Chapter 9 Coordination Compounds (उपसहसंयोजन यौगिक)

परीक्षोपयोगी प्रश्नोत्तर

बहुविकल्पीय प्रश्न

प्रश्न 1.

$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ में Co की समन्वय संख्या है – **(2017)**

(i) 3
(ii) 4
(iii) 5
(iv) 6

उत्तर

(iv) 6

प्रश्न 2.

[Cr(H,0) Cl,J+ आयन में Cr की संयोजकता होती है – **(2017)**

(i) 3
(ii) 1
(iii) 6
(iv) 5

उत्तर

(iii) 6

प्रश्न 3.

[Co(NH) Cl]Cl, में Co की ऑक्सीकरण अवस्था है – **(2017)**

(i) +1
(ii) +2
(iii) +3
(iv) +4

उत्तर

(iii) +3

प्रश्न 4.

हैटरोलैप्टिक संकर है – (2015)

(i) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
(ii) $[Co(NH_3)5SO_4]^{+}$
(iii) $[HgI_4]^{2-}$
(iv) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

उत्तर

(ii) $[Co(NH_3)_5SO_4]^{+}$

प्रश्न 5.

निम्नलिखित में से कौन-सा आयन उपसहसंयोजन यौगिक नहीं बनाता है? **(2017)**

(i) Na^{+}
(ii) Cr^{2+}
(iii) Co^{+2}
(iv) Cr^{3+}

उत्तर

(i) Na^{+}

प्रश्न 6.

कौन-सा धनायन अमोनिया के साथ ऐमीन संकुल नहीं बनाता है? **(2017)**

(i) Ag^{+}
(ii) Al^{3+}
(iii) Cd^{2+}
(iv) Cu^{2+}

उत्तर

(ii) Al^{3+}

प्रश्न 7.

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ यौगिक के त्रिविम समावयवियों की संख्या है- **(2014)**

(i) 1
(ii) 2
(iii) 4
(iv) 3

उत्तर

(ii) 2

प्रश्न 8.

जटिल यौगिक $[Fe(H_2O)_5NO]SO_4$ में Fe के अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्यष्ट है –

(i) 2
(ii) 3
(iii) 4
(iv) इनमें से कोई नहीं

उत्तर

(i) 2

अतिलघु उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1.

लिगेण्ड क्या है? दो उदाहरण भी दीजिए। **(2014, 17)**

उत्तर
वह आण्विक अथवा आयनिक स्पीशीज जो संकर यौगिक में केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से स्थायी रूप से जुड़ी होती है, लिगेण्ड कहलाती है। **उदाहरणार्थ**– $K_4[Fe(CN)_6]$ में CN^- आयन लिगेण्ड है क्योंकि यह संकर में केन्द्रीय Fe^{2+}आयन से सीधे जुड़ा है। $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ एक अन्य संकर आयन है जिसमें Cu^{2+}आयन चार NH_3 लिगेण्ड से जुड़ा हुआ है।

प्रश्न 2.
निम्नलिखित लिगेण्डों के नाम लिखिए –
OH^-, H_2O, NH_3, NH_2, CH_2, NH_2-CH_2NH_2, CH_3COO^-, CN^-, NCS^-
उत्तर

- OH^- ⇒ हाइड्रॉक्सो
- H_2O ⇒ एक्वा
- NH_3 ⇒ ऐम्मीन
- NH_2 ⇒ एमिडो
- CH_2NH_2-CH_2NH_2 ⇒ एथीलिन डाइएमीन
- CH_3COO^- ⇒ एसीटेटो
- CN^- ⇒ सायनो
- NCS^- ⇒ थायोसायनेटो

प्रश्न 3.
निम्न में से धनायनिक, ऋणायनिक तथा उदासीन संकर यौगिकों को छाँटिए-
$K_2[Hg\ I_4]$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Ni(CO)_4]$, $[Pt(NH_3),Cl_2]$, $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$
उत्तर

- धनायनिक संकर यौगिक ⇒ $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$
- ऋणायनिक संकर यौगिक ⇒ $K_2[Hg\ I_4]$, $K_4\ [Fe(CN)_6]$
- उदासीन संकर यौगिक ⇒ $[Ni(CO)_4]$, $[Pt(NH_3)_2\ Cl_2]$

प्रश्न 4.
$K_2SO_4\ .\ Al_2(SO_4)_3\ .\ 24H_2O$ के जलीय विलयन में उपस्थित आयनों के नाम लिखिए।
उत्तर
$K_2SO_4\ .\ Al_2(SO_4)_3\ .\ 24H_2O$ के जलीय विलयन में K^+, Al^{3+} व SO^{2-}_4 आयन उपस्थित होते हैं।

प्रश्न 5.
$[Fe(C_2O_4)_3]^-$ में केन्द्रीय धातु आयन की उपसहसंयोजकता (समन्वय संख्या) ज्ञात कीजिए। **(2017)**
उत्तर
समन्वय संख्या = 6

प्रश्न 6.

