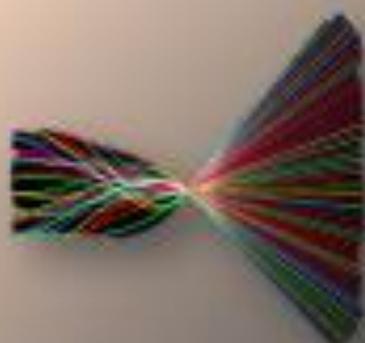
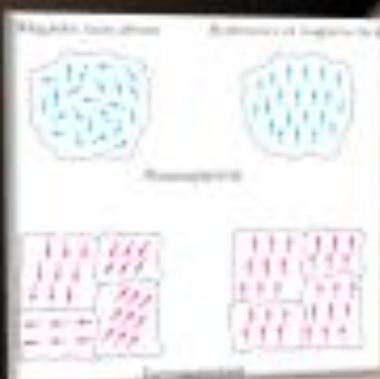
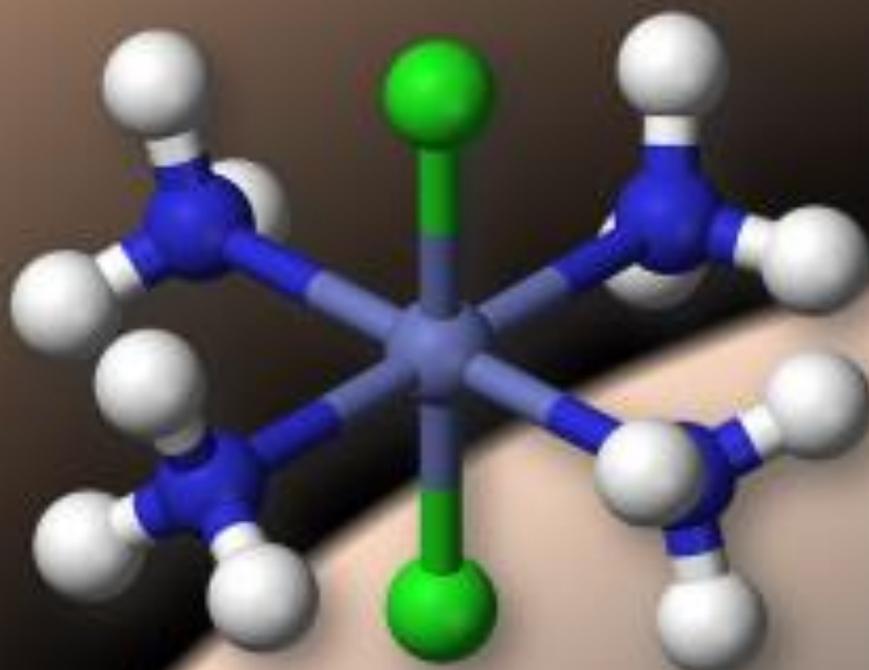


डी- और एफ-ब्लॉक तत्वों के रासायनिक सिद्धांत



विश्वविद्यालय अनुदान आयोग
University Grants Commission
Quality higher education for all



3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB
21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38
39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.906	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.36	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411
	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59
	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 263	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 265	109 Mt Meitnerium 266	110 Ds Darmstadtium 267	111 Rg Roentgenium 268	112 Cn Copernicium 269

Dr. Niraj

समर्पण

आदरनीय माताजी कलावती देवी और पिताजी स्वर्गीय राम नारायण उपाध्याय को समर्पित, जिनकी सीख ने से इस काबिल बनाया कि आज विद्यार्थियों को कुछ सीखा सकता हूँ।

प्रस्तावना

भाषा हमारी भावनाओं और विचारों को दूसरे लोगों तक पहुँचाने का एक माध्यम है। कई भाषाएँ हैं, लेकिन चुनी गई भाषा संवाद करने वाले लोगों की सुविधा पर निर्भर होनी चाहिए। अपनी भाषा में संवाद करना, सीखना और समझना आसान है। भारत की 50 करोड़ से अधिक आबादी की प्रथम भाषा हिन्दी है। परंतु विशेषकर उच्च अध्ययन में पुस्तकों का प्रायः अभाव देखा जाता है। यह इनकी पढ़ाई में बहुत बड़ी बाधा है, जिसे निश्चित तौर पर दूर किया जाना चाहिए। सर्जना क्रिएशन्स की मदद से मुझे डी- और एफ-ब्लॉक तत्वों का रासायनिक सिद्धान्त नाम से हिंदी में अपनी पहली पाठ्यपुस्तक प्रस्तुत करने पर गर्व है। यह एक अनुशासन-केंद्रित वैकल्पिक पाठ्यक्रम है और हम इसे सेमेस्टर V में पढ़ाते हैं। आइये अब कोर्स पर विचार करते हैं।

यह कोर्स संक्रमण और अन्तः संक्रमण तत्वों के परिचयात्मक जानकारी से सम्बन्धित है। इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर चर्चा से आपको पता चल जाएगा कि चूँकि नए इलेक्ट्रॉन अन्त से ठीक पहले वाले कोश में आ रहे हैं, इसलिए परमाणु के आकार सहित किसी आवर्त की संक्रमण धातुओं के अधिकांश भौतिक और रासायनिक गुण समान होंगे। संक्रमण धातुओं के परमाणुओं के समान आकार के कारण उनका उपयोग पीतल, कांसा, इस्पात आदि मिश्रधातु बनाने में किया जाता रहा है। आप जानते ही हैं कि लोहा, कांसा और इस्पात की खोज के बिना सम्भवतः हम पाषाण युग से बाहर नहीं आ सकते थे। तो, भौतिक और रासायनिक गुणों में समानता के महत्वपूर्ण अनुप्रयोग हैं। लेकिन साथ ही वे विविध भी हैं। लोहे में जंग लग सकता है और टाइटेनियम का एक यौगिक जंगप्रतिरोधी के रूप में उपयोग किया जाता है। ये दोनों संक्रमण धातु हैं। ये सभी संक्रमण धातुओं की परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्थाओं के कारण हैं। एक और अच्छा उदाहरण, उत्प्रेरण (कैटलिसिस) है जहाँ हम चर ऑक्सीकरण अवस्था का उपयोग करते हैं।

