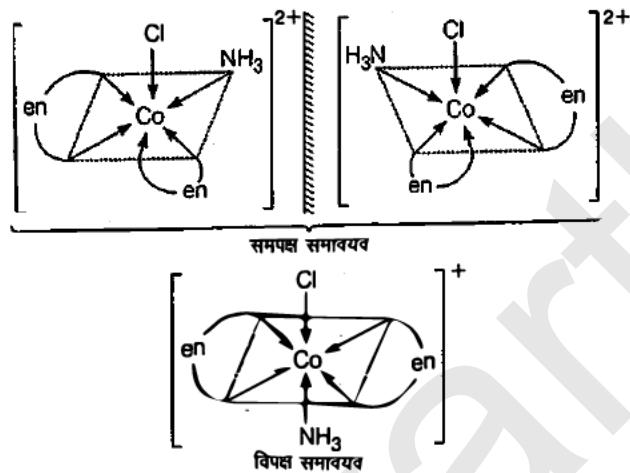


प्रश्न 11. निम्नलिखित के सभी समावयवों (ज्यामितीय व दृश्य) की संरचनाएँ बनाइए

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

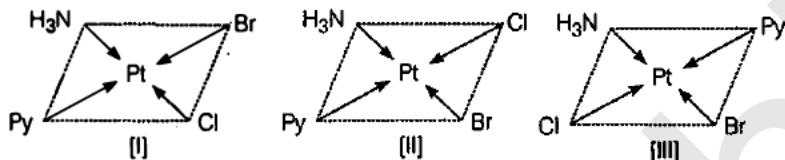
हल (i) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ इस आयन के दो ज्यामितीय समावयव हैं। समपक्ष रूप दृश्य समावयवता भी दर्शाता है।





प्रश्न 12. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{Br})(\text{Cl})(\text{py})]$ के सभी ज्यामितीय समावयव लिखिए। इनमें से कितने दृवण समावयवता दर्शाएंगे?

हल [Pt(NH₃)(Br)(Cl)(py)] इस संकुल के लिए तीन ज्यामितीय समावयवी संभव हैं

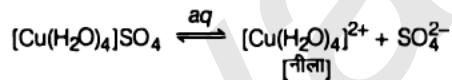


यह यौगिक CN = 4 तथा वर्गसमतली ज्यामिति के साथ ध्रुवण समावयवता नहीं दर्शाता है क्योंकि इसमें सममिति तल उपस्थित है।

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

- (i) जलीय पोटैशियम फ्लूओराइड के साथ हरा रंग;
 - (ii) जलीय पोटैशियम ब्लॉराइड के साथ चमकीला रंग;
- उपरोक्त प्रायोगिक परिणामों को समझाइए।

हल जलीय कॉपर सल्फेट (नीला) [Cu(H₂O)₄]SO₄ है।

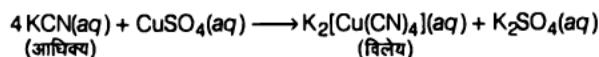


[Cu(H₂O)₄]²⁺ एक ऐसा संकुल है जिसमें दुर्बल H₂O लिगेण्डों द्वारा प्रतिस्थापित होकर [CuF₄]²⁻ (हरा) संकुल आयन देते हैं तथा Cl⁻ लिगेण्डों द्वारा प्रतिस्थापित होकर संकुल आयन [CuCl₄]²⁻ (चमकीला हरा) देते हैं।

- (i) [Cu(H₂O)₄]²⁺(aq) + 4F⁻(aq) → [CuF₄]²⁻ + 4H₂O
हरा अवक्षेप
- (ii) [Cu(H₂O)₄]²⁺(aq) + 4Cl⁻(aq) → [CuCl₄]²⁻(aq) + 4H₂O
चमकीला हरा विलयन

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 H₂S गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप क्यों नहीं प्राप्त होता?