संकर $[Fe(CN)_6]^{4-}$ की आवेश संख्या ज्ञात कीजिए।

हल

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ की आवेश संख्या = Fe^{2+} आयन पर आवेश + (6 × CN^- आयन पर आवेश) = 2+ 6 × (-1) = -4

प्रश्न 7.

$[Cu(NH_3)_4]\ SO_4$ में Cu की ऑक्सीकरण संख्या ज्ञात कीजिए। **(2014)**

हल

माना Cu की ऑक्सीकरण संख्या x है।

x + 4(0) + 1(-2) = 0

x – 2= 0

x = +2

प्रश्न 8.

IUPAC नियमों का प्रयोग करते हुए निम्न के नाम लिखिए –

(i) $K_3[Co(C_2O_4)_3]$	(2016)
(ii) $[Ni(CO)_4]$	(2016)
(iii) $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$	(2014)
(iv) $K_4[Fe(CN)_6]$	(2015, 16)
(v) $K_3[Al(C_2O_4)_3]$	(2014, 15)
(vi) $K[PtBr_3(NH_3)]$	(2014, 16)
(vii) $Ag(NH_3)_2][Ag(CN)_2]$	(2014, 16)
(viii) $K_2[HgI_4]$	(2014, 15)
(ix) $Na[Ag(CN)_2]$	(2014)
(x) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$	(2014)
(xi) $[Cr(Cl)\ H_2O)_5]\ Cl_2$	(2016)
(xii) $[Co(CO_3(NH_3)_5]\ Cl$	(2016)
(xiii) $K_3[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	(2016)
(xiv) $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	(2016)
(xv) $K_2[Ni(CN)_4]$	(2016)
(xvi) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$	(2016)
(xvii) $[Co(NH_3)_4]Cl(SO_4)$	(2016)
(xviii) $Ca_2[Fe(CN)_6]$	(2016)
(xix) $K_3[Co(NO_3)_6]$	(2016)
(xx) $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$	(2016)
(xxi) $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2Cl_3$	(2018)
(xxii) $Fe_4(Fe(CN)_6]_3$	(2018)

उत्तर

(i) पोटैशियम ट्राइ (ऑक्सैलेटो) कोबाल्ट (III)

(ii) टेट्राकार्बोनिलनिकिल (0)
(iii) टेट्राऐम्मीन जिंक (II) क्लोराइड
(iv) पोटैशियम हेक्सा सायनो फैरेट (II)
(v) पोटैशियम ट्राइ ऑक्सेलेटो ऐलुमिनेट (III)
(vi) पोटैशियम ऐम्मीन ट्राइ ब्रोमाइडो प्लैटिनेट (III)
(vii) डाइऐम्मीन सिल्वर (I) डाइसायनो अर्जेन्टेट (I)
(viii) पोटैशियम टेट्रा आयोडो मरक्यूरेट (II)
(ix) सोडियम डाइ सायनो अर्जेन्टेट (I)
(x) टेट्राऐम्मीन कॉपर (II) सल्फेट
(xi) पेन्टा ऐक्वा क्लोरिडो क्रोमियम (III) क्लोराइड
(xii) पेन्टाऐम्मीन कार्बोनेटो कोबाल्ट (III) क्लोराइड
(xiii) पोटैशियम पेन्टासायनोनाइट्रोसिलफैरेट (II) डाइहाइड्रेट
(xiv) हेक्सा ऐम्मीन प्लेटिनम (IV) क्लोराइड
(xv) पोटैशियम टेट्रासायनो निकिलेट (II)
(xvi) पोटैशियम ट्राइ (ऑक्सैलेटो) क्रोमेट (III)
(xvii) टेट्राऐम्मीन क्लोराइडो कोबाल्ट (III) सल्फेट
(xviii) कैल्सियम हेक्सा सायनोफैरेट (II)
(xix) पोटैशियम ट्राइहेक्सा नाइट्रोकोबाल्ट (II)
(xx) हेक्साऐक्वाफैरेट (V) ट्राइक्लोराइड
(xxi) टेट्राऐम्मीनडाइऐक्वा कोबाल्ट (III) क्लोराइड
(xxii) आयरन (III) हेक्सासायनिडोफरेट (II)

प्रश्न 9.
निम्न समावयवियों के युग्मों के द्वारा कौन-सी समावयवता प्रदर्शित होती है?

1. $[Pt(OH)_2 (NH_3)_4]SO_4$ तथा $Pt(SO_4)(NH_3)_4](OH)_2$
2. $[Cu(NH_3)_4]$ $[PtCl_4)$ तथा $[Pt(NH_3)_4]$ $[Cucl_4]$

उत्तर

1. आयनन समावयवता,
2. उपसहसंयोजन समावयवता।

प्रश्न 10.
निम्नलिखित में से किस आयन का चुम्बकीय आघूर्ण सबसे अधिक है?