लोहा, कोबाल्ट और निकेल के कुछ यौगिकों का उपयोग स्थायी चुम्बक के रूप में किया जाता है। चुम्बकीय गुणों के पीछे का कारण हम जानेंगे। एक और गुण जो हमारी रुचि पैदा करता है वह है संक्रमण धातु के जटिल यौगिकों का रंग। मुख्य

समूह के तत्वों के अधिकांश यौगिक रंगहीन होते हैं, लेकिन उनके विपरीत संक्रमण धातुएँ रंगीन होती हैं। इसे समझने के लिए हमें इन संक्रमण धातुओं के बंधन व्यवहार के बारे में जानना होगा। इसलिए, हम जटिल यौगिकों और उनके आबंध व्यवहार के बारे में सीखेंगे। इस पाठ्यक्रम में हम दो महत्वपूर्ण बंधन सिद्धान्तों के बारे में चर्चा करेंगे- वैलेंस बॉन्ड थ्योरी और क्रिस्टल फील्ड थ्योरी। इन सिद्धान्तों को पढ़ाने के बाद चुम्बकीय गुणों की उत्पत्ति और रंग की उत्पत्ति पर हम इसे लागू करेंगे।

पुस्तक बातचीत के लहजे में लिखी गई है, ताकि कठिन सिद्धान्तों को समझना भी आसान हो। मैंने हमेशा इस बात का ध्यान रखा कि पुस्तक में कोई गलती न हो। लेकिन पुस्तक रूप में यह मेरा पहला प्रयास है। आपके सुझाव सदैव आमंत्रित हैं।

-डॉ. नीरज

सहायक प्राध्यापक

रसायन विभाग

डॉ. हरिसिंह गौर विश्वविद्यालय, सागर, मध्य प्रदेश-470003।

अग्रसारित

इलेक्ट्रॉनिक मल्टीमीडिया एंड रिसर्च सेण्टर सागर द्वारा प्रस्तावित मैसिव ओपन ऑनलाइन कोर्स - " केमिस्ट्री ऑफ़ डी-ब्लॉक एलिमेंट्स, क्वांटम केमिस्ट्री एंड स्पेक्ट्रोस्कोपी" एक सफल कोर्स है। इस कोर्स से अभी तक 4500 से ज्यादा विद्यार्थी लाभान्वित हो चुके हैं। इसके बावजूद कोर्स का अंग्रेजी में होना हिंदी भाषी विद्यार्थियों के लिए एक समस्या बनी हुयी थी।

फिर हमने कोर्स के हिंदी रूपांतरण का प्रयास शुरू किया। पुस्तक के लेखक डॉ. नीरज उपाध्याय ने सर्जन क्रिएशन से मिलकर एक आसान भाषा में लिखी एक अभूतपूर्व पुस्तक की रचना की है। पुस्तक के रूप में प्रकाशन से इलेक्ट्रॉनिक मल्टीमीडिया एंड रिसर्च सेण्टर सागर इसलिए भी उत्साहित है क्योंकि ऑनलाइन माध्यम से नहीं जुड़े विद्यार्थियों के लिए भी यह पुस्तक उपलब्ध होगी। फिर भी मेरा मानना है की पुस्तक को ठीक समझने के लिए विद्यार्थियों को मैसिव ओपन ऑनलाइन कोर्स - " केमिस्ट्री ऑफ़ डी-ब्लॉक एलिमेंट्स, क्वांटम केमिस्ट्री एंड स्पेक्ट्रोस्कोपी" जरूर ज्वाइन करना चाहिए। पुस्तक की सफलता की मैं कामना करता हूँ।

- डॉ. पंकज तिवारी

निदेशक,

इलेक्ट्रॉनिक मल्टीमीडिया एंड रिसर्च सेण्टर,
सागर।

विषय-सूची

अध्याय 1	संक्रमण धातुओं के गुण	1
	परिचय	1
	संक्रमण धातुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	2
	संक्रमण समूह का धात्विक गुण	6
	कठोरता	6
	संक्रमण धातुओं का परमाण्विक आयतन और घनत्व	6
	परमाण्विक त्रिज्या	7
	द्रवनांक और क्वथनांक	8
	आयनन ऊर्जा	9
	संक्रमण धातुओं की प्रतिक्रियाशीलता	11
	परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था	11
	उत्प्रेरणा का गुण	14
	मानक इलेक्ट्रोड क्षमता और अपचायक गुण	16
	लैटिमर आरेख	17
	संक्रमण धातुओं और उनके यौगिकों के रंग	18
	चुम्बकीय गुण	20
अध्याय 2	समन्वय यौगिकों का परिचय	21
	समन्वय यौगिक किसे कहते हैं	21
	आईयूपीएसी पद्धति द्वारा समन्वय यौगिकों का नामकरण	28
	समावयवता क्या है	32
	संरचनात्मक समावयवता	33
	हाइड्रेशन आइसोमर्स यानी सजल समावयवी	33
	आयोनाइजेशन आइसोमर्स यानी आयनीकरण समावयवी	34
	लिंकेज आइसोमर्स अथवा सेतुबंध समावयवी	35

	समन्वय समावयवी	35
	समन्वय स्थिति समावयवी	36
	त्रिआयामी समावयवी	36
	ज्यामितिक समावयवी	37
	समन्वयता संख्या 4 वाले यौगिकों के ज्यामितिक समावयवी	38
	समन्वयता संख्या 6 वाले यौगिकों के ज्यामितिक समावयवी	39
	प्रकाशिक समावयवी	41
	समन्वयता संख्या 4 वाले यौगिकों के प्रकाशिक समावयवी	43
	समन्वयता संख्या 6 वाले यौगिकों के प्रकाशिक समावयवी	44
अध्याय 3	समन्वय यौगिकों के बंधन सिद्धान्त	49
	परिचय	49
	संयोजक बंधन सिद्धान्त	49
	संयोजकता बंधन सिद्धान्त की सीमाएँ	61
	क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त	62
	क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की पूर्वधारणाएँ	63
	अष्टकोणीय क्षेत्र में क्रिस्टल क्षेत्र का विखण्डन	64
	अष्टकोणीय ज्यामिति	65
	अष्टकोणीय जटिल में केन्द्रीय धातु आयन के लिए d^x विन्यास ($x = 0$ to 10) की क्रिस्टल फील्ड	69
	स्टेबलाइजेशन एनर्जी (सीएफएसइ)	
	उच्च घूर्णन यानी कमजोर क्षेत्र वाले अष्टकोणीय जटिल के लिए सीएफएसइ का मान निकालना	75
	निम्न घूर्णन वाले अष्टकोणीय जटिल (octahedral complex) के लिए सीएफएसइ का मान निकालना	78
	युग्मिक ऊर्जा का परिमाण	82