हल जब KCN(aq) के आधिक्य में CuSO₄(aq) मिलाते हैं तो पोटैशियम टेक्सासायनो क्यूपरेट (II) बनता है। CN⁻ आयन प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड हैं अतः प्राप्त संकुल पर्याप्त स्थाई होता है। स्थायित्व स्थिरांक का मान ($K = 2.0 \times 10^{27}$) भी इसकी पुष्टि करता है।



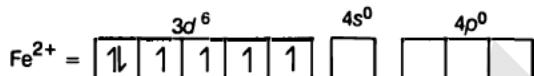
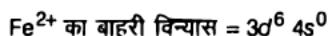
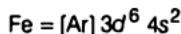
कोई वियोजन नहीं अतः Cu²⁺ आयन उत्पन्न नहीं होते

23

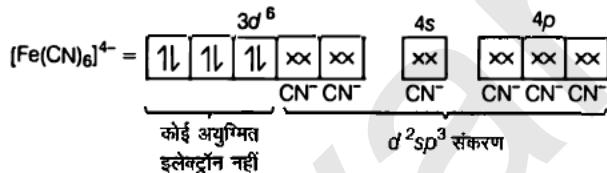
प्रश्न 15. संयोजकता आवंध सिद्धान्त के आधार पर निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में आवंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए

- (i) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ii) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (iii) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (iv) $[\text{CoF}_6]^{3-}$

हल (i) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ इस संकुल में $\text{Fe}, \text{Fe}^{2+}$ रूप में है

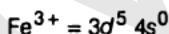


CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण अयुग्मित d -इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देता है। इस प्रकार CN^- आयनों को दो $3d$ -कक्षक उपलब्ध हो जाती हैं।

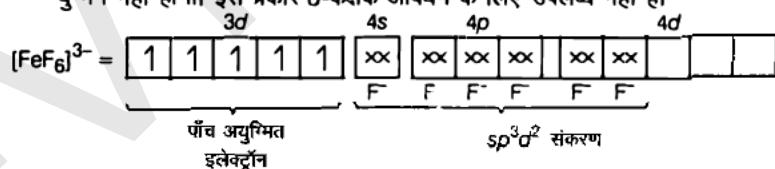


क्योंकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं। अतः यह संकुल प्रतिबुद्धकीय होगा तथा आवंधन में $(n-1)d$ -कक्षक भाग लेने के कारण, यह आन्तरिक कक्षक तथा निम्न प्रचक्रण संकुल होगा।

(ii) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ इस संकुल में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।

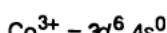


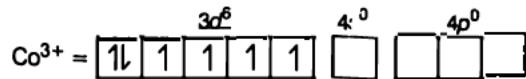
F^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड नहीं है यह एक दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है। अतः इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं होगा। इस प्रकार d -कक्षक आवंधन के लिए उपलब्ध नहीं हैं।



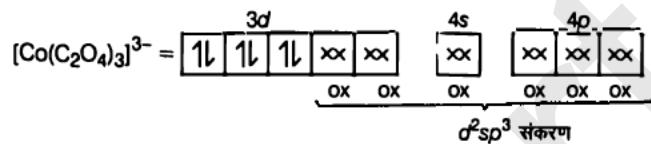
क्योंकि पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं, अतः यह संकुल अनुचब्दकीय है इसके आवंधन में nd -कक्षक के भाग लेने के कारण यह बाह्य कक्षक तथा उच्च प्रचक्रण संकुल है।

(iii) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ इस संकुल में Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।





ऑक्सेलेट आयन प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण $3d$ -इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देता है इस प्रकार पाँच में से दो $3d$ -कक्षक ऑक्सेलेट आयनों के लिए उपलब्ध हैं।



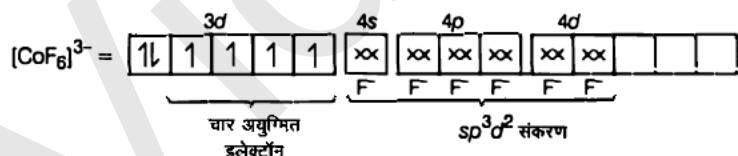
क्योंकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं अतः यह संकुल प्रतिचुम्बकीय होगा। यह आन्तरिक कक्षक संकुल है क्योंकि इसके आवंधन में $(n-1)d$ -कक्षक भाग लेते हैं।

(iv) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ इस संकुल में Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।