1. $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
2. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

3. $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

उत्तर

2. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ का सबसे अधिक चुम्बकीय आघूर्ण है क्योंकि Cr^{3+} में 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, जबकि Zn^{2+} में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है। यौगिक (ii) में Fe^{2+} में चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं।

प्रश्न11.

संयोजकता बन्ध सिद्धान्त के अनुसार निम्न उपसहसंयोजन स्पीशीज में बन्ध की प्रकृति बताइए

1. $[Fe(CN)_6]^{4-}$
2. $[FeF_6]^{3-}$
3. $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$
4. $[CoF_6]^{3-}$

उत्तर-

(i) $d^2 sp^3$, अष्टफलकीय, प्रतिचुम्बकीय,

(ii) $sp^3 d^2$, अष्टफलकीय, अनुचुम्बकीय,

(iii) $d^2 sp^3$, अष्टफलकीय, प्रतिचुम्बकीय,

(iv) $sp^3 d^2$, अष्टफलकीय, अनुचुम्बकीय।

प्रश्न 12.

VBT के आधार पर $[FeF_6]^{3-}$ संकुल आयन की संरचना एवं चुम्बकीय प्रकृति बताइए। **(2017)**

उत्तर

$sp^3 d^2$ प्रकार का संकरण, अष्टफलकीय संरचना, अनुचुम्बकीय प्रकृति

प्रश्न 13.

प्रभावी परमाणु क्रमांक क्या है? उदाहरण द्वारा समझाइए। **(2017)**

उत्तर

प्रभावी परमाणु क्रमांक = परमाणु क्रमांक + ग्रहण किये गये इलेक्ट्रॉनों की संख्या – त्याग किए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या।

प्रश्न 14.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ में आयरन का प्रभावी परमाणु क्रमांक ज्ञात कीजिए। (Fe का परमाणु क्रमांक = 26) **(2018)**

उत्तर

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ में आयरन का प्रभावी परमाणु क्रमांक = [26- 3 + 2(6)] = 35

लघु उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1.
आवेश के आधार पर लिगेण्डों को किस प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है? उदाहरण देते हुए समझाइए। **(2014)**
उत्तर
आवेश के आधार पर लिगेण्ड निम्नलिखित तीन प्रकार के होते हैं –

1. **धनात्मक लिगेण्ड** – धनावेश वाले लिगेण्ड धनात्मक लिगेण्ड कहलाते हैं। ये संकर में बहुत कम पाये जाते हैं।
   उदाहरणार्थ– NO^+, NH_2 NH^+_3 आदि।
2. **ऋणात्मक लिगेण्ड** – ऋणावेश वाले लिगेण्ड ऋणात्मक लिगेण्ड कहलाते हैं। ये ऋणात्मक स्पीशीज होती हैं जिनमें एक या अधिक इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म पाये जाते हैं।
   उदाहरणार्थ– F^-, Cl^-, Br^-, CN^- आदि।
3. **उदासीन लिगेण्ड** – ऐसे लिगेण्डों पर कोई आवेश नहीं होती है और ये प्राय: आण्विक स्पीशीज होती हैं जिनमें एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म उपस्थित रहते हैं।
   उदाहरणार्थ– H_2O, NH_3, CO, NO आदि।

प्रश्न 2.
संकर यौगिकों में निम्न में से प्रत्येक को उदाहरण सहित समझाइए-

1. आयनन समावयवता तथा
2. हाइड्रेट समावयवता।

या
उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचना समावयवता की व्याख्या उचित उदाहरण के साथ कीजिए। **(2017)**
उत्तर
1. **आयनन समावयवता** – जब सहसंयोजक यौगिकों के अणुसूत्र समान होते हैं परन्तु वह भिन्न आयनन व्यवहार प्रदर्शित करते हैं तथा विलयन में भिन्न आयन प्रदान करते हैं तो इसे आयनन समावयवता कहते हैं। आयनन समावयवता, उपसहसंयोजन तथा आयनन मण्डल के मध्य समूहों के विनिमय के कारण होती है।
उदाहरणार्थ– $Co(NH_3)_5$ (Br)(SO_4) सूत्र वाले दो भिन्न यौगिक इस प्रकार हैं –

$[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ और $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$
पेन्टाऐम्मीनब्रोमोकोबाल्ट (III) सल्फेट (लाल बैंगनी)
पेन्टाऐम्मीनसल्फेटो कोबाल्ट (III) ब्रोमाइड (लाल)