क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा (क्रिस्टल फील्ड स्प्लिटिंग एनर्जी) के मान को प्रभावित करने वाले कारक	84
जान-टेलर बढ़ाव/ खिंचाव	93
जान-टेलर संकुचन	94
वर्ग समतलीय व्यवस्था में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन चतुष्फलकीय ज्यामिति	97
चतुष्फलकीय क्षेत्र में d-ऑर्बिटलों का विभाजन	98
चतुष्फलकीय जटिल में केंद्रीय धातु आयन के dx विन्यास (x = 0 से 10) की क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (क्रिस्टल फील्ड स्टेबिलाइजेशन एनर्जी-सीएफएसई CFSE)	99
सामान्य स्पिनेल और व्युत्क्रम स्पिनेल में स्थान का भराव	102
समन्वय यौगिकों का रंग और उनका विश्लेषण	115
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की व्याख्या	119
समन्वय यौगिकों द्वारा प्रेक्षित रंग को भी प्रभावित करने वाले कारक	120
चुम्बकीय गुणों की व्याख्या	123
चुम्बकीय गुणों की उत्पत्ति	125
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सफलता	126
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सीमाएँ	133
अध्याय 4 f-ब्लॉक तत्वों का रसायन शास्त्र	133
लैंथेनाइड	135
लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	136
ऑक्सीकरण अवस्था	138
f-ब्लॉक तत्वों के भौतिक और रासायनिक गुण	140
एक्टिनाइड	142

लैथेनाइड्स और एक्टिनाइड्स के बीच समानताएँ	143
लैथेनाइडों और एक्टिनाइडों के बीच अंतर	144
लैथेनाइडों और एक्टिनाइडों के रंग	144
लैथेनाइडों और एक्टिनाइडों के चुम्बकीय गुण	146
लैथेनाइड संकुचन	148
लैथेनाइड संकुचन के परिणाम	150
लैथेनाइडों का निष्कर्षण	151
लैथेनाइडों के पृथक्करण की विधियाँ	153
आयन विनिमय विधि	154

अध्याय 1: संक्रमण धातुओं के गुण

परिचय

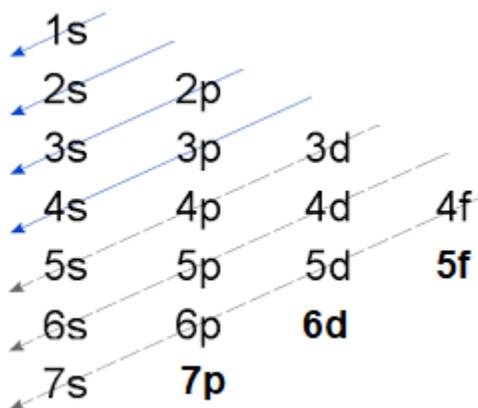
वे तत्व जिनकी उदासीन अथवा आयनित अवस्था में d-उपकक्षा रिक्त या आंशिक रूप से भरी होती हैं, संक्रमण तत्व कहलाते हैं। इन तत्वों के गुण s-ब्लॉक और p-ब्लॉक के तत्वों के गुणों के बीच होते हैं, इसीलिए इन्हें ट्रांजिशन मेटल अथवा संक्रमण धातु कहते हैं। इस परिभाषा के अनुसार, आवर्त सारणी (चित्र 1.1) के तीसरे से 11वें समूह तक के तत्वों को संक्रमण धातु कहते हैं। 12वें समूह के तत्व जिंक, कैडमियम और मर्करी में भी अन्तिम इलेक्ट्रॉन d-उपकक्षा में पहुँचते हैं, लेकिन ये ट्रांजिशन समूह का हिस्सा नहीं माने जाते हैं, क्योंकि उदासीन अथवा आयनिक अवस्था में इनमें d-उपकक्षा रिक्त नहीं होती है। लैंथेनाइड और एक्टिनाइड समूह के तत्वों को भी संक्रमण समूह में शामिल किया जाता है। व्यावहारिक रूप से आवर्त सारणी में हमें ट्रांजिशन तत्वों के तीन समूह मिलते हैं। स्कैंडियम से कॉपर तक पहला समूह, इट्रीअम से सिल्वर तक दूसरा तथा लैंथेनम से गोल्ड तक तीसरा समूह प्राप्त होता है। चूँकि परिभाषा और आवर्ती गुणों का तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से संबंध है, इसलिए हम संक्रमण धातुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से ही शुरू करते हैं।

period	group 1*	Transition Metals										Rare-earth elements (21, 39, 57-71) and lanthanoid elements (57-71 only)						18	
1	1																	2	
	1	H																	He
2	2	3	4											5	6	7	8	9	10
		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	3	11	12											13	14	15	16	17	18
		Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
		Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
lanthanoid series 6		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
actinoid series 7		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