Co का वाहरी विन्यास = $3d^6 4s^0$



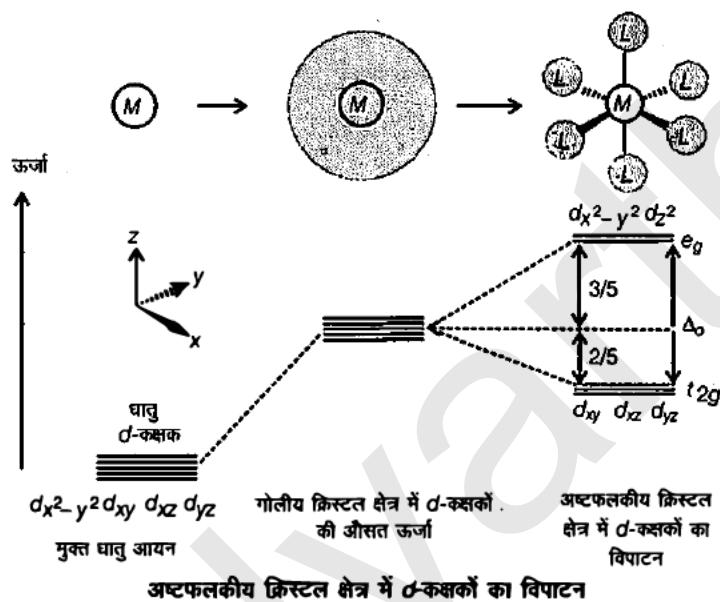
F^- एक दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड हैं। अतः इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं होगा और इस प्रकार F^- के लिए nd -कक्षक उपलब्ध है।



चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण संकुल अनुचुम्बकीय है। क्योंकि nd -कक्षक आवंधन में भाग ले रही हैं अतः यह वाहरी कक्षक संकुल व उच्च प्रचक्षण संकुल है।

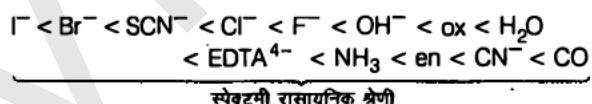
प्रश्न 16. अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d -कक्षकों के विपाटन को दर्शाने के लिए चित्र बनाइए।

हल



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

हल लिगेण्डों को उनकी बदती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में व्यवस्थित किया जाता है अर्थात् क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा मानों के बदते क्रम में व्यवस्थित करने पर प्राप्त श्रेणी को स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी कहते हैं।



निम्न क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा CFSE (Δ_0) मान वाले लिगेण्ड दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड हैं इस प्रकार के लिगेण्डों के लिए $\Delta_0 < P$, जहाँ P युग्मन ऊर्जा है, जबकि उच्च CFSE (Δ_0) मानों वाले लिगेण्ड प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड हैं इनके लिए $\Delta_0 > P$

प्रश्न 18. क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा क्या है? उपसहसंयोजन सत्ता में d कक्षकों का वास्तविक विन्यास Δ_0 के मान के आधार पर कैसे निर्धारित किया जाता है?

हल जब लिगेण्ड एक धातु आयन की ओर जाता है तो d -कक्षकों का विपाटन दो समुच्चयों (t_{2g} तथा e_g) में हो जाता है। t_{2g} निम्न ऊर्जा वाला तथा e_g उच्च ऊर्जा वाला समुच्चय है। दोनों

समुच्चय के कक्षकों के बीच ऊर्जा के अन्तर को क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (Δ_0) कहते हैं।
 $(\Delta_0 = \text{अष्टफलकीय क्षेत्र तथा } \Delta_f = \text{चतुष्फलकीय क्षेत्र के लिए})$

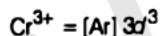
यदि $\Delta_0 < P$ (युग्मन ऊर्जा), तो चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक e_g कक्षक में प्रवेश करेगा तथा विन्यास $t_{2g}^3 e_g^1$ होगा अर्थात् उच्च प्रचक्रण संकुल बनेगा। इस प्रकार के लिंगेण्ड जिनके लिए $\Delta_0 < P$ है दुर्बल क्षेत्र लिंगेण्ड कहलाते हैं।

यदि $\Delta_0 > P$, तो चौथा इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षकों में से किसी एक कक्षक में प्रवेश करेगा अर्थात् $t_{2g}^4 e_g^0$ विन्यास के साथ निम्न क्षेत्र संकुल बनेंगे। ऐसे लिंगेण्ड जिनके लिए $\Delta_0 > P$ है प्रबल क्षेत्र लिंगेण्ड कहलाते हैं।

प्रश्न 19. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अनुचुम्बकीय है जबकि $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय, समझाइये क्यों?