2. **हाइड्रेट समावयवता** – जल के अणु लिगण्ड की भाँति तथा क्रिस्टलीकरण जल दोनों की भाँति व्यवहार प्रदर्शित कर सकते हैं। जब दो योगिक इस प्रकार की भिन्नता प्रदर्शित करते हैं तो उन्हें हाइड्रेट समावयवी कहते हैं तथा इस घटना को हाइड्रेट समावयवता कहते हैं। **उदाहरणार्थ**– $CrCl_3 . 6H_2O$ सूत्र के निम्नलिखित तीन हाइड्रेट समावयवी ज्ञात हैं –

- $[Cr(H_2O)]Cl_3$ हेक्साऐक्वाक्रोमियम (III) क्लोराइड (बैंगनी)
- $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 . H_2O$ पेन्टाऐक्वाक्लोरिडोक्रोमियम (III) क्लोराइड मोनोहाइड्रेट (नीला-हरा)

- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ टेट्राऐक्वाडाइक्लोरिडोक्रोमियम (III) क्लोराइड डाइहाइड्रेट (गाढ़ा-हरा)

प्रश्न 3.
निम्न संकर यौगिकों के सन्दर्भ में ज्यामितीय समावयवता को समझाइए

1. $[PtCl_2(NH_3)_2]$
2. $[Co(NH_3)_2Cl_2]$ तथा
3. $[Pt(gly)_2]$

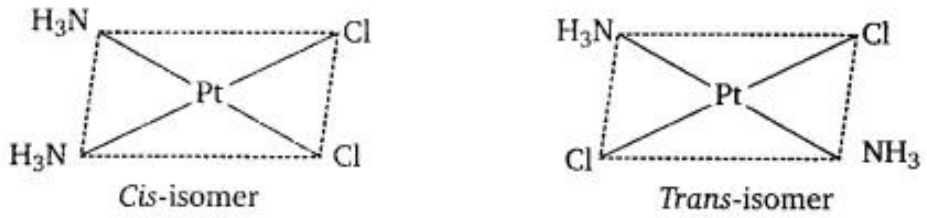
या

सिस समावयवता और ट्रांस समावयवता की परिभाषा बताइए। **(2015)**

उत्तर

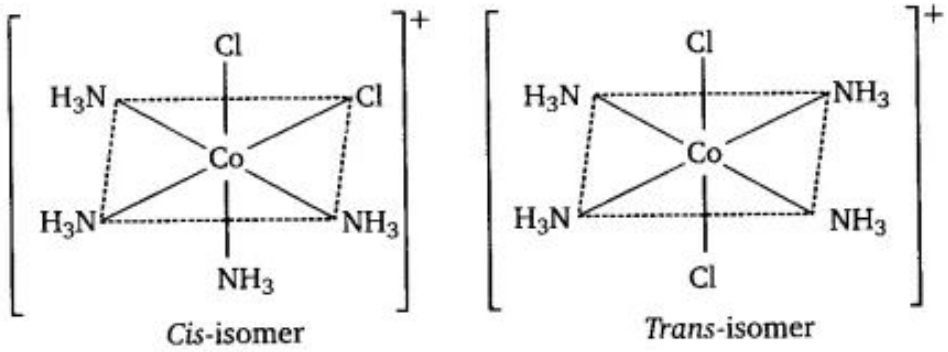
जब समान समूह केन्द्रीय धातु परमाणु के एक ही ओर स्थित होते हैं तो उसे सिस समावयवी तथा जब विपरीत ओर स्थित होते हैं तो उसे ट्रांस समावयवी कहते हैं।

1. $[PtCl_2(NH_3)_2]$ के सिस एवं ट्रांस रूप नीचे चित्र में दर्शाए गए हैं –



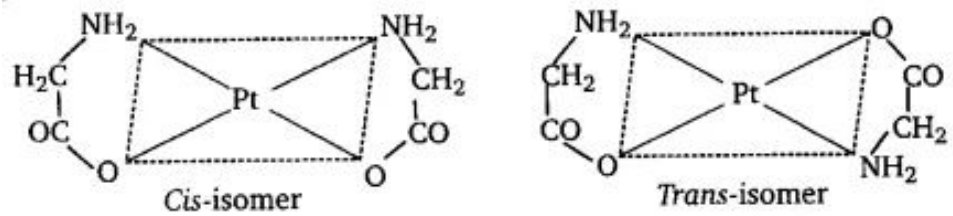
चित्र 4 : $[PtCl_2(NH_3)_2]$ के सिस एवं ट्रांस समावयवी

2. $[Co(NH_3)_4]^+Cl_2$ के सिस एवं ट्रांस रूप नीचे चित्र में दर्शाए गए हैं –



चित्र 5 : $[Co(NH_3)_4]^+Cl_2$ के सिस एवं ट्रांस समावयवी

3. $[Pt(gly)_2]$ के सिस एवं ट्रांस रूप नीचे चित्र में दर्शाए गए हैं –



चित्र 6 : $[Pt(gly)_2]$ के सिस एवं ट्रांस समावयवी

प्रश्न 4.
द्विक-लवण क्या है? उदाहरण सहित समझाइए।
उत्तर
ये वे आण्विक अथवा योगात्मक यौगिक हैं जो कि ठोस अवस्था में रहते हैं परन्तु जल में घोलने पर ये अपने घटक आयनों में वियोजित हो जाते हैं। इस प्रकार घटक विलयन में अपनी पहचान खो देते हैं।