चित्र 1.1: संक्रमण धातुओं को दर्शाते हुए आवर्त-सारणी

संक्रमण धातुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

चूँकि किसी विद्युतीय अथवा चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में एक ही उपकक्षा के सभी ऑर्बिटलों की ऊर्जा एक समान होती है, इसलिए इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में ऊर्जा-कक्षा और ऊर्जा-उपकक्षा को ही जगह दी जाती है। किसी तत्व के परमाणु की विभिन्न उपकक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों की सजावट की प्रक्रिया को इलेक्ट्रॉनिक विन्यास कहते हैं। इस विन्यास के निर्माण का आधार विभिन्न उपकक्षाओं की ऊर्जा का बढ़ता हुआ स्तर है। इन उपकक्षाओं की ऊर्जा त्रिज्यात्मक और कोणीय नोडों की संख्या से तय की जाती है। नोडों की संख्या जितनी अधिक होगी, ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। उदाहरण के लिए 1s उपकक्षा में न तो कोई त्रिज्यात्मक नोड होता है और न ही कोणीय नोड, इसलिए इसकी ऊर्जा सबसे कम होती है, जिससे अधिक होती है 2s उपकक्षा की ऊर्जा। जिसमें एक त्रिज्यात्मक नोड होता है। 2p उपकक्षा में एक कोणीय नोड होता है इसलिए इसकी ऊर्जा 2s उपकक्षा की ऊर्जा से अधिक होती है। 3s दो नोड होते हैं इसलिए इसकी ऊर्जा 2p उपकक्षा के ऊर्जा-स्तर से अधिक होती है। इसी तरह यह क्रम आगे बढ़ता है। ऑफबाऊ के नियम के अनुसार जिस निर्माण-खण्ड की हम बात कर रहे हैं, यह चित्र 1.2 में प्रदर्शित है।



चित्र 1.2: ऑफबाऊ नियम का मॉडल

ऑफबाऊ के नियम के अनुसार, 21वाँ इलेक्ट्रॉन ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$) d-उपकक्षा (3d- उपकक्षा) में प्रवेश करता है, जो कि स्कैंडियम की परमाणु संख्या है. और इस तरह स्कैंडियम ही संक्रमण समूह का

पहला तत्व है। यहाँ यह जिक्र करना जरूरी है कि निम्नतम स्तर पर 4s उपकक्षा की ऊर्जा 3d की ऊर्जा से कम होती है। हालाँकि इन दोनों स्तरों में ऊर्जा का अंतर बहुत ही कम होता है। अगले तत्व टाइटेनियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ होता है और यह क्रम पहले संक्रमण समूह के अन्तिम तत्व यानी कि तांबा तक चलता है। पहले संक्रमण समूह के तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 1.1 में वर्णित है:

सारणी 1.1: पहले संक्रमण समूह के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणु संख्या	तत्व का नाम	संकेत	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
21	स्कैंडियम	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
22	टाइटेनियम	Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
23	वैनेडियम	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
24	क्रोमियम	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
25	मैंगनीज	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
26	आयरन	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
27	कोबाल्ट	Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
28	निकेल	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
29	कॉपर	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
30	जिंक	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

इस सारणी को ध्यान से देखने पर आप पाएँगे कि क्रोमियम और तांबा अपवादीय गुण प्रदर्शित कर रहे हैं जहाँ 4s उपकक्षा में एक ही इलेक्ट्रॉन है। आवर्त-सारणी में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में अपवादात्मक व्यवहार प्रदर्शित करने वाला पहला तत्व क्रोमियम है। चूँकि 4s और 3d स्तर की ऊर्जाओं में बेहद कम अन्तर होता है जो अन्तर छः अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के आदान-प्रदान से उत्पन्न हुई विनिमय ऊर्जा की वजह से खत्म हो चुका होता है। इस तरह क्रोमियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $4s^1 3d^5$ हो जाता है। तांबे में भी ऐसा ही होता है। $4s^1 3d^{10}$ की व्यवस्था में 3d उप-

स्तर के आधा भरे होने से क्रोमियम स्थायी हो जाता है। तांबे का स्थायित्व $4s^1 3d^{10}$ विन्यास होने के कारण और अधिक होता है जिसमें 3d स्तर पूर्णतः भरा हुआ होता है।

(प्रश्न: तांबा को संक्रमण तत्व क्यों कहा जाता है जबकि निम्नतम अवस्था में इसकी d-उपकक्षा न तो रिक्त है, न ही अपूर्ण?)

दूसरे संक्रमण समूह के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 1.2 में प्रदर्शित हैं:

सारणी 1.2: दूसरे संक्रमण समूह के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणु संख्या	तत्व का नाम	संकेत	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Kr] $5s^2 4d^n$
39	इट्रीयम	Y	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^1$
40	जर्कोनियम	Zr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$
41	नियोबियम	Nb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^4$
42	मॉलेब्डेनम	Mo	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$
43	टेक्नीशियम	Tc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^5$
44	रुदेनियम	Ru	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^7$
45	रोडियम	Rh	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^8$
46	पैलेडियम	Pd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$
47	सिल्वर	Ag	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$
48	कैडमियम	Cd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$

हम देख सकते हैं कि नायोबियम, टेक्नीशियम, रुथेनियम, रोडियम, पैलेडियम और सिल्वर सभी अनुमानित विन्यास से अलग व्यवहार प्रदर्शित कर रहे हैं। इसे सिर्फ विनिमय ऊर्जा के आधार पर नहीं समझा जा सकता है। इस अपवादात्मक व्यवहार का मुख्य कारण ही ऑफबाऊ नियम का मूल आधार है। ऑफबाऊ नियम हाइड्रोजन परमाणु समस्या के हल के बाद मिली उपकक्षाओं की ऊर्जा पर आधारित है। हाइड्रोजन में केवल एक ही इलेक्ट्रॉन होता है, इसलिए ऐसी समस्याओं का समाधान करने में इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन विकर्षण की गणना नहीं की जाती है। नाभिक से दूरी बढ़ने पर नाभिक-इलेक्ट्रॉन के बीच का आकर्षण कमजोर होता जाता है और इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन विकर्षण बढ़ता जाता है। परिणामतः, ऑफबाऊ नियम अपने

स्वरूप में इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था के सटीक चित्र का निर्णय करने में असफल है। अगली सारणी 1.3 में तीसरे संक्रमण समूह के तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास दिया गया है।

सारणी 1.3: तीसरे संक्रमण समूह के तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणु संख्या	तत्व का नाम	संकेत	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
57	लैंथेनम	La	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$
72	हैफनियम	Hf	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2$
73	टैटलम	Ta	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^3$
74	टंगस्टन	W	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^5$
75	रेनेयम	Re	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^5$
76	ऑस्मियम	Os	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6$
77	इरीडियम	Ir	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^7$
78	प्लैटिनम	Pt	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^9$
79	गोल्ड	Au	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
80	मर्करी	Hg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