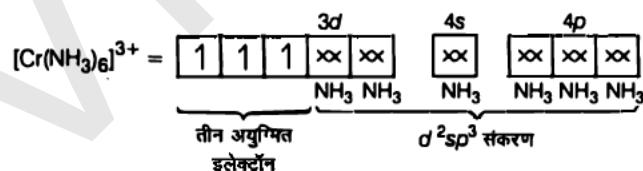
हल हेक्साएमीनक्रोमियम (III) आयन $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ आयन

Cr की ऑक्सीकरण अवस्था = + 3

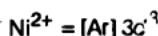


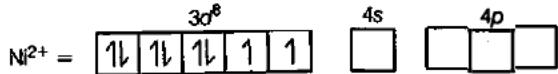
Cr^{3+} छह NH_3 अणुओं से छः युग्मित इलेक्ट्रॉनों के लिए छः रिक्त कोश उपलब्ध कराता है। यह d^2sp^3 संकरित तथा अष्टफलकीय है।

यह तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीय है।

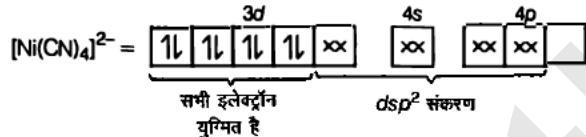


टेट्रासायनोनिकलेट (II) आयन $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$





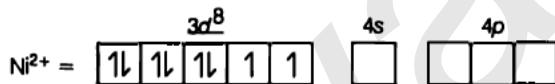
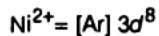
CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण $3d$ -कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देता है। जिसके कारण इन $3d$ -कक्षकों में से एक कक्षक, CN^- आयन के लिए रिक्त हो जाता है।



इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं है अतः यह प्रतिचुम्बकीय 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। समझाइये।

हल Ni^{2+} आयन का विन्यास



$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ संकुल आयन में H_2O अणु दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड हैं अतः ये इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं करते हैं। परिणामस्वरूप संकुल के पास दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार $d-d$ संकरण के कारण यदि संकुल लाल क्षेत्र की ऊर्जा के संगत प्रकाश का अवशोषण करता है तो हरे क्षेत्र की ऊर्जा के संगत प्रकाश का उत्सर्जन होता है। अतः यह हरा है। $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ संकुल आयन में, CN^- आयन प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है। अतः CN^- आयनों की उपस्थिति में $3d$ -कक्षकों में उपस्थित दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, युग्मित हो जाते हैं। इस प्रकार कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन न होने के कारण $d-d$ संकरण नहीं होता है। अतः यह रंगहीन है।

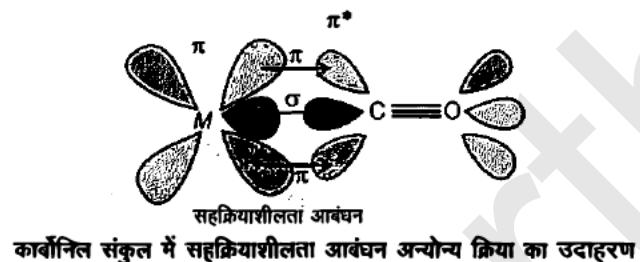
प्रश्न 21. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ तथा $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं क्यों?

हल दोनों संकुल यौगिकों में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था $+2$ तथा विन्यास $3d^6$ है। अर्थात् इनके पास चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं। दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड, H_2O की उपस्थिति में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं हो पाता है जबकि प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड, CN^- की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन हो जाता है। अतः कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं रहता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में अंतर के कारण दोनों संकुल आयन भिन्न रंग देते हैं।

प्रश्न 22. धातु कार्बोनिलों में आंबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए।

हल धातु कार्बोनिलों के धातु-कार्बन आंबंध में s -तथा p -दोनों के गुण पाए जाते हैं। $M-\text{C}\sigma$ आंबंध कार्बोनिल समूह के कार्बन पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म को धातु के रिक्त कक्षक में दान करने से बनता है। $M-\text{C}\pi$ आंबंध धातु के पूरित d -कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉन युग्म को कार्बन

मोनोऑक्साइड के रिक्त प्रतिआबंधन π कक्षक में दान करने से बनता है। धातु से लिगेण्ड का आबंध एक सहक्रियाशीलता का प्रभाव उत्पन्न करता है जो CO व धातु के मध्य आबंध को मजबूत बनाता है।