उदाहरणार्थ –

1. पोटाश एलम (Potash alum), $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$ द्विक-लवण है। इसे पोटैशियम सल्फेट तथा ऐलुमिनियम सल्फेट के संतृप्त विलयनों को मिलाकर तथा तत्पश्चात् मिश्रण का वाष्पीकरण करके प्राप्त किया जाता है।

$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24H_2O$

जब पोटाश एलम को जल में घोला जाता है तो यह पहचान खोकर अपने आयनों में वियोजित हो जाता है।

$K_2SO_4 . Al_2(SO_4) . 24H_2O \rightarrow 2K^+ + 2Al^{3+} + 4SO^{2-}_4 + 24H_2O$

पोटाश एलम का जलीय विलयन K^+, Al^{3+} तथा SO^{2-}_4 आयनों का परीक्षण देता है। अतः यह द्विक लवण है।

2. मोहर लवण (Mohr's salt) $FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$ भी एक द्विक-लवण है तथा इसे फेरस सल्फेट तथा अमोनियम सल्फेट के संतृप्त विलयनों को मिश्रित करके तथा मिश्रण को ठण्डा करके प्राप्त किया जाता है।

$FeSO_4 + (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O \rightarrow FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O$

जब मोहर लवण को जल में घोला जाता है तो वह अपने आयनों में निम्न प्रकार वियोजित होता है " तथा उसकी पहचान समाप्त हो जाती है –

$FeSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2NH^+_4 + 2SO^{2-}_4 + 6H_2O$

इसका जलीय विलयन Fe^{2+}, NH^+_4 तथा SO^{2-}_4 आयनों का परीक्षण देता है। अत: मोहर लवण एक द्विक-लवण है।

प्रश्न 5.
$FeSO_4$ विलयन को $(NH_4)_2SO_4$ विलयन के साथ 1 : 1 मोलर अनुपात में मिश्रित करने पर विलयन Fe^{2+} आयन का परीक्षण देता है, परन्तु $CuSO_4$ विलयन को जलीय अमोनिया में 1 : 4मोलर अनुपात में मिश्रित करने पर विलयन Cu^{2+}आयन का परीक्षण नहीं देता है। समझाइए क्यों?
उत्तर
$FeSO_4$ विलयन को $(NH_4)_2SO_4$ विलयन में 1 : 1 मोलर अनुपात में मिश्रित करने पर एक द्विक-लवण प्राप्त होता है, जिसे मोहर लवण ($FeSO_4.(NH_4)_2SO4_4.6H_2O$) कहते हैं। यह निम्न प्रकार आयनित होता है –

$(FeSO_4.(NH_4)_2SO4_4.6H_2O) \rightarrow F^{2+} + 2NH^+_4 + 3SO^{2-}_4 + 6H_2O$

विलयन में Fe^{2+} आयनों की उपस्थिति के कारण यह Fe^{2+} आयन का परीक्षण देता है।

जब $CuSO_4$ विलयन को जलीय अमोनिया में 1 : 4 मोलर अनुपात में मिश्रित किया जाता है, तो संकर लवण $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ प्राप्त होता है। यह विलयन में निम्न प्रकार आयनित होता है –

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO^{2-}_4$

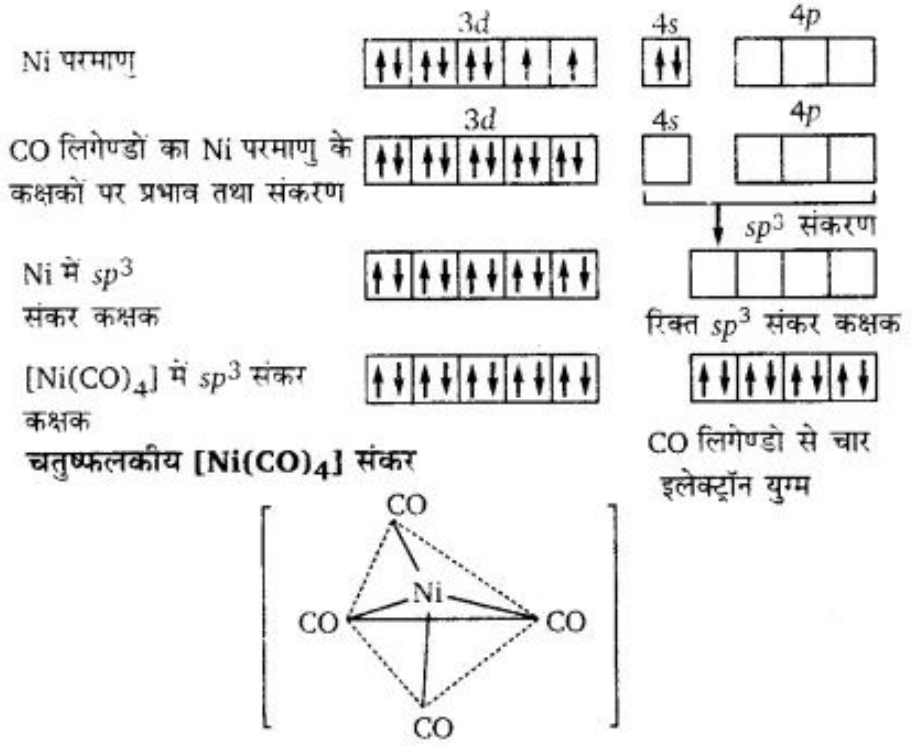
संकर आयन $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ पुनः आयनित होकर Cu^{2+} आयन नहीं देता है। इसलिए विलयन Cu^{2+} आयन का परीक्षण नहीं देता है।

