अध्याय 9

उपसहसंयोजन यौगिक

Coordination Compounds

पाठ्यनिहित प्रश्न

प्रश्न 1. निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए

(i) टेट्राऐमीनडाइएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड

(ii) पोटैशियम टेट्रासायनोनिकैलेट (II)

(iii) ट्रिस (एथेन-12-डाइऐमीन) क्रोमियम (III) क्लोराइड

(iv) ऐमीनब्रोमिडोक्लोरोनाइट्रिटो-N-प्लैटिनेट (II)

(v) डाइक्लोरोबिस (एथेन-1,2-डाइऐमीन) प्लैटिनम (IV) नाइट्रेट

(vi) आयरन (III) हेक्सासायनिडोफेरेट (II)

हल (i) **टेट्राऐमीनडाइएक्वा कोबाल्ट (III) क्लोराइड**

लिगेण्ड धातु प्रतिआयन

$[\overset{III}{Co}(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_x$

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

$$[\overset{III}{Co}(NH_3)_4(H_2O)_2]^{x+}$$

$$+3 + 4 \times 0 + 2 \times 0 = x$$

$$x = +3$$

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

(ii) **पोटैशियम टेट्रासायनो निकैलेट** (II)

प्रतिआयन लिगेण्ड धातु

$$K_x[\overset{II}{Ni}(CN)_4]$$

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

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

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

अतः संकुल का सूत्र $K_2[Ni(CN)_4]$ है।

इसी प्रकार

(iii) $[Cr(en)_3]Cl_3$

(iv) $[Pt(NH_3)BrCl(NO_2)]^-$

(v) $[PtCl_2(en)_2]\ (NO_3)_2$

(vi) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

प्रश्न 2. **निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए**

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

(iii) $K_3[Fe(CN)_6]$ (iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

(v) $K_2[PdCl_4]$ (vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

हल (i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

धातु परमाणु → Co; लिगेण्ड → NH_3; लिगेण्ड संख्या → 6; प्रतिआयन → Cl_3

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 हेक्साऐमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड है

(ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

धातु परमाणु → Co; लिगेण्ड → NH_3; लिगेण्ड → Cl; प्रतिआयन → Cl_2

$$x + (0) \times 5 + (-1) \times 1 + (-1) \times 2 = 0$$
$$x + 0 - 3 = 0$$
$\Rightarrow$ $$x = +3$$

अतः संकुल का नाम पेन्टाऐमीनक्लोराइडोकोबाल्ट (III) क्लोराइड है।

(iii) $K_3[Fe(CN)_6]$

प्रतिआयन → K_3; धातु → Fe; लिगेण्ड → $(CN)_6$

माना कि Fe की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

अतः संकुल का नाम पोटैशियमहेक्सासायनोफेरेट (III) है।

(iv) $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$

प्रतिआयन (K_3) — धातु (Fe) — लिगेण्ड (C_2O_4)

माना कि Fe की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

[∵ ऑक्सेलेट आयन पर ($C_2O_4^{2-}$) − 2 आवेश है।]

$$3 + x - 6 = 0$$
$$x = +3$$

अतः संकुल का नाम पोटैशियमट्राइआक्सैलेटोफेरेट (III) है।

(v) $K_2[PdCl_4]$

प्रतिआयन (K_2) — धातु (Pd) — लिगेण्ड (Cl_4)

माना कि Pd की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

अतः संकुल का नाम पोटैशियमटेट्राक्लोरोडोपैलेडेट (II) है।

(vi) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

धातु (Pt) — लिगेण्ड ($(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)$) — प्रतिआयन (Cl)

माना कि Pt की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

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

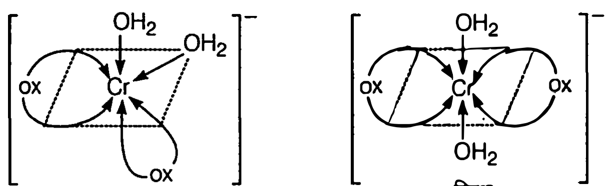
प्रश्न 3. निम्नलिखित संकुलों द्वारा प्रदर्शित समावयवता का प्रकार बताइए तथा इन समावयवों की संरचनाएँ बनाइए।

(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)

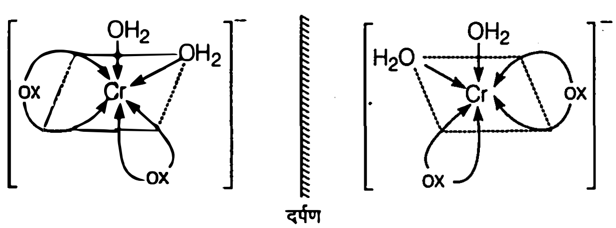
(a) यह ज्यामितीय समावयवता दर्शाता है अर्थात् इसके दो समावयवी समपक्ष तथा विपक्ष समावयव होते हैं।



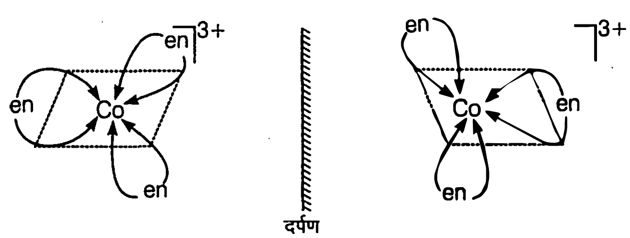
समपक्ष विपक्ष

(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 *l*-रूप भी दर्शाता है।



(ii) $[Co(en)_3]Cl_3$ इसके दो ध्रुवण समावयव (*d*-तथा *l*-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

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

क्योंकि ये आयनित होकर विभिन्न आयन देते हैं।

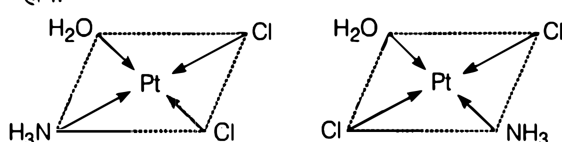
$$[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2 \xrightarrow{\text{आयनन}} [Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+} + 2NO_3^-$$

$$[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_2)(NO_3) \xrightarrow{\text{आयनन}} [Co(NH_3)_5NO_3]^{2+} + NO_2^- + NO_3^-$$

बंधनी समावयव

$[Co(NH_3)_5(NO_2)](NO_3)_2$ तथा $[Co(NH_3)_5ONO](NO_3)_2$

(iv) **$[Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2]$** इसके निम्नलिखित दो ज्यामितीय समावयवी अस्तित्व में होगें।



समपक्ष   विपक्ष

प्रश्न 4. इसका प्रमाण दीजिए कि $[Co(NH_3)_5ClSO_4$ तथा $[Co(NH_3)_5SO_4]Cl$ आयनन समावय 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।

$$\underset{[I]}{[Co(NH_3)_5Cl]SO_4} + BaCl_2(aq) \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + \underset{\text{सफेद अवक्षेप}}{BaSO_4(s)}$$

$$\underset{[II]}{[Co(NH_3)_5SO_4]Cl} + BaCl_2(aq) \longrightarrow \text{कोई अभिक्रिया नहीं}$$