इस सारणी के दो बिन्दुओं पर कुछ विस्तार से चर्चा करने की जरूरत है। तीसरे संक्रमण समूह में सिर्फ प्लैटिनम और गोल्ड ही ऑफबाऊ नियम में अपवाद का प्रदर्शन करते हैं। परमाणु संख्या 58 से 71 तक के तत्वों के इलेक्ट्रॉन 4f आवरण को भरते हैं, इसलिए वे संक्रमण तत्वों के तीसरे समूह में शामिल नहीं होते हैं। हालाँकि ये 14 तत्व भी संक्रमण तत्वों के तीसरे समूह में शामिल होने चाहिए थे क्योंकि इनमें d-उपकक्षाएँ आंशिक रूप से भरी हुई होती हैं। लेकिन 14 तत्वों को स्थान देना बहुत मुश्किल है। अतः (लैंथेनम नाम के आधार पर) लैंथेनाइड नामक एक नया समूह बनाया गया, जिन्हें अलग से लिखा जाता है। चूँकि इन तत्वों में अन्तिम इलेक्ट्रॉन सबसे अन्तिम से पहले वाले आवरण में भरा होता है और इन तत्वों को संक्रमण समूह का हिस्सा होना चाहिए था, इसलिए इन तत्वों को अन्तः संक्रमण तत्व कहा जाता है। इसी तरह एकटीनियम के बाद परमाणु संख्या 90 से 103 तक के तत्वों के इलेक्ट्रॉन 5f उपकक्षा को भरते हैं, जिनके गुण एकटीनियम से मिलते हैं इसलिए ये

एकटीनाइड्स कहलाते हैं। इन दोनों अन्तः संक्रमण समूहों के बारे में विस्तार से चर्चा बाद के मोड्यूलों में की जाएगी। अब इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर संक्रमण धातुओं के निम्नलिखित गुणों को आसानी से समझा जा सकता है। इनपर एक नजर डालते हैं:

संक्रमण समूह का धात्विक गुण: इनकी सबसे बाहरी कक्षा में केवल दो इलेक्ट्रॉन होने की वजह से संक्रमण तत्वों में धात्विक गुण आता है। ये ताप और विद्युत के सुचालक होते हैं। आपने अपने घरों के केबल में विद्युत-प्रवाह के लिए तांबे के तार का और खाना पकाने में लोहे के पैन का उपयोग देखा होगा। ये लचीले होते हैं यानी हथौड़े से पीटकर इन्हें चादरों में बदला जा सकता है। ये तन्य होते हैं, यानी खींचने से ये टूटते नहीं हैं, बल्कि तार बन जाते हैं। सोना, चाँदी और तांबा बेहद तन्य होते हैं।

कठोरता: क्षारीय धातुओं और क्षारीय मृदा धातुओं से अलग संक्रमण धातु कठोर होते हैं। पारा एकमात्र अपवाद है जो सामान्य तापक्रम में तरल अवस्था में पाया जाता है। क्रिस्टल जालक में सह-संयोजक बंध होने की वजह से संक्रमण धातुओं में कठोरता का गुण आता है। निःसंदेह, धातु होने की वजह से संक्रमण धातुओं में धात्विक बल भी होता है। सामान्यतया d-उपकक्षाओं के भरे नहीं होने की वजह से सह-संयोजकता का गुण पर्याप्त होता है और साथ ही अन्तिम कक्षा में इलेक्ट्रॉन की मौजूदगी (वैलेंस s-इलेक्ट्रॉन) संक्रमण धातुओं के जालकों को धात्विक गुण भी प्रदान करता है।

कड़ापन, मजबूती, स्थायित्व और ताप व आग के प्रति प्रतिरोधक क्षमता होने की वजह से संक्रमण धातुएँ ऑटोमोबाइल उद्योगों की कुंजियाँ हैं।

मीमांसा बिन्दु: क्षारीय धातु मुलायम होते हैं फिर भी संक्रमण धातु की तुलना में इनका आकार बदलना कठिन क्यों है?

उत्तर: क्षारीय धातु के जालक केवल धात्विक बलों की ढाँचेदार संरचना द्वारा निर्मित होते हैं इसलिए ये संक्रमण धातुओं से कम भंगुर होते हैं।

अब अपनी मूल परिचर्चा पर लौटते हैं:

संक्रमण धातुओं का परमाण्विक आयतन और घनत्व: अपने पड़ोसी समूह के क्षारीय धातुओं और क्षारीय मृदा धातुओं की तुलना में संक्रमण धातुओं का परमाण्विक आयतन कम होता है। क्योंकि डी-ऑर्बिटल में आने वाला इलेक्ट्रॉन अन्तिम से पहले वाली कक्षा को भरता है, जो कि अधिक फैला हुआ होता है। जिसकि वजह से इलेक्ट्रॉनिक विकर्षण कम होता है। लेकिन ठीक उसी समय केंद्र में एक प्रोटोन भी तो बढ़ता है जो नाभिक का धन आवेश बढ़ा देता है और बाहरी कक्षा के इलेक्ट्रॉनों को आकर्षित कर पास लाता है। परिणामस्वरूप खुद से पहले स्थित क्षारीय धातुओं और

धीरिय मृदा धातुओं की तुलना में संक्रमण धातुओं का परमाण्विक आयतन कम होता है।

कम आयतन और अधिक द्रव्यमान होने की वजह से संक्रमण धातुओं का घनत्व 5.0 ग्राम/क्यूबिक सेंटीमीटर से ऊँचा होता है। यहाँ एक सारणी (सारणी 1.4) दी जा रही है जिसमें संक्रमण धातुओं के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, परमाण्विक आयतन और घनत्व का विवरण है।

आप इसमें परमाण्विक आयतन का तौर-तरीका देख सकते हैं। स्कैंडियम से कोबाल्ट तक आयतन घटता जाता है और फिर तांबा से जस्ता तक बढ़ता जाता है। ऐसा d-इलेक्ट्रॉनों के शिल्डिंग प्रभाव (या स्क्रीनिंग प्रभाव) के कारण होता है।

सारणी 1.4: प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों का आकार, आयतन और घनत्व

तत्व का नाम	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	परमाण्विक त्रिज्या (pm)	परमाण्विक आयतन (cc)	घनत्व (g/cc)
स्कैंडियम	3d ¹ 4s ²	164	15.02	2.99
टाइटेनियम	3d ² 4s ²	147	10.60	4.50
वैनेडियम	3d ³ 4s ²	135	8.35	5.96
क्रोमियम	3d ⁵ 4s ¹	129	7.23	7.20
मैंगनीज	3d ⁵ 4s ²	137	7.39	7.20
आयरन	3d ⁶ 4s ²	126	7.10	7.86
कोबाल्ट	3d ⁷ 4s ²	125	6.70	8.90
निकेल	3d ⁸ 4s ²	125	6.60	8.90
कॉपर	3d ¹⁰ 4s ¹	128	7.10	8.92
ज़िंक	3d ¹⁰ 4s ²	137	9.20	7.14

मीमांसा बिन्दु: क्या आप जानते हैं कि आवर्त-सारणी में किस तत्व का घनत्व सर्वाधिक है?