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

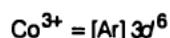
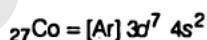
- | | |
|------------------------------|-------------------------|
| (i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ | (ii) $(NH_4)_2[CoF_4]$ |
| (iii) $Cis-[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ | (iv) $[Mn(H_2O)_6]SO_4$ |

हल (i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$

माना Co की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$\begin{aligned}
 (+1) 3 + x + (-2) \times 3 &= 0 \\
 + 3 + x - 6 &= 0 \\
 x &= +3
 \end{aligned}$$

अतः Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।



अतः d -कक्षक का विन्यास d^6 या $t_{2g}^6 e_g^0$ है।

($\because C_2O_4^{2-}$ प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है।)

Co की उपसहसंयोजन संख्या = $3 \times C_2O_4$ की दंतुरता

$$= 3 \times 2 \quad (\because C_2O_4^{2-} \text{ एक द्विदंतुर लिगेण्ड है।})$$

(ii) $(\text{NH}_4)_2[\text{CoF}_4]$

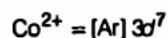
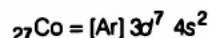
माना Co की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$(+1) \times 2 + x + (-1) \times 4 = 0$$

$$2 + x - 4 = 0$$

$$x = +2$$

अतः Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 है।



अतः d-कक्षकों का विन्यास d^7 या $t_{2g}^5 e_g^2$ है।

($\because F^-$ एक दुर्बल क्षेत्र लिंगेण्ड है।)

Co की उपसहसंयोजन संख्या = 4

(iii) $\text{Cis-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

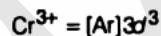
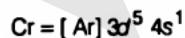
माना Cr की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

$$x + 0 - 2 - 1 = 0$$

$$x = +3$$

अतः Cr की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।



अतः d-कक्षकों का विन्यास d^3 या $t_{2g}^3 e_g^0$ है।

Cr की उपसहसंयोजन संख्या = $2 \times \text{en}$ की दंतुरता + 2 = $2 \times 2 + 2 = 6$

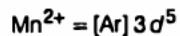
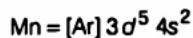
(iv) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

माना Mn की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$x + (0) \times 6 + (-2) = 0$$

$$x = +2$$

अतः Mn की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 है।



अतः d-कक्षकों का विन्यास d^5 या $t_{2g}^3 e_g^2$ है।

Mn की उपसहसंयोजन संख्या = 6

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

- (i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$
- (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
- (iii) $CrCl_3(py)_3$
- (iv) $Cs[FeCl_4]$
- (v) $K_4[Mn(CN)_6]$

हल (i) $K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$

IUPAC नाम पोटैशियमडाइएकवाडाइऑक्सेलेटोक्रोमेट (III) हाइड्रेट

उपसहसंयोजन संख्या (CN) = 6

आकार = अष्टफलकीय

Cr की ऑक्सीकरण अवस्था

$$+ 1 + x + (0) \times 2 + (-2) \times 2 + 3(0) = 0$$

$$+ 1 + x - 4 = 0$$

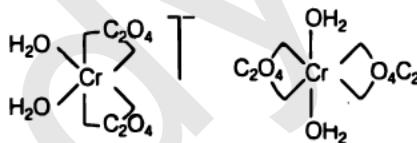
$$x = + 3$$

Cr^{3+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $3d^3 = t_{2g}^3 \cdot e_g^0$

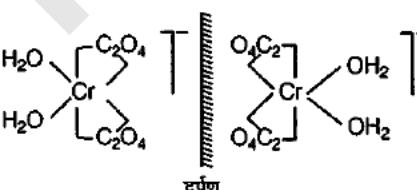
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (n) = 3

चुम्बकीय आघूर्ण (μ) = $\sqrt{n(n+2)} = \sqrt{3(3+2)} = 3.87$ BM

यह संकुल ज्यामितीय समावयवता दर्शाता है। इसके समपक्ष और विपक्ष रूप निम्न हैं।



समपक्ष रूप d -तथा $-r$ -रूप भी दर्शाता है (अर्थात् घुर्वण समावयवता)



- (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
IUPAC नाम पेन्टाएमीनक्लोरोकोबाल्ट (III) क्लोराइड
Co की ऑक्सीकरण अवस्था की गणना इस प्रकार कर सकते हैं।

$$x + 0 \times 5 + (-1) + (-1) \times 2 = 0$$

$$x - 3 = 0$$

$$x = + 3$$

उपसहसंयोजन संख्या (CN) = 5 + 1 = 6 (एकदंतुर लिंगेण्डों की संख्या)