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।

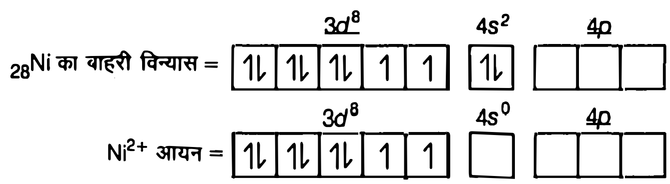
$$[Co(NH_3)_5SO_4]Cl + AgNO_3(aq) \longrightarrow [Co(NH_3)_5SO_4]NO_3 + \underset{\text{सफेद अवक्षेप}}{AgCl(s)}$$
[II]

$$[Co(NH_3)_5Cl]SO_4 + AgNO_3(aq) \longrightarrow \text{कोई अभिक्रिया नहीं}$$
[I]

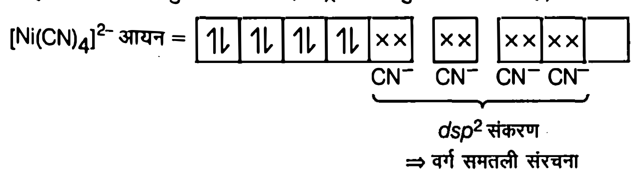
यह दोनों परीक्षण पुष्टि करते हैं कि दिये गये दोनों यौगिक एक युगल आयनन समावयव हैं।

प्रश्न 5. संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर समझाइए कि वर्ग समतलीय संरचना वाला $[Ni(CN)_4]^{2-}$ आयन प्रतिचुम्बकीय है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति वाला $[NiCl_4]^{2-}$ आयन अनुचुम्बकीय है।

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

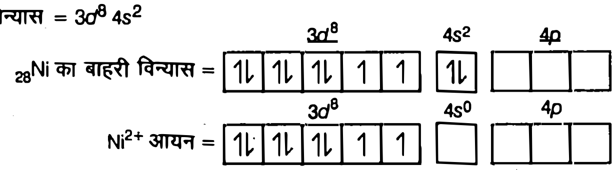


(CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण धातु आयन के d-इलेक्ट्रॉनों का युग्मन कर देता है।)

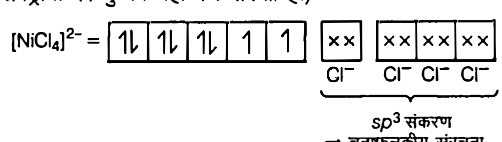


यह संकुल आयन प्रतिचुम्बकीय है क्योंकि इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है।

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



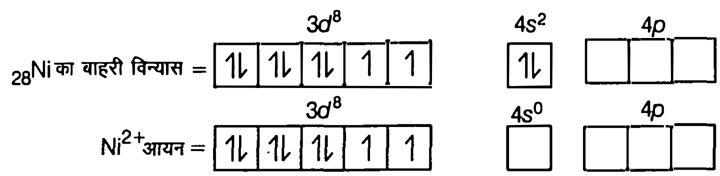
(Cl^- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं कर सकता है।)



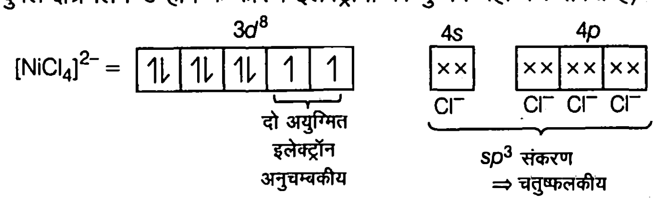
यह संकुल आयन अनुचुम्बकीय है क्योंकि इसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं।

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 = $3d^8\ 4s^2$

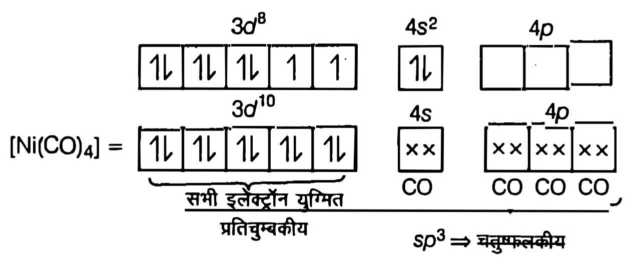


(Cl⁻ दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं कर सकते हैं)



$Ni(CO)_4$ संकुल में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8\ 4s^2$ है। CO (प्रबल 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 है। अतः संकुल चतुष्फलकीय लेकिन प्रतिचुम्बकीय है।

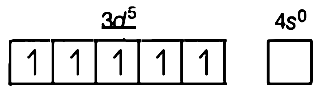
Ni परमाणु का बाहरी विन्यास = $3d^8\ 4s^2$



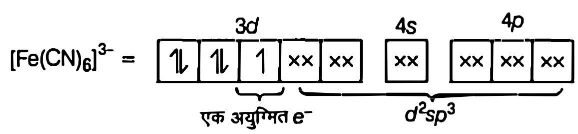
प्रश्न 7. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ **प्रबल अनुचुम्बकीय है जबकि** $[Fe(CN)_6]^{3-}$ **दुर्बल अनुचुम्बकीय है। समझाइए।**

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

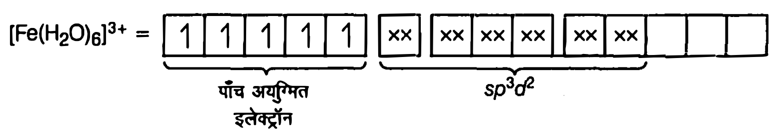
दोनों संकुलों में Fe, Fe^{3+} आयन के रूप में है।
अत:, Fe^{3+} आयन का विन्यास = $3d^5\ 4s^0$



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 आन्तरिक कक्षक संकुल बनता है।



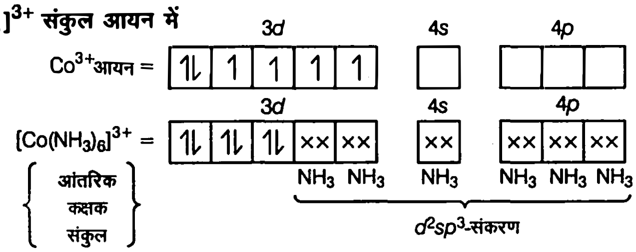
H_2O (दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड) की उपस्थिति में $3d$-इलेक्ट्रॉन युग्मित नहीं हो पाते है। अत: sp^3d^2 संकरण के साथ बाह्य कक्षक संकुल बनता है इसमें पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिससे यह प्रबल अनुचुम्बकीय है।