उत्तर: ऑस्मियम का, जिसका घनत्व लगभग 22.60 ग्राम/क्यूबिक सेंटीमीटर है।

परमाण्विक त्रिज्या: परमाण्विक त्रिज्या के सन्दर्भ में भी परमाण्विक आयतन का ही तौर-तरीका दिखता है इसलिए इसे समझने के लिए पिछले सारणी का ही उपयोग करें। ऐसा देखा गया है कि स्कैंडियम से क्रोमियम तक परमाण्विक त्रिज्या बहुत तेजी से कम होती है लेकिन मैंगनीज की परमाण्विक त्रिज्या अतिरिक्त स्थायी d-कक्षा

होने की वजह से अपवादस्वरूप काफी अधिक होती है। जबकि लोहा से निकेल तक परमाण्विक त्रिज्या लगभग समान होती है, और फिर तांबा से जस्ता तक परमाण्विक त्रिज्याएँ बढ़ती हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि अन्तः d- उपकक्षा में इलेक्ट्रॉनों के एक-एक कर बढ़ते जाने से केन्द्रक का आकर्षण बल बाह्यतम कक्षा के इलेक्ट्रॉनों के लिए कम होता जाता है।

संक्रमण धातुओं से मिश्र-धातुओं का निर्माण होता है। क्योंकि इन तत्वों की परमाण्विक त्रिज्याएँ बहुत आस-पास होती हैं जिसकी वजह से किसी एक तत्व के जालक में किसी दूसरे संक्रमण धातु को प्रविष्ट कराके इसे बेहतर बनाया जा सकता है। उदाहरण के लिए पीतल एक मिश्र धातु है जो मुख्यतः तांबा और जस्ता से मिलकर बनता है। इस्पात एक अन्य मिश्र धातु है जो मुख्यतः लोहा और क्रोमियम से मिलकर निर्मित होता है। दो या दो से अधिक तत्वों की मात्रा में फेर-बदल करके इन मिश्र धातुओं के गुणों को बदला जा सकता है। सभ्यता के विकास में धातुओं का खोज और फिर मिश्र-धातुओं का खोज इतना मत्वपूर्ण स्थान रखता है कि इनके नाम पर युग का नाम पड़ता है। उदाहरण के लिए पाषाण युग, लौह युग, ताम्र युग, कांस्य युग, आदि। तकनीकी विकास के क्रम में हम मजबूत और द्रव्यमान के उच्च अनुपात वाले मिश्र धातुओं को प्राप्त करने में सफल रहे हैं। इस तरह मिश्र धातुओं का स्वर्णिम इतिहास और भविष्य है। हमारे लिए तकनीकी ऊँचाइयाँ हासिल कर पाना इच्छित गुणों वाले नए मिश्र धातुओं के निर्माण पर निर्भर है। वही देश तेजी से विकास करेगा जिस देश का धातुकर्म बेहतर होगा। निश्चित तौर पर भारत में धातुकर्म पर अधिक कार्य करने की आवश्यकता है।

द्रवनांक और क्वथनांक: संक्रमण धातुओं का द्रवनांक और क्वथनांक अत्यधिक होता है। अधिकांश मामलों में संक्रमण धातुओं का द्रवनांक 900 °C से अधिक होता है, जो s-ब्लॉक तत्वों की तुलना में बहुत-बहुत ऊँचा है। उदाहरण के लिए क्षारीय धातु लिथियम का द्रवनांक केवल 108.5 °C और सीज़ियम का 28.5 °C होता है। प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों का द्रवनांक और क्वथनांक सारणी 1.5 में प्रदर्शित है।

यहाँ भी आप वही चलन देख सकते हैं कि स्कैंडियम से क्रोमियम तक द्रवनांक और क्वथनांक बढ़ता है फिर लोहा से निकेल तक स्थिर रहता है और अन्त में तांबा से जस्ता तक कम होता है। मैंगनीज का द्रवनांक अपवाद रूप से कम है क्योंकि उपकक्षाओं के अधिक स्थायी होने की वजह से यह आसपास के मैंगनीज परमाणुओं

के साथ सहसंयोजकता की अन्तःप्रक्रिया कम प्रकट करता है। जस्ता, कैडमियम और पारा संक्रमण धातुओं का हिस्सा नहीं हैं, लेकिन अपवाद रूप से उनका द्रवनांक बहुत कम होता है (क्रमशः 420 °C, 319 °C और -38.5 °C)। ऐसा इसलिए कि इन सभी में d-उपकक्षाएँ भरी हुई होती हैं जिसके परिणामस्वरूप उनमें सहसंयोजक बंध की अन्तःप्रक्रिया या तो बहुत कम होती है या होती ही नहीं है। जबकि सभी संक्रमण धातुओं के क्रिस्टल जालकों में सहसंयोजकता का गुण पर्याप्त डिग्री में पाया जाता है।

सारणी 1.5: प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों का द्रवनांक और क्वथनांक (आदर्श अवस्था में)

तत्व का नाम	बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	द्रवनांक (°C)	क्वथनांक (°C)
स्कैंडियम	3d ¹ 4s ²	1541	2831
टाइटैनीयम	3d ² 4s ²	1660	3287
वनेडियम	3d ³ 4s ²	1890	3380
क्रोमियम	3d ⁵ 4s ¹	1857	2670
मैंगनीज	3d ⁵ 4s ²	1244	1962
आयरन	3d ⁶ 4s ²	1535	2750
कोबाल्ट	3d ⁷ 4s ²	1495	2870
निकेल	3d ⁸ 4s ²	1455	2730
कॉपर	3d ¹⁰ 4s ¹	1083	2567
ज़िंक	3d ¹⁰ 4s ²	420	907

मीमांसा बिन्दु:

प्रश्न: मैंगनीज का द्रवनांक क्रोमियम और लोहा से कम क्यों होता है?