Co^{3+} का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $3d^6 = t_{2g}^6 e_g^0$

$$\begin{aligned}\text{अतः चुम्बकीय आधूर्ण, } \mu &= \sqrt{n(n+2)} \text{ BM} \\ &= \sqrt{0(0+2)} \text{ BM} = 0 \text{ BM}\end{aligned}$$

यह संकुल ज्यामितीय के साथ-साथ ध्रुवण समावयवता भी नहीं दर्शता है।

(iii) $\text{CrCl}_3(\text{py})_3$

IUPAC नाम ट्राइक्लोरोडो पिरीडीन क्रोमियम (III)

Cr की ऑक्सीकरण अवस्था

$$\begin{aligned}x + (-1) \times 3 + (0) \times 3 &= 0 \\ x &= +3\end{aligned}$$

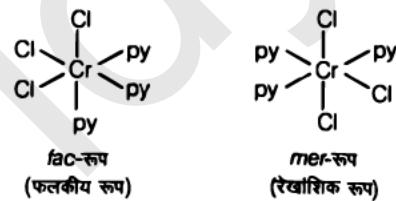
उपसहसंयोजन संख्या (CN) = 6

Cr^{3+} का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $3d^3 (t_{2g}^3 e_g^0)$

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 3

$$\begin{aligned}\text{अतः चुम्बकीय आधूर्ण } \mu &= \sqrt{n(n+2)} \text{ BM} \\ &= \sqrt{3(3+2)} \\ &= \sqrt{15} \\ &= 3.87 \text{ BM}\end{aligned}$$

यह संकुल फलकीय (fac) तथा रेखांशिक (mer)-ज्यामितीय समावयवता दर्शता है (फलकीय रूप में एक जैसे समूह पास-पास होते हैं जबकि रेखांशिक रूप में यह सत्य नहीं है)।



(iv) $\text{Cs}[\text{FeCl}_4]$

IUPAC नाम सीजियम टेट्राक्लोरोफैरेट (III)

Fe की ऑक्सीकरण अवस्था

$$\begin{aligned}+ 1 + x + (-1) \times 4 &= 0 \\ x - 3 &= 0 \\ x &= +3\end{aligned}$$

उपसहसंयोजन संख्या, (CN) = 4

Fe का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $3d^5 (t_{2g}^3 e_g^2)$

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 5

$$\therefore \text{चुम्बकीय आघूर्ण } \mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM} \\ = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}$$

यह चतुष्कलकीय संकुल है अतः यह ज्यामितीय या ध्रुवण समावयवता नहीं दर्शाता है।

- (v) $K_4[Mn(CN)_6]$
IUPAC नाम पोटेशियम हेक्सासायनोमैग्नेट (II)
 $K_4[Mn(CN)_6]$ में Mn की ऑक्सीकरण अवस्था
 $(+1) \times 4 + x + (-1) \times 6 = 0$
 $x - 2 = 0$
 $x = +2$

उपसहसंयोजन संख्या (CN) = 6

$$\text{Mn का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास} = 3d^5 [\frac{5}{2g} e_g^0]$$

($\because CN^-$ प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है।)

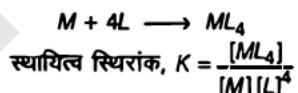
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 1

$$\begin{aligned} \text{चुम्बकीय आघूर्ण } \mu &= \sqrt{n(n+2)} \text{ BM} = \sqrt{1(1+2)} \text{ BM} \\ &= \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM} \end{aligned}$$

यह संकुल त्रिविम समावयवता नहीं दर्शाता है।

प्रश्न 25. उपसहसंयोजन यौगिक के विलयन में स्थायित्व से आप क्या समझते हैं? संकुलों के स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारकों का ठल्लेख कीजिए।

हल विलयन में संकुल के स्थायित्व का अर्थ साम्य अवस्था पर भाग ले रही दो स्पीशीज के मध्य संगुणन की मात्रा का मान है। संगुणन के लिए साम्य स्थिरांक (स्थायित्व या विरचन) का परिणाम गुणात्मक रूप से स्थायित्व को प्रकट करता है। इस प्रकार यदि हम निम्न प्रकार की अभिक्रिया को लें