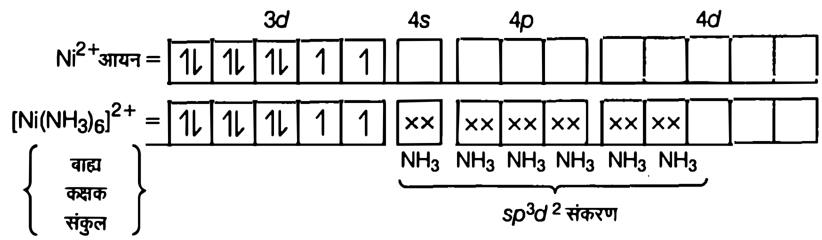
प्रश्न 8. **समझाइए कि $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ एक आंतरिक कक्षक संकुल है जबकि $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ एक बाह्य कक्षक संकुल है।**

हल $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 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 आन्तरिक कक्षक संकुल बनाते हैं।

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ संकुल आयन में



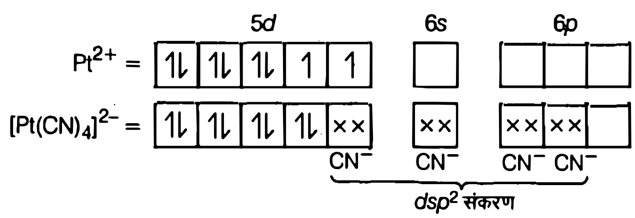
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ में Ni की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 तथा विन्यास d^8 है।



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 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाइए।

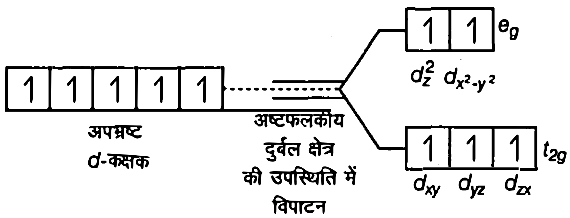
हल $_{78}Pt$ आवर्त सारणी के वर्ग-10 में उपस्थित है। इसका बाह्य विन्यास $5d^9\ 6s^1$ है।



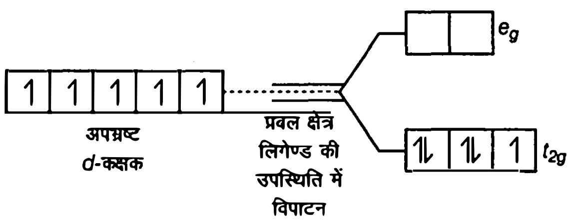
वर्ग समतली संरचना के लिए, इस आयन में dsp^2 संकरण होगा। अतः 5*d* कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के युग्मन होने से एक *d*-कक्षक रिक्त रहता है जो dsp^2 संकरण में भाग लेता है। इस प्रकार इस आयन में एक भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है।

प्रश्न 10. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को प्रयुक्त करते हुए समझाइए कि कैसे हेक्साएक्वा मैंगनीज (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।



हॉलाकि, CN^- लिगेण्ड की उपस्थिति में (जोकि प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड 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. **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ संकुल आयन के β_4 का मान 2.1×10^{13} है, इस संकुल के समग्र वियोजन स्थिरांक के मान की गणना कीजिए।**

हल समग्र संकुल वियोजन साम्य स्थिरांक $= \dfrac{1}{\beta_4}$

$$= \frac{1}{2.1 \times 10^{13}}$$

$$= 4.7 \times 10^{-14}$$

अभ्यास

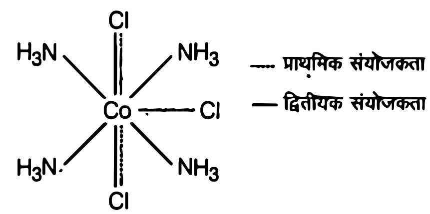
प्रश्न 1. **वर्नर की अभिधारणाओं के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन को समझाइये।**

हल वर्नर के सिद्धान्त की मुख्य अभिधारणाएँ निम्न है।

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

3. द्वितीयक संयोजकताएँ अन-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 आबंधित आयन/समूह विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या के अनुरूप दिक्स्थान से विशिष्ट रूप से व्यवस्थित रहते हैं।

उदाहरण $[CoCl_2(NH_3)_4]^+Cl^-$ की संरचना निम्न प्रकार है।



प्रश्न 2. $FeSO_4$ विलयन तथा $(NH_4)_2SO_4$ विलयन का 1:1 मोलर अनुपात में मिश्रण Fe^{2+} आयन का परीक्षण देता है परन्तु $CuSO_4$ व जलीय अमोनिया का 1 : 4 मोलर अनुपात में मिश्रण Cu^{2+} आयनों का परीक्षण नहीं देता है समझाइए क्यों?

हल $FeSO_4(aq) + (NH_4)_2SO_4(aq) \longrightarrow \underset{\text{मोहर लवण}}{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O}$

$$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O \xrightleftharpoons{(aq)} Fe^{2+}(aq) + 2NH_4^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) + 6H_2O$$

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 $CuSO_4(aq)$ को $NH_3(aq)$ में मिलाते हैं जो संकुल बनता है।

$$CuSO_4(aq) + NH_3(aq) \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

यह संकुल जल में घुलकर Cu^{2+} आयन नहीं देता है क्योंकि यह संकुल आयन, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 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, होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक।

हल (i) **समन्वय सत्ता** केन्द्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आबंधित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता अथवा समन्वय सत्ता का निर्माण करते हैं। **उदाहरण** $[CoCl_3(NH_3)_3]$, $[Ni(CO)_4]$ आदि।

(ii) **लिगेण्ड** उपसहसंयोजन सत्ता में केन्द्रीय परमाणु/आयन से परिबद्ध 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 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ या $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ अथवा (iv) बृहदणु 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** $\ddot{N}H_3$, $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$ आदि।

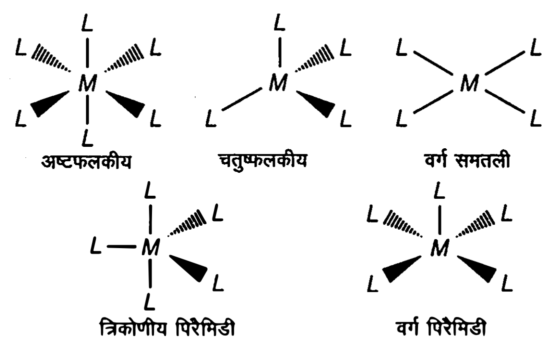
(b) **द्विदंतुर** दो दाता - परमाणु, **उदाहरण** $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (एथेन-1, 2-डाइऐमीन) तथा $C_2O_4^{2-}$ (ऑक्सेलेट आयन आदि)।

(c) **बहुदंतुर** दो से अधिक दाता परमाणु, **उदाहरण** $N(CH_2CH_2NH_2)_3$, EDTA आदि।