दीर्घ उत्तरीय प्रश्न

प्रश्न 1.
संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त (VBT) की मुख्य अवधारणाएँ क्या हैं? निकिल कार्बोनिल आयन की संरचना तथा चुम्बकीय व्यवहार को इस सिद्धान्त के आधार पर समझाइए।
उत्तर
संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त – इस सिद्धान्त का प्रतिपादन लाइनस पॉलिंग (Linus Pauling) ने किया था। इस सिद्धान्त के अनुसार, संकर का निर्माण, एक लूइस बेस (लिगेण्ड) तथा एक लूइस अम्ल (धातु या धातु आयन) के मध्य हुई अभिक्रिया है जिसके परिणामस्वरूप लिगेण्ड तथा धातु के मध्य उपसहसंयोजन अथवा दाता आबन्ध का निर्माण होता है।
संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त की अवधारणाएँ – संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त की मुख्य अवधारणाएँ निम्नलिखित हैं –

1. केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन में कई रिक्त कक्षक (उनके उपसहसंयोजन संख्या के बराबर) उपस्थित होते हैं जिनमें लिगेण्ड द्वारा दिये गये इलेक्ट्रॉन समावेशित होते हैं। प्रत्येक एकदंतुर लिगेण्ड केन्द्रीय परमाणु अथवा आयन को इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म प्रदान करता है।
2. केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन के रिक्त परमाण्विक कक्षक आवश्यकतानुसार संकरण में भाग लेते हैं। संकरण में, कक्षक आपस में मिलकर अपनी ऊर्जा का पुनः वितरण करते हैं। इस प्रकार समान संख्या में समान ऊर्जा वाले संकरित कक्षकों का निर्माण होता है।
3. जब लिगेण्ड, केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन के सम्पर्क में आता है, तो केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयने के संकरित कक्षक, लिगेण्ड के इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म युक्त कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं तथा प्रबल लिगेण्ड-धातु उपसहसंयोजक आबन्धों का निर्माण करते हैं।
4. केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन के अनाबन्धी इलेक्ट्रॉन (non-binding electrons) अप्रभावित रहते हैं तथा रासायनिक आबन्ध निर्माण में भाग नहीं लेते हैं।
5. संकर निर्माण प्रक्रिया में, हुण्ड के अधिकतम बहुलता के नियम का अनुसरण किया जाता है परन्तु प्रबल लिगेण्ड के प्रभाव के कारण इलेक्ट्रॉन हुण्ड के नियम के विरुद्ध युग्मित हो सकते हैं।
6. यदि किसी संकर में एक या अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों तो वह संकर अनुचुम्बकीय होता है। यदि संकर में उपस्थित सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं तो संकर प्रतिचुम्बकीय होता है।

निकिल कार्बोनिल [$Ni(CO)_4$] – इस संकर में केन्द्रीय निकिल परमाणु चार CO लिगेण्डों से घिरा रहता है। यौगिक में निकिल की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है। निकिल परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8\ 4s^2$ है। प्रबल CO लिगेण्डों की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉन पुनर्व्यवस्थित होता है तथा 4s- इलेक्ट्रॉन 3d-कक्षक में प्रवेश करने के लिए बाध्य हो जाते हैं। इस प्रकार निकिल में 4s- तथा 4p- कक्षक संकरण में भाग लेने के लिए बाध्य हो जाते हैं। एक 4s- तथा तीन 4p-कक्षक sp^3संकरण में भाग लेते हैं तथा समान ऊर्जा के चार संकरित कक्षक का निर्माण करते हैं जो कि एक नियमित चतुष्फलक के चार कोनों की ओर दिष्ट होते हैं। ये कक्षक CO लिगेण्ड के कक्षक के साथ अतिव्यापित हो जाते हैं और इस प्रकार चतुष्फलकीय [$Ni(CO)_4$] संकर का निर्माण होता है।