तो साम्य स्थिरांक का मान जितना अधिक होगा, ML_4 की विलयन में मात्रा उतनी ही अधिक होगी।

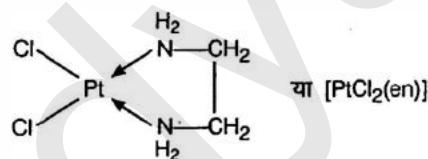
संकुल के स्थायित्व को प्रमाणित करने वाले कारक

1. केन्द्रीय धातु आयन पर आवेश केन्द्रीय धातु आयन पर आवेश की मात्रा जितनी अधिक होगी संकुल का स्थायित्व भी उतना अधिक होगा।
2. धातु आयन की प्रकृति जब लिंगोण्ड के दाता परमाणु N, O तथा F होते हैं तो वर्ग - 3 से 6 के तत्त्व तथा आन्तरिक संक्रमण तत्त्व, स्थायी संकुलों का निर्माण करते हैं। इसके विपरीत यदि लिंगोण्ड के दाता परमाणु N, O तथा F परिवार के भारी सदस्य होते हैं तो वर्ग-6 के बाद वाली संक्रमण धातुएँ स्थायी संकुलों का निर्माण करती हैं।
3. लिंगोण्डों की कारीय प्रकृति लिंगोण्ड की कारीय प्रकृति जितनी अधिक होगी उसके द्वारा बनाये गये संकुलों का स्थायित्व उतना ही अधिक होगा।
4. कीलेटन कीलेट लिंगोण्ड की उपस्थिति संकुल के स्थायित्व को बढ़ा देती है। इसे कीलेट प्रभाव कहते हैं। यह 5 तथा 6 सदस्यों वाली मूँखला के लिए अधिकतम होता है।
5. बहुदंतुर चक्रीय लिंगोण्डों का प्रभाव इन लिंगोण्डों की उपस्थिति में संकुल का स्थायित्व तथा बढ़ जाता है।

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

हल जब एक छिंदतुर अथवा बहुदंतुर लिंगोण्ड अपने दो या अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग एक ही धातु आयन से आबंधन के लिए इस प्रकार करता है कि 5 तथा 6 सदस्यों वाली मूँखला बनती हो तो यह प्रभाव कीलेट प्रभाव कहलाता है।

उदाहरण



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

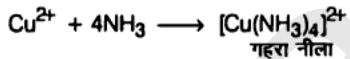
- (i) जैव प्रणालियाँ
- (ii) औषध रसायन
- (iii) विश्लेषणात्मक रसायन
- (iv) धातुओं का निष्कर्षण/धातुकर्म

हल

- (i) जैव प्रणालियों में उपसहसंयोजन यौगिकों की भूमिका
 - (a) रक्त का लाल वर्णक हीमोग्लोबिन, जोकि ऑक्सीजन का वाहक है, पोरफाइरिन के साथ Fe^{2+} का संकुल है।
 - (b) प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदांयी वर्णक, क्लोरोफिल, मैग्नीशियम (Mg^{2+}) का पोरफाइरिन के साथ संकुल है।
 - (c) विटामिन B_{12} सायनाकोबाल एमीन, (प्रति प्रणाली अरक्तता कारक) कोबाल्ट का एक उपसहसंयोजक यौगिक है।

- (ii) औषध रसायन में उपसहसंयोजक यौगिकों की भूमिका
- प्लेटिनम के संकुल समपक्ष $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (समपक्ष प्लेटिन), का उपयोग द्यूमर वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकने में किया जाता है।
 - कैल्सियम के संकुल EDTA को लैड की विशेषता के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है। Ca-EDTA एक दुर्बल संकुल है। शरीर में संकुल का कैल्सियम, शरीर में उपस्थित लैड से प्रतिस्थापित हो जाता है तथा मूत्र के साथ बाहर आ जाता है।
 - जीव-जन्तु निकायों में कॉपर तथा आयरन की अधिकता को D-ऐनिसिलएमीन तथा डेसफेरीओक्सिम B लिगेण्डों के साथ उपसहसंयोजन यौगिक बनाकर दूर किया जाता है।
- (iii) विश्लेषणात्मक रसायन में उपसहसंयोजक यौगिकों की भूमिका गुणात्मक तथा मात्रात्मक रासायनिक विश्लेषणों में उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग है।