(iii) **उपसहसंयोजन संख्या** एक संकुल में धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या (CN) उससे आबंधित लिगेण्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है जो सीधे धातु आयन से जुड़े हों। **उदाहरण** संकुल आयनों $[PtCl_6]^{2-}$ तथा $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 है।

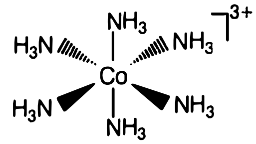
(iv) **उपसहसंयोजन बहुफलक** केन्द्रीय परमाणु /आयन से सीधे-जुड़े लिगेण्ड परमाणुओं की दिक्स्थान व्यवस्था को उपसहसंयोजन बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय मुख्य हैं।

उदाहरण $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय है, $[Ni(CO)_4]$ चतुष्फलकीय है तथा $[PtCl_4]^{2-}$ वर्ग समतली है।



जहाँ *M* धातु परमाणु तथा *L* लिगेण्डों को दर्शाता है।

(v) **होमोलेप्टिक संकुल** इन संकुलों में धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है। **उदाहरण** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



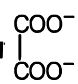
(vi) **हेट्रोलेप्टिक संकुल** इन संकुलों में धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़ा रहता है। उदाहरण, $[Co(NH_3)_4Cl_2]$

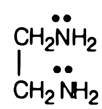
प्रश्न 4. एकदंतुर, द्विदंतुर तथा उभय दंतुर लिगेण्ड से क्या तात्पर्य है?

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

उदाहरण $\ddot{N}H_3$, $:\ddot{Cl}:^-$, $H_2\ddot{O}:$ आदि।

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

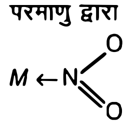
उदाहरण 

ऑक्सेलेट आयन; 

एथिलीन डाइऐमीन (en)

(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।

	$M \leftarrow O—N═O$
नाइट्राइटों-N (NO_2^-)	नाइट्राइटों-O (NO_2^-)
$M \leftarrow SCN$	$M \leftarrow NCS$
थायोसायनेटों (SCN^-)	आइसो थायोसायनेटों (SCN^-)

(जहाँ, M = धातु परमाणु)

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

(i) $[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{2+}$ (ii) $K_3[Fe(CN)_6]$

(iii) $[CoBr_2(en)_2]^+$ (iv) $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

(v) $[PtCl_4]^{2-}$

हल माना कि धातु की ऑक्सीकरण संख्या x है।

(i) $[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{2+}$

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

(ii) $K_3Fe(CN)_6$

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

(iii) $[CoBr_2(en)_2]^+$

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

(iv) $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

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

(v) $[PtCl_4]^{2-}$

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

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

(i) टेट्राहाइड्रोऑक्सोजिंकेट (II)

(ii) पोटैशियम टेट्राक्लोरोडोपैलेडेट (II)

(iii) डाइऐमीनडाइक्लोरोडोप्लेटिनम (II)

(iv) पोटैशियम टेट्रासायनोंनिकैलेट (II)

(v) पेन्टाऐमीननाइट्रिटो-O-कोबाल्ट (III)

(vi) हेक्साऐमीनकोबाल्ट (III) सल्फेट

(vii) पोटैशियम ट्राइ (आक्सैलेटो) क्रोमेट (III)

(viii) हेक्साऐमीनप्लैटिनम (IV)

(ix) टेट्राब्रोमिडोक्यूप्रेट (II)

(x) पेन्टाऐमीननाइट्रिटो-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 धातु 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 सुव्यवस्थित नाम लिखिए।

(i) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (ii) $[Pt(NH_3)_2Cl(NH_2CH_3)]Cl$

(iii) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (iv) $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$

(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) हेक्साऐमीनकोबाल्ट (III) क्लोराइड

(ii) डाइऐमीनक्लोरोडो (मिथाइल ऐमीन) प्लेटिनम (II) क्लोराइड

(iii) हेक्साएक्वाटाइटेनियम (III) आयन

(iv) टेट्राऐमीनक्लोरोडोनाइट्राइटो-N-कोबाल्ट (III) क्लोराइड

(v) हेक्साएक्वामैंगनीज (II) आयन

(vi) टेट्राक्लोरोडोनिकैलेट (II) आयन

(vii) हेक्साऐमीननिकैल (II) क्लोराइड

(viii) *ट्रिस*-(एथेन-1, 2-डाइऐमीन) कोबाल्ट (III) आयन

(ix) टेट्राकार्बोनिल 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**

   (i) $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ तथा $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$

   (ii) $[Mn(CO)_5SCN]$ तथा $[Mn(CO)_5NCS]$

   (b) **उपसहसंयोजन समावयवता**

   (i) $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ तथा $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

   (c) **आयनन समावयवता**

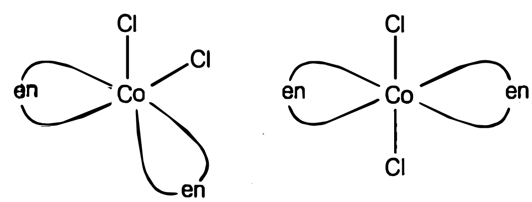
   (i) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ तथा $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$

   (d) **विलायकयोजन समावयवता**

   (i) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (बैंगनी) तथा $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (स्लेटी हरा)

2. (a) **ज्यामितीय समावयवता**

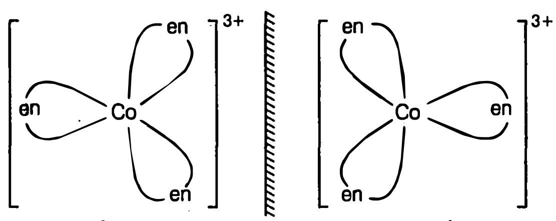
   (i) $[CoCl_2(en)_2]$ के समपक्ष तथा विपक्ष समावयव



समपक्ष रूप　　　　विपक्ष रूप

   (b) **ध्रुवण समावयवता**

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



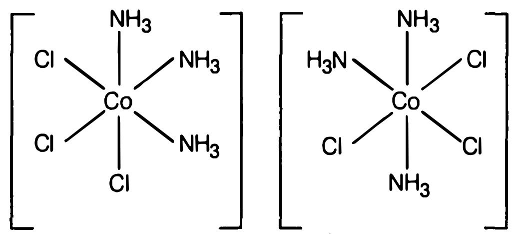
दक्षिणावर्त (*d*–)　　दर्पण　　वामावर्त (*l*–)

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

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$　　　　(ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

हल (i) ज्यामितीय समावयव संभव नहीं

(ii) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ के लिए दो ज्यामितीय समावयव संभव हैं।



फलकीय समावयव (*fac*) रेखांशिक समावयव (*mer*)