चित्र 7 :संयोजकता आबन्ध सिद्धान्त के आधार पर [Ni(CO)4] संकर का निर्माण

यह संकर चतुष्फलकीय ज्यामिति युक्त है। इसमें सभी इलेक्ट्रॉनों के युग्मित होने के कारण यह प्रतिचुम्बकीय है।

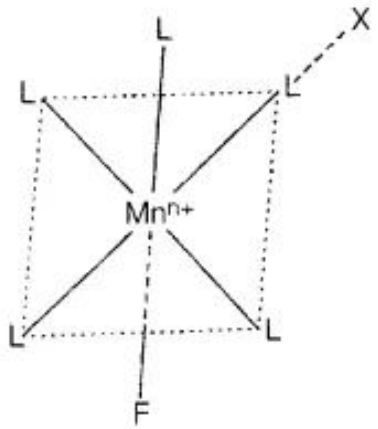
प्रश्न 2.
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (CFT) को समझाइए। अष्टफलकीय व चतुष्फलकीय संकुल यौगिकों में d-कक्षकों को विपाटन स्पष्ट कीजिए।
या
अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d-कक्षकों के विपाटन को दर्शाने हेतु चित्र बनाइए।
उत्तर
एच० बैथे (H. Bethe, 1929) तथा वी०व्लैक (Van Vleck) द्वारा 1932 ई० में उपसहसंयोजक यौगिकों के गुणों को स्पष्ट करने हेतु एक सिद्धान्त प्रस्तुत किया गया था, जिसे **क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त** (CFT) कहा गया, जो 1950 में लागू हुआ।
इस सिद्धान्त के मुख्य विन्दु निम्नवत् हैं –

1. संक्रमण धातु संकुल के केन्द्रीय आयन का कार्य करती हैं। लिगण्ड एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करता है, जबकि संक्रमण धातु आयन के रिक्त कक्षक इन इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करते हैं।
2. लिगेण्ड (ऋणात्मक/द्विध्रुवी) बिन्दु आवेश की तरह माने जाते हैं।
3. संकुल यौगिकों में धातु आयन व लिगेण्ड के मध्य बनने वाले आबन्ध को पूर्णतया आयनिक माना जाता , है, अर्थात धातु आयन व लिगेण्ड परस्पर स्थित विद्युत आकर्षण बल द्वारा जुड़े रहते हैं।
4. यह स्थिर विद्युत आकर्षण बल धनायन व ऋणायन के मध्य आयन-आयन आकर्षण बल हो सकता है या धनायन व उदासीन लिगेण्ड के मध्य आयन-द्विध्रुव आकर्षण बल हो सकता है।

अष्टफलकीय संकुल यौगिकों में 4-कक्षकों को विपाटन

एक मुक्त धातु आयन में सभी पाँच कक्षक (t_{2g} और e_g) अपभ्रंश होते हैं, अर्थात् उनकी ऊर्जा समान होती है। एक अष्टफलकीय संकर $[ML_6]^{n+}$ पर विचार करें जिसमें धातु आयन M^{n+} अष्ट्रफलक के केन्द्र पर है तथा कोनों पर एकदन्ती लिगेण्ड (L) द्वारा घिरा हुआ है।

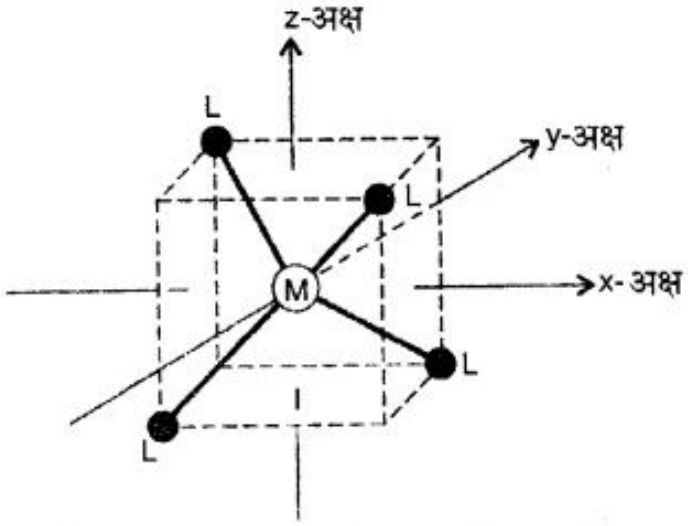
जब x,y और z अक्ष पर समस्त छ: लिगेण्ड धातु आयन की ओर अग्रसर होते हैं, तब लिगेण्ड के ऋण छोर (इलेक्ट्रॉन द्वारा) d-कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों से प्रतिकर्षित होते हैं। इस प्रतिकर्षण द्वारा पाँचों d-कक्षकों की ऊर्जाओं में परिवर्तन होता है। चूंकि e_g, कक्षकों ($d_{x^2-y^2}$ और d_{z^2}) की पालियाँ केन्द्रीय धातु आयन के समीप जाने वाले लिगेण्ड के मार्ग में आती हैं,