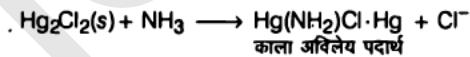
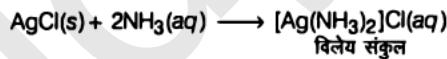
- गुणात्मक रासायनिक विश्लेषण
 Cu^{2+} आयन की जाँच नीले रंग के संकुल टेट्राएमीनकॉपर (II) आयन के बनने पर निर्भर है।



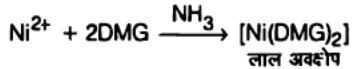
Ni^{2+} आयन की जाँच लाल रंग के संकुल डाइमेथिल ग्लाइऑक्सिम के बनने से की जाती है।



समूह I में Ag^+ तथा Hg^{2+} में अन्तर इस तथ्य पर आधारित है कि $AgCl$, अमोनिया में घुलकर घुलनशील संकुल बनाता है जबकि Hg_2Cl_2 , अघुलनशील (अविलेय) पदार्थ बनाता है।

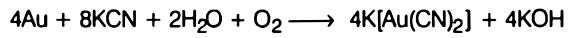


- मात्रात्मक रासायनिक विश्लेषण में Ni^{2+} का आकलन, Ni^{2+} को अमोनिया की उपस्थिति में निकैल डाइमेथिल ग्लाइऑक्सिम संकुल का लाल अवक्षेप प्राप्त करके की जाती है।

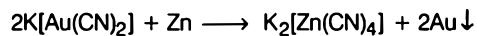


$Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ आदि आयनों के आकलन में EDTA का उपयोग किया जाता है।

- धातुओं के निष्कर्षण/धातुकर्म में उपसहसंयोजन यौगिकों की भूमिका विभिन्न धातुओं की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियों में जैसे सिल्वर तथा गोल्ड के लिए संकुल विरचन का उपयोग होता है।



पोटेशियम डाइसायनो ऑरेट



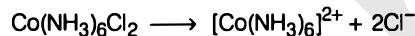
कुछ धातुओं के शुद्धिकरण में भी संकुल विरचन का उपयोग होता है।

उदाहरण मॉन्ट प्रक्रम में अशुद्ध निकैल को संकुल $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ में परिवर्तित करके तथा इसका अपघटन करके शुद्ध निकैल प्राप्त की जाती है।

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

- | | |
|----------|--------|
| (i) 6 | (ii) 4 |
| (iii) 3. | (iv) 2 |

हल संकुल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, जलीय विलयन में वियोजित होकर 3 आयन देगा।



अतः सही उत्तर (c) है।

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

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

हल दिए गए संकुलों में धातुओं की ऑक्सीकरण अवस्थाएँ इनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के साथ इस प्रकार हैं।

(i) $\text{Cr}^{3+} : 3d^3$ विन्यास, अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या (n) = 3

(ii) $\text{Fe}^{2+} : 3d^6$ विन्यास, $n = 4$

(iii) $\text{Zn}^{2+} : 3d^{10}$ विन्यास, $n = 0$

संकुल $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ में अधिकतम अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है अतः इसके चुम्बकीय आधूर्ण का मान सर्वाधिक होगा। अतः सही उत्तर (b) है।

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

- (i) + 1 (ii) + 3 (iii) - 1 (iv) - 3

हल माना Co की ऑक्सीकरण संख्या = x

$$+.1 + x + 4 \times 0 = 0$$

$$x = -1$$

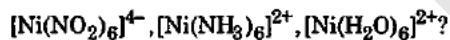
अतः सही उत्तर (c) है।

प्रश्न 31. निम्न में सर्वाधिक स्थायी संकुल है

- | | |
|--|--|
| (i) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | (ii) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, |
| (iii) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, | (iv) $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ |

हल इन सभी संकुलों में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है। हालाँकि संकुल (c) एक कीलेट है क्योंकि तीन ऑक्सेलेट आयन कीलेट लिगेण्ड का कार्य करते हैं। अतः $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ सर्वाधिक स्थायी संकुल है। इस प्रकार सही उत्तर (c) है।

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



हल सभी दिए गए संकुलों में Ni धातु, + 2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी के अनुसार, लिगेण्डों की प्रबलता का क्रम निम्नानुसार है।



उत्तेजन के लिए ऊर्जा के अवशोषण का क्रम निम्न प्रकार होगा



अतः तरंगदैध्यों का क्रम विपरीत होगा, यह इस प्रकार है।