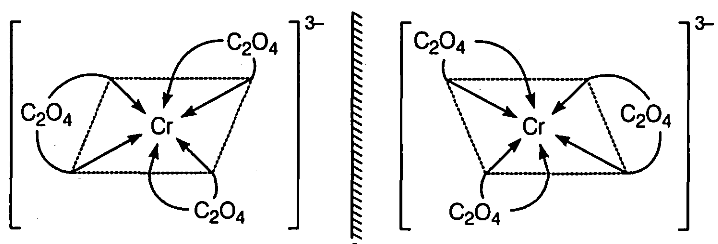
प्रश्न 10. निम्न के प्रकाशिक समावयवों की संरचनाएँ बनाइए।

(i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$

(ii) $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$

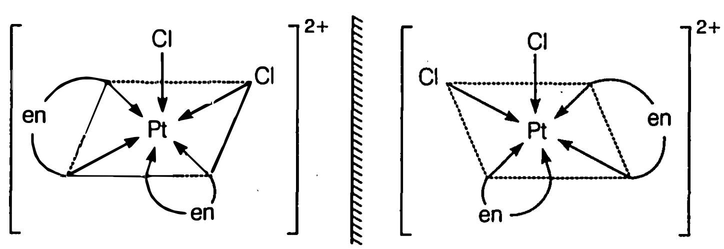
(iii) $[Cr(NH_3)_2Cl_2(en)]^{+}$

हल (i) $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$



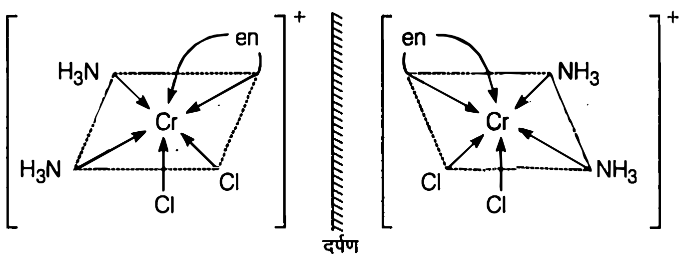
दर्पण

(ii) *Cis*-$[PtCl_2(en)_2]^{2+}$



दर्पण

(iii) *Cis*-$[Cr(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$



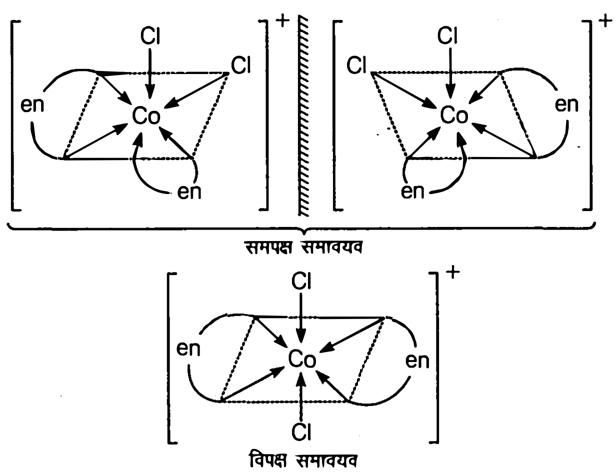
प्रश्न 11. निम्नलिखित के सभी समावयवों (ज्यामितीय व ध्रुवण) की संरचनाएँ बनाइए

(i) $[CoCl_2(en)_2]^+$

(ii) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$

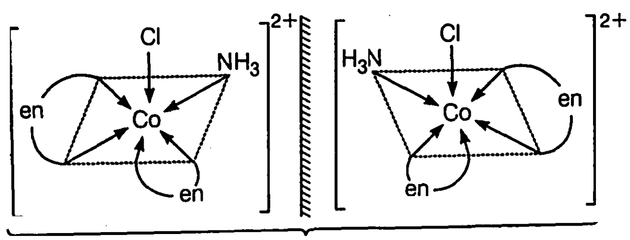
(iii) $[Co(NH_3)_2Cl_2(en)]^+$

हल (i) $[CoCl_2(en)_2]^+$ इस आयन के दो ज्यामितीय समावयव हैं। समपक्ष रूप ध्रुवण समावयवता भी दर्शाता है।

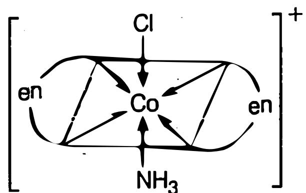


विपक्ष समावयव

(ii) $[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$

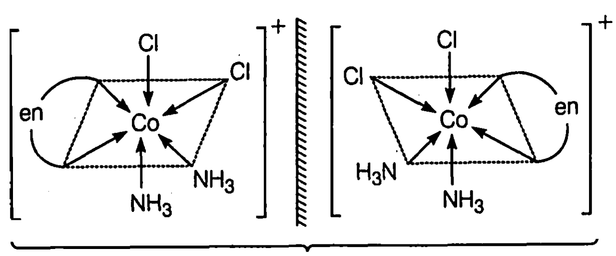


समपक्ष समावयव

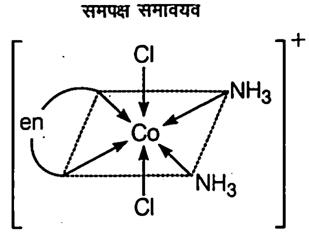


विपक्ष समावयव

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



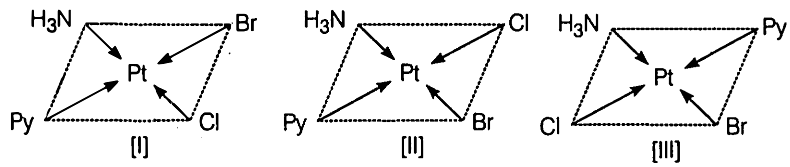
समपक्ष समावयव



विपक्ष समावयव

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

हल **[Pt(NH$_3$)(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 फ्लुओराइड के साथ हरा रंग;**

(ii) **जलीय पोटैशियम क्लोराइड के साथ चमकीला रंग;**

उपरोक्त प्रायोगिक परिणामों को समझाइए।

हल जलीय कॉपर सल्फेट (नीला) $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ है।

$$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \xrightleftharpoons{aq} \underset{\text{[नीला]}}{[Cu(H_2O)_4]^{2+}} + SO_4^{2-}$$

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ एक ऐसा संकुल है जिसमें दुर्बल H_2O लिगेण्ड F^- लिगेण्डों द्वारा प्रतिस्थापित होकर $[CuF_4]^{2+}$ (हरा) संकुल आयन देते हैं तथा Cl^- लिगेण्डों द्वारा प्रतिस्थापित होकर संकुल आयन $[CuCl_4]^{2-}$ (चमकीला हरा) देते हैं।

(i) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 4F^-(aq) \longrightarrow \underset{\text{हरा अवक्षेप}}{[CuF_4]^{2-}} + 4H_2O$

(ii) $[Cu(H_2O)_4]^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow \underset{\text{चमकीला हरा विलयन}}{[CuCl_4]^{2-}(aq)} + 4H_2O$

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 H_2S गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप क्यों नहीं प्राप्त होता?**