चित्र 8

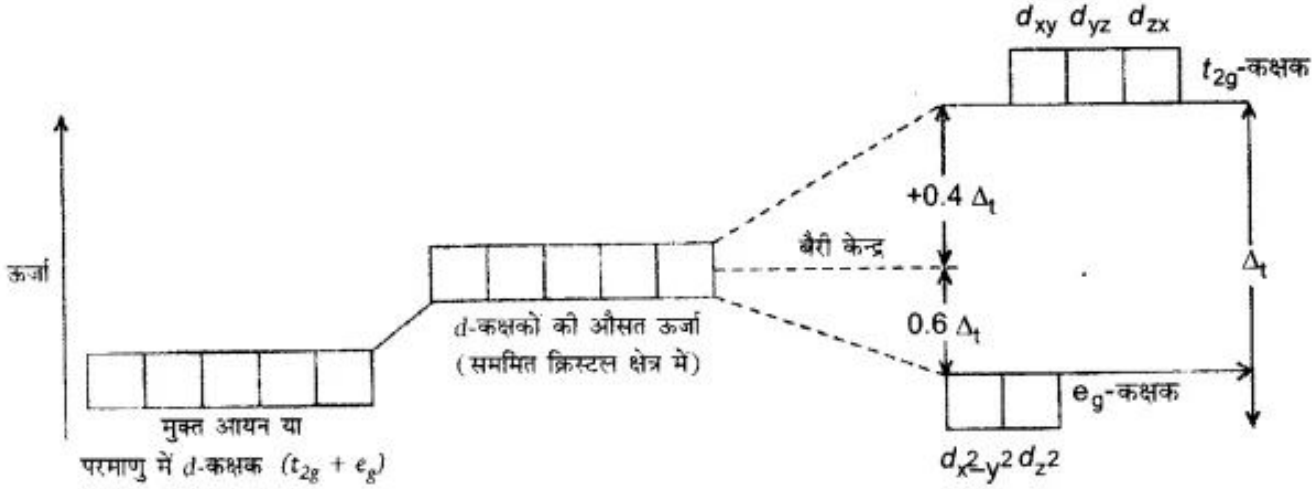
अत: t_{2g} कक्षकों (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) की अपेक्षा इनमें इलेक्ट्रॉनों का प्रतिकर्षण अधिक होता है। इस कारण पाँच d-कक्षक दो ऊर्जा समूहों में विभक्त हो जाते हैं, अर्थात् e_g कक्षकों की ऊर्जा में वृद्धि होती है। धातु आयन के पाँच d-कक्षकों का भिन्न ऊर्जा के दो समूहों में विभाजन, d – d **विपाटन या क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन**कहलाता है। t_{2g} और e_g कक्षकों की ऊर्जा के मध्य के अन्तर को Δ_0 द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। (Δ = **ऊर्जा में अन्तर व 0 = अष्टफलकीय**) इसे $10D_q$द्वारा भी दर्शाया जाता है और यह **क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा** कहलाती है।

चतुष्फलकीय संकुल यौगिकों में d-कक्षकों का विपाटन – चतुष्फलकीय संकुलों में d- कक्षकों का विपाटन समझने के लिए कल्पना कीजिए कि एक घन में चतुष्फलक रखा हुआ है। चतुष्फलक के चार किनारे घन के एकान्तर कोनों पर स्थापित हैं जिन पर चार लिगेण्ड स्थित हैं तथा धातु आयन उसके केन्द्र पर है।



चित्र 9 : एक चतुष्फलकीय संकुल जिसका केन्द्र एक घन के केन्द्र पर स्थित है।

अब, हम यदि केन्द्रीय धातु परमाणु के d-कक्षकों की तुलना में चार लिगेण्डों की स्थिति को अध्ययन करें तो अक्ष (d_x^2–$_y^2$ और d_z^2 अर्थात् e_g कक्षक) पर t_{2g}कक्षकों (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) की अपेक्षा चार लिगण्ड और अधिक दर हो जाते हैं। अतः e_g कक्षक निम्न ऊर्जा के हैं और t_{2g} कक्षक उच्च ऊर्जा के हैं। e_g और t_{2g} कक्षकों के मध्य ऊर्जा का अन्तर चतुष्फलकीय संकुलों के लिए **क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा** कहलाता है तथा इसको A) द्वारा दर्शाया जाता है।



चित्र 10 : अष्टफलकीय संकुल यौगिक के d-कक्षक का विपाटन