हल जब KCN (aq) के आधिक्य में $CuSO_4(aq)$ मिलाते हैं तो पोटैशियम टेट्रासायनो 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।

$$\underset{\text{(आधिक्य)}}{4\,KCN(aq)} + CuSO_4(aq) \longrightarrow \underset{\text{(विलेय)}}{K_2[Cu(CN)_4](aq)} + K_2SO_4(aq)$$

$$\downarrow + H_2S$$

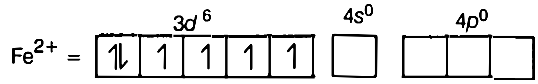
कोई वियोजन नहीं अतः Cu^{2+} आयन उत्पन्न नहीं होते

प्रश्न 15. संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए
(i) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ii) $[FeF_6]^{3-}$ (iii) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (iv) $[CoF_6]^{3-}$

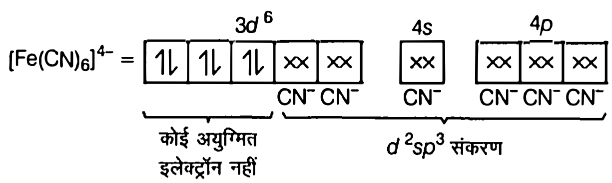
हल (i) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ इस संकुल में Fe, Fe^{2+} रूप में है

$$Fe = [Ar]\,3d^6\,4s^2$$

Fe^{2+} का बाहरी विन्यास = $3d^6\,4s^0$



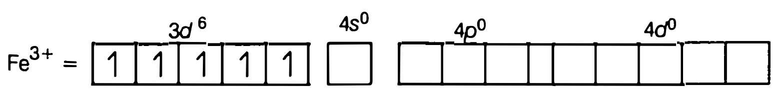
CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण अयुग्मित *d*-इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देता है। इस प्रकार CN^- आयनों को दो 3*d*-कक्षक उपलब्ध हो जाती हैं।



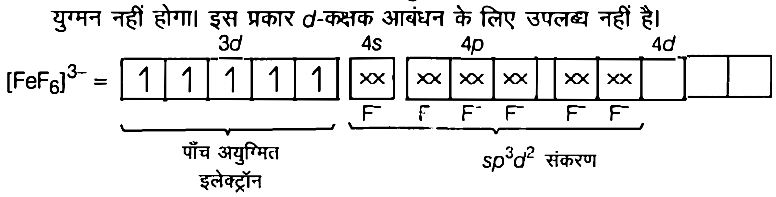
क्योंकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं। अतः यह संकुल प्रतिचुम्बकीय होगा तथा आबंधन में $(n-1)d$-कक्षक भाग लेने के कारण, यह आन्तरिक कक्षक तथा निम्न प्रचक्रण संकुल होगा।

(ii) $[Fe\,F_6]^{3-}$ इस संकुल में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।

$$Fe^{3+} = 3d^5\,4s^0$$



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

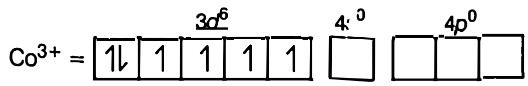


क्योंकि पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं, अतः यह संकुल अनुचम्बकीय है इसके आबंधन में *nd*-कक्षक के भाग लेने के कारण यह बाह्य कक्षक तथा उच्च प्रचक्रण संकुल है।

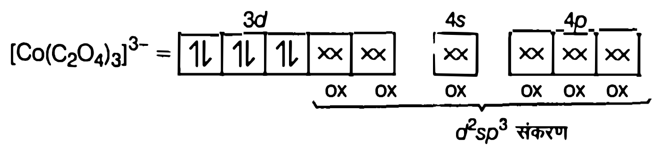
(iii) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ इस संकुल में Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।

Co का बाहरी विन्यास = $3d^7\,4s^2$

$$Co^{3+} = 3d^6\,4s^0$$



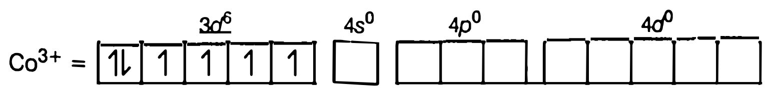
ऑक्सेलेट आयन प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होने के कारण 3*d*-इलेक्ट्रॉनों को युग्मित कर देता है इस प्रकार पाँच में से दो 3*d*-कक्षक ऑक्सेलेट आयनों के लिए उपलब्ध हैं।



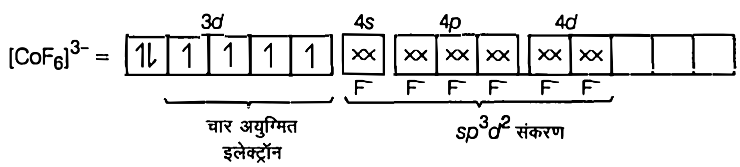
क्योंकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं अतः यह संकुल प्रतिचुम्बकीय होगा। यह आन्तरिक कक्षक संकुल है क्योंकि इसके आबंघन में $(n-1)d$-कक्षक भाग लेते है।

(iv) **$[CoF_6]^{3-}$** इस संकुल में Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।

Co का बाहरी विन्यास = $3d^6\ 4s^0$



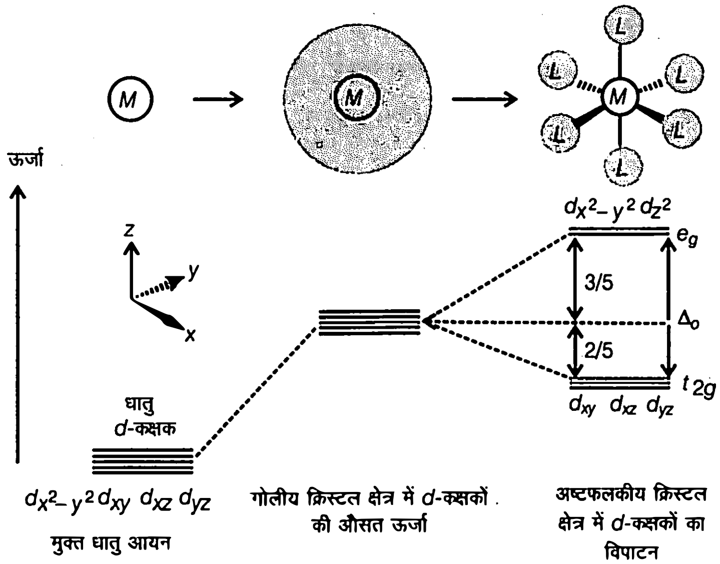
F^- एक दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड हैं। अतः इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं होगा और इस प्रकार F^- के लिए *nd*-कक्षक उपलब्ध है।



चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण संकुल अनुचुम्बकीय है। क्योंकि *nd*-कक्षक आबंधन में भाग ले रही हैं अतः यह बाहरी कक्षक संकुल व उच्च प्रचक्रण संकुल है।

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

हल



अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d-कक्षकों का विपाटन

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

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

$$\underbrace{I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < F^- < OH^- < ox < H_2O < EDTA^{4-} < NH_3 < en < CN^- < CO}_{\text{स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी}}$$

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

प्रश्न 18. क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा क्या है? उपसहसंयोजन सत्ता में d कक्षकों का वास्तविक विन्यास Δ_o 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_o) कहते हैं। (Δ_o = अष्टफलकीय क्षेत्र तथा Δ_t = चतुष्फलकीय क्षेत्र के लिए)

यदि $\Delta_o < P$ (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 लिगेण्ड जिनके लिए $\Delta_o < P$ है दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं।

यदि $\Delta_o > P$, 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 लिगेण्ड जिनके लिए $\Delta_o > P$ है प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड कहलाते हैं।

प्रश्न 19. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ **अनुचुम्बकीय है जबकि** $[Ni(CN)_4]^{2-}$ **प्रतिचुम्बकीय, समझाइये क्यों?**

हल **हेक्साऐमीनक्रोमियम (III) आयन** $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ **आयन**

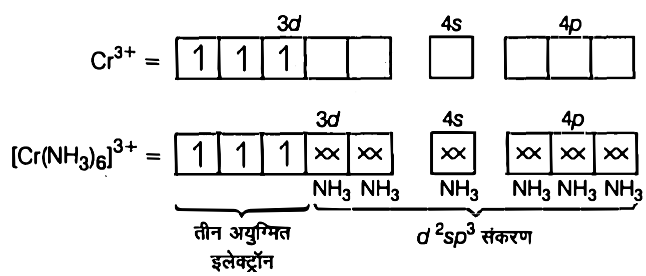
Cr की ऑक्सीकरण अवस्था = + 3

$$_{24}Cr = [Ar]\ 3d^5 4s^1$$

$$Cr^{3+} = [Ar]\ 3d^3$$

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।

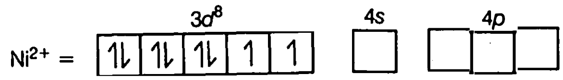
यह तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण अनुचुम्बकीय है।



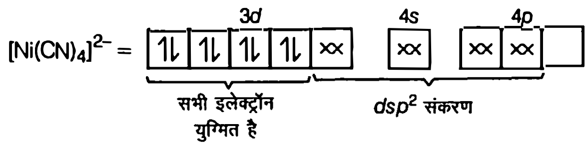
टेट्रासायनोनिकलेट (II) आयन $[Ni(CN)_4]^{2-}$

$$Ni = [Ar]\ 3d^8 4s^2$$

$$Ni^{2+} = [Ar]\ 3d^{3}$$



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

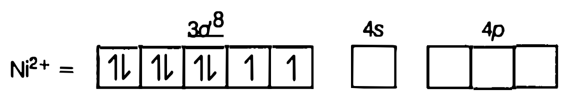


इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं है अतः यह प्रतिचुम्बकीय है।

प्रश्न 20. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ **का विलयन हरा है परन्तु** $[Ni(CN)_4]^{2-}$ **का विलयन रंगहीन है। समझाइये।**

हल Ni^{2+} आयन का विन्यास

Ni^{2+}= [Ar] $3d^8$



$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ संकुल आयन में H_2O अणु दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड हैं अतः ये इलेक्ट्रॉनों का युग्मन नहीं करते है। परिणामस्वरूप संकुल के पास दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहते हैं। इस प्रकार *d* – *d* संक्रमण 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। $[Ni(CN)_4]^{2-}$ संकुल आयन में, CN^- आयन प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है। अतः CN^- आयनों की उपस्थिति में 3*d*-कक्षकों में उपस्थित दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, युग्मित हो जाते हैं। इस प्रकार कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन न होने के कारण *d*-*d* संक्रमण नहीं होता है। अतः यह रंगहीन है।

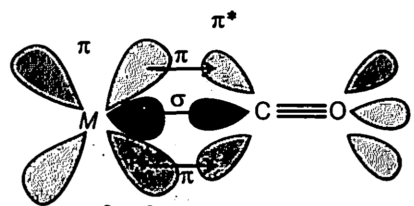
प्रश्न 21. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ **तथा** $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ **के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं क्यों?**

हल दोनों संकुल यौगिकों में Fe की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 तथा विन्यास $3d^6$ है। अंर्थात् इनके पास चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है। 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 आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए।**

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



कार्बोनिल संकुल में सहक्रियाशीलता आबंघन अन्योन्य क्रिया का उदाहरण

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) $\mathbf{K_3[Co(C_2O_4)_3]}$

माना Co की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

$$(+1)\,3 + x + (-2)\times 3 = 0$$
$$+3 + x - 6 = 0$$
$$x = +3$$

अतः Co की ऑक्सीकरण अवस्था + 3 है।

$$_{27}Co = [Ar]\,3d^7\,4s^2$$
$$Co^{3+} = [Ar]\,3d^6$$

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

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

(ii) **$(NH_4)_2[CoF_4]$**

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।

$$_{27}Co = [Ar]\, 3d^7\, 4s^2$$
$$Co^{2+} = [Ar]\, 3d^7$$

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

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

Co की उपसहसंयोजन संख्या = 4

(iii) ***Cis*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$**

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।

$$Cr = [Ar]\, 3d^5\, 4s^1$$
$$Cr^{3+} = [Ar]\, 3d^3$$

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

Cr की उपसहसंयोजन संख्या = 2 × en की दंतुरता + 2 = 2 × 2 + 2 = 6

(iv) **$[Mn(H_2O)_6]SO_4$**

माना Mn की ऑक्सीकरण अवस्था x है।

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

अतः Mn की ऑक्सीकरण अवस्था + 2 है।

$$Mn = [Ar]\, 3d^5\, 4s^2$$
$$Mn^{2+} = [Ar]\, 3d^5$$

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 पोटैशियमडाइएक्वाडाइऑक्सेलेटोक्रोमेट (III) हाइड्रेट

उपसहसंयोजन संख्या (CN) = 6

आकार = अष्टफलकीय

Cr की ऑक्सीकरण अवस्था

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

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

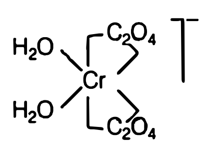
$$x = +3$$

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

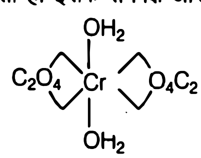
अयुग्मित इलेक्ट्रॉन $(n) = 3$

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

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

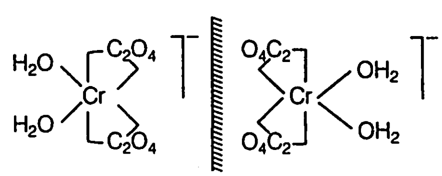


समपक्ष रूप



विपक्ष रूप

समपक्ष रूप *d*-तथा *l*-रूप भी दर्शाता है (अर्थात् ध्रुवण समावयवता)



दर्पण

(ii) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

IUPAC नाम पेन्टाऐमीनक्लोरोकोबाल्ट (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 लिगेण्डों की संख्या)

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

अतः चुम्बकीय आघूर्ण, $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ BM

$= \sqrt{0(0+2)}$ BM = 0 BM

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

(iii) **$CrCl_3(py)_3$**

IUPAC नाम ट्राइक्लोरोडो पिरीडीन क्रोमियम (III)

Cr की ऑक्सीकरण अवस्था

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

उपसहसंयोजन संख्या (CN) = 6

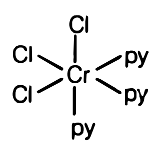
Cr^{3+} का बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $= 3d^3\ (t_{2g}^3\, e_g^0)$

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 3

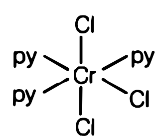
अतः चुम्बकीय आघूर्ण $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ BM

$$= \sqrt{3(3+2)}$$
$$= \sqrt{15}$$
$$= 3.87 \text{ BM}$$

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



fac-रूप
(फलकीय रूप)



mer-रूप
(रेखांशिक रूप)

(iv) **$Cs[FeCl_4]$**

IUPAC नाम सीजियम टेट्राक्लोरोफैरेट (III)

Fe की ऑक्सीकरण अवस्था

$$+1 + x + (-1) \times 4 = 0$$
$$x - 3 = 0$$
$$x = +3$$

उपसहसंयोजन संख्या, (CN) = 4

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

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 5

∴ चुम्बकीय आघूर्ण $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ BM

$$= \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}$$

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

(v) **$K_4[Mn(CN)_6]$**

IUPAC नाम पोटैशियम हेक्सासायनोमैंग्नेट (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

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

(∵ CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है।)

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 1

चुम्बकीय आघूर्ण $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ BM $= \sqrt{1(1+2)}$ BM

$$= \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}$$

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 उल्लेख 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

$$M + 4L \longrightarrow ML_4$$

$$\text{स्थायित्व स्थिरांक, } K = \frac{[ML_4]}{[M][L]^4}$$

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

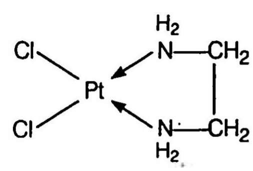
संकुल के स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक

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 लिगेण्ड के दाता परमाणु N, O तथा F होते हैं तो वर्ग – 3 से 6 के तत्व तथा आन्तरिक संक्रमण तत्व, स्थायी संकुलों का निर्माण करते हैं। इसके विपरीत यदि लिगेण्ड 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 है।
3. **लिगेण्डों की क्षारीय प्रकृति** लिगेण्ड की क्षारीय प्रकृति जितनी अधिक होगी उसके द्वारा बनाये गये संकुलों का स्थायित्व उतना ही अधिक होगा।
4. **कीलेटन** कीलेट लिगेण्ड की उपस्थिति संकुल के स्थायित्व को बढ़ा देती है। इसे कीलेट प्रभाव कहते हैं। यह 5 तथा 6 सदस्यों वाली शृंखला के लिए अधिकतम होता है।
5. **बहुदंतुर चक्रीय लिगेण्डों का प्रभाव** इन लिगेण्डों की उपस्थिति में संकुल का स्थायित्व तथा बढ़ जाता है।

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

हल जब एक द्विदंतुर अथवा बहुदंतुर लिगेण्ड 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 शृंखला बनती हो तो यह प्रभाव कीलेट प्रभाव कहलाता है।

उदाहरण



या $[PtCl_2(en)]$

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 उत्तरदायी 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**

(a) प्लेटिनम के संकुल समपक्ष $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (समपक्ष प्लेटिन), का उपयोग ट्यूमर वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकने में किया जाता है।

(b) कैल्सियम के संकुल EDTA को लेड की विषाक्तता 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।

(c) जीव-जन्तु निकायों में कॉपर तथा आयरन की अधिकता को D-पेनिसिलऐमीन तथा डेसफेरीऑक्सिम 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।

(a) **गुणात्मक रासायनिक विश्लेषण**

Cu^{2+} आयन की जाँच नीले रंग के संकुल टेट्राऐमीनकॉपर (II) आयन के बनने पर निर्भर है।

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{गहरा नीला}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$$

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

$$NiCl_2 + 2DMG + 2NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{निकैल बिस डाइमेथिल ग्लाइऑक्सिमेट}}{[Ni(DMG)_2]} + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

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।

$$AgCl(s) + 2NH_3(aq) \longrightarrow \underset{\text{विलेय संकुल}}{[Ag(NH_3)_2]Cl(aq)}$$

$$Hg_2Cl_2(s) + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{काला अविलेय पदार्थ}}{Hg(NH_2)Cl \cdot Hg} + Cl^-$$

(b) **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।

$$Ni^{2+} + 2DMG \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{लाल अवक्षेप}}{[Ni(DMG)_2]}$$

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

(iv) **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।

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

पोटैशियम डाइसायनो ऑरेट

$$2K[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow$$

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

उदाहरण **मॉन्ड प्रक्रम** में अशुद्ध निकैल को संकुल $[Ni(CO)_4]$ में परिवर्तित करके तथा इसका अपघटन करके शुद्ध निकैल प्राप्त की जाती है।

प्रश्न 28. **संकुल $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ से विलयन में कितने आयन उत्पन्न होंगे?**

(i) 6 (ii) 4
(iii) 3 (iv) 2

हल संकुल $[Co(NH_3)_6]Cl_2$, जलीय विलयन में वियोजित होकर 3 आयन देगा।

$$Co(NH_3)_6Cl_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-$$

अतः सही उत्तर (c) है।

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

(i) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (iii) $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$

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

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

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

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

संकुल $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ में अधिकतम अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है अतः इसके चुम्बकीय आघूर्ण का मान सर्वाधिक होगा। अतः सही उत्तर (b) है।

प्रश्न 30. **$K[Co(CO)_4]$ 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) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (ii) $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$,
(iii) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, (iv) $[FeCl_6]^{3-}$

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 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ सर्वाधिक स्थायी संकुल है। इस प्रकार सही उत्तर (c) है।

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

$$[Ni(NO_2)_6]^{4-}, [Ni(NH_3)_6]^{2+}, [Ni(H_2O)_6]^{2+}?$$

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।

$$H_2O < NH_3 < NO_2^-$$

उत्तेजन के लिए ऊर्जा के अवशोषण का क्रम निम्न प्रकार होगा

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} < [Ni(NH_3)_6]^{2+} < [Ni(NO_2)_6]^{4-} \quad \because E = \frac{hc}{\lambda} \text{ या } E \propto \frac{1}{\lambda};$$

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

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} > [Ni(NH_3)_6]^{2+} > [Ni(NO_2)_6]^{4-}$$