उत्तर: बाह्य उपकक्षा का विन्यास (3d⁵4s²) अपेक्षाकृत स्थायी होने की वजह से क्रिस्टल जालक में मैंगनीज के परमाणुओं में एक-दूसरे को अतिव्यापित कर लेने का गुण बहुत कम होता है। इसलिए इनका द्रवनांक उम्मीद से कम होता है।

आयनन ऊर्जा: जैसा कि आप जानते हैं, किसी पृथक गैसीय अवस्था में परमाणु में से सबसे कमजोरी से जुड़े हुए इलेक्ट्रॉन को अलग करने में खर्च होने वाली ऊर्जा को

आयनन ऊर्जा कहते हैं। इस तरह आयनन ऊर्जा से गैस के पृथक किए हुए परमाणु में से किसी इलेक्ट्रॉन को निकाल पाने की सहूलियत का अंदाजा मिलता है। आकार में अपेक्षाकृत छोटे का न्यूक्लियर व वैलेंस इलेक्ट्रॉन के बीच के उच्च आकर्षण होने के कारण संक्रमण तत्वों की आयनन ऊर्जा बहुत अधिक होती है। सारणी 1.6 में प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों की प्रथम, द्वितीय और तृतीय आयनन ऊर्जा प्रदर्शित है।

सारणी 1.6: प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों की प्रथम, द्वितीय, तृतीय आयनन ऊर्जा

तत्व का नाम	बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	प्रथम आयनन ऊर्जा (KJ/mol)	द्वितीय आयनन ऊर्जा (KJ/mol)	तृतीय आयनन ऊर्जा (KJ/mol)
स्कैंडियम	3d ¹ 4s ²	633	1235	2389
टाइटेनियम	3d ² 4s ²	659	1310	2653
वनेडियम	3d ³ 4s ²	651	1414	2830
क्रोमियम	3d ⁵ 4s ¹	653	1591	2987
मैंगनीज	3d ⁵ 4s ²	717	1509	3248
आयरन	3d ⁶ 4s ²	763	1562	2957
कोबाल्ट	3d ⁷ 4s ²	761	1648	3232
निकेल	3d ⁸ 4s ²	737	1753	3395
काँपर	3d ¹⁰ 4s ¹	746	1958	3555
ज़िंक	3d ¹⁰ 4s ²	906	1733	3833

एक आवर्त में बाएँ से दाहिनी ओर जाते हुए समान संक्रमण समूह के तत्वों की आयनन ऊर्जा में वृद्धि अपेक्षित होती है। ऐसा इसलिए होता है कि संक्रमण समूह में बाएँ से दाहिनी ओर जाते हुए तत्वों के आकार में कमी और उनके परमाणु आवेश में वृद्धि होती जाती है। लेकिन अन्तिम से पहले वाले d-उपकक्षा में इलेक्ट्रॉनों की अधिक संख्या की वजह से उत्पन्न हुआ परिरक्षण प्रभाव परमाण्विक आकर्षण पर काबू पा लेता है। यह विपरीत प्रभाव पहले चार तत्वों, जैसे Sc, Ti, V और Cr;

तथा Fe, Co, Ni और Cu की आयनन ऊर्जा में बहुत थोड़े-से परिवर्तन के लिए जिम्मेदार होता है। अतिरिक्त स्थायित्व के कारण मैंगनीज और जस्ता की आयनन ऊर्जा भी प्रत्याशित है। यही सदृश्यता प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों की द्वितीय और तृतीय आयनन ऊर्जा में भी दिखायी पड़ती है।

संक्रमण धातुओं की प्रतिक्रियाशीलता: संक्रमण धातुओं के परमाणु आकार में छोटे होते हैं और इनकी आयनन ऊर्जा अपेक्षाकृत अधिक होती है। साथ ही, इनकी उत्पादन (सब्लिमेशन) ऊर्जा अधिक और जलयोजन (हाइड्रेशन) ऊर्जा कम होती है। इसलिए संक्रमण धातुओं में प्रतिक्रिया करने की प्रवृत्ति कम होती है। इस कारण संक्रमण धातु अक्रिय अथवा नोबल होते हैं। सोना और प्लेटिनम अक्रिय गुण प्रदर्शित करने वाले संक्रमण धातु के अच्छे उदाहरण हैं।

संक्रमण धातु के परमाणुओं से इतर संक्रमण धातु के आयनों की जलयोजन (हाइड्रेशन) ऊर्जा उच्च होती है और इसलिए इनमें आयनिक बंध बनाने की प्रवृत्ति होती है। जलयोजन ऊर्जा अधिक होने के कारण, संक्रमण धातु के आयन, आयन-द्विध्रुव की अन्तः प्रक्रिया में भी भाग लेते हैं और आयन-जल के बीच उपसहसंयोजक बंध बनाने में भी। संक्रमण धातु कठोर अम्ल की तरह व्यवहार करते हैं और जल के अणु कठोर क्षार है, जिसकी वजह से इनके बीच मजबूत बंधन बनता है। साथ ही मजबूत अन्तःप्रक्रिया प्रदर्शित करते हैं। इन कारणों से संक्रमण धातुओं की हाइड्रेशन एन्थैल्पी अधिक होती है। इसलिए संक्रमण धातु चाहे शुद्ध रूप में हों या मिश्र धातु रूप में, वे पर्याप्त अक्रियता प्रदर्शित करते हैं। लेकिन संक्रमण धातुओं के आयनों में आयनिक, सह-संयोजक एवं उपसहसंयोजक बंध बनाने की प्रवृत्ति होती है।

परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था: जैसा कि आप जानते हैं, किसी यौगिक में तत्व की ऑक्सीकरण अवस्था, यौगिक के सबसे ज्यादा विद्युत ऋणात्मक तत्व द्वारा निकाले गए अपेक्षित इलेक्ट्रॉन के आधार पर सहसंयोजक अणु में एक तत्व की संयोजन क्षमता है। उदाहरण के लिए, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HCl) में क्लोरीन अधिक विद्युतऋणात्मक है और इसे अपना अष्टक (ऑक्टेट) पूरा करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की जरूरत है, जिसे अपनी ओर खींचने के बाद इस परमाणु क्षेत्र में महत्तम एक इलेक्ट्रॉन का आवेश बढ़ जाता है। इस प्रकार क्लोरीन के उदासीन परमाणु के

ऊपर -1 आवेश अभिलक्षित होता है। इसलिए इसकी ऑक्सीकरण अवस्था -1 होगी। अब क्योंकि क्लोरीन की ऑक्सीकरण अवस्था -1 है, और अणु को उदासीन रहने की जरूरत है, ताकि कुल आवेश शून्य रहे, अतः हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण अवस्था +1 हो जाएगी।

मान लेते हैं कि हाइड्रोजन क्लोराइड में हाइड्रोजन की ऑक्सीकरण अवस्था x है; क्लोरीन की ऑक्सीकरण अवस्था -1 है, हाइड्रोक्लोरिक एसिड (HCl) की उदासीनता की शर्त के लिए हाइड्रोजन और क्लोरीन की ऑक्सीकरण अवस्था का कुल योग शून्य होना चाहिए।

$$\text{यानी, } x + (-1) = 0;$$

$$\text{इस तरह } x = +1$$

अधिक जटिल उदाहरणों में ऑक्सीकरण अवस्था का मान निकालने के लिए कुछ नियम हैं। कृपया ये नियम इंटरमीडिएट में 'उपचयन और अपचयन' के अध्याय से पढ़ लें।

सभी तत्व स्थायित्व प्राप्त करना चाहते हैं और इसके लिए वे निकटतम अक्रिय गैस का विन्यास पाने की कोशिश करते हैं। इस अवस्था को प्राप्त करने के लिए तत्व आवेशित हो जाते हैं यानी वे धनात्मक या ऋणात्मक ऑक्सीकरण अवस्था में आ जाते हैं। चूंकि संक्रमण तत्वों के मामले में, दो संयोगी इलेक्ट्रॉनों ($4s^2$) को त्यागने के बाद भी ये किसी अक्रिय गैस का विन्यास नहीं प्राप्त कर पाते हैं। अतः ये सह-संयोजक बंध बनाना पसंद करते हैं। सह-संयोजक बंध में इलेक्ट्रान का पूरी तरह निष्कासन तो नहीं होता, लेकिन अधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्व जब अपनी तरफ ज्यादा इलेक्ट्रॉन खींचते हैं तो उनपर ऋण आवेश उपस्थित हो जाता है। अपना अष्टक पूरा करने के लिए विद्युत् ऋणात्मक तत्व को जितने इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता होती है, विद्युत् ऋणात्मक तत्व उतने इलेक्ट्रॉन अपनी ओर खींचने का प्रयास करता है। इस प्रक्रिया में जितने अधिक इलेक्ट्रॉन विद्युत् ऋणात्मक तत्व खींचता है, उस पर उतना ज्यादा ऋण आवेश आ जाता है। यौगिक की उदासीनता बनाये रखने के लिए विद्युत् धनात्मक तत्वों पर धन आवेश आ जाता है। उदाहरण के लिए मैंगनीज अपने दो संयोगी इलेक्ट्रॉनों को त्यागने के बाद भी बचे हुए 24 इलेक्ट्रॉनों से किसी भी

अक्रिय गैस का विन्यास नहीं प्राप्त कर पाता। अक्रिय गैस का विन्यास प्राप्त करने के लिए इसे अपने और पाँच इलेक्ट्रॉन त्यागने होंगे। सामान्य या आयनित अवस्था में मैंगनीज को हरेक इलेक्ट्रॉन त्यागने में कुछ ऊर्जा की जरूरत होती है। इतने इलेक्ट्रॉन त्याग कर आयनिक बंधन बनाना कठिन है। अतः विद्युत् ऋणात्मक तत्वों के साथ ये सहसंयोजक बंध बनाते हैं। इस तरह मैंगनीज की सम्भावित ऑक्सीकरण अवस्था +2 से +7 तक होती है (+2, +3, +4, +5, +6, +7)। मैंगनीज की ही तरह सभी संक्रमण धातुएँ परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करती हैं जिसे सारणी 1.7 में वर्णित किया गया है।

सारणी 1.7: डी-ब्लॉक तत्वों की पहली श्रृंखला में परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था की सूची

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+1	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+2	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+3	
		+5	+5	+5	+5	+5			
			+6	+6	+6				
				+7					

स्कैंडियम सभी तीन इलेक्ट्रॉनों को त्याग कर अक्रिय गैस का विन्यास पा लेता है इसलिए इसकी एकमात्र ऑक्सीकरण अवस्था +3 होती है, जबकि टाइटेनियम की ऑक्सीकरण अवस्था +2, +3 या +4 हो सकती है। यह प्रवृत्ति इसी तरह मैंगनीज तक आगे बढ़ती है, जिसकी d-उपकक्षा में 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं और इसीलिए इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +2 से +7 तक परिवर्तनशील होती है। लौह (आयरन) में 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, इसलिए इसकी ऑक्सीकरण अवस्था +2 से +6 तक परिवर्तित हो सकती है। ऐसा इसलिए कि ऑक्सीकरण अवस्था केवल केन्द्रीय धातु पर हो सकने वाले अधिकतम आवेश पर ही निर्भर नहीं होती है, बल्कि यह धातु की बंध बना सकने की क्षमता की भी प्रतिनिधि होती है। एक छोटे आकार का धातु आयन होने की वजह से आयरन अपने चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों द्वारा

सहसंयोजी बंध बना सकता है और इस तरह +2 ऑक्सीकरण अवस्था (दो इलेक्ट्रॉनों को त्यागने की वजह से) के साथ ही यह +3 से +6 तक की ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित कर सकता है। परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था की यही प्रवृत्ति Co से Zn तक चलती है। अपवाद प्रदर्शित करते हुए तांबा, d-उपकक्षा के अतिरिक्त स्थायित्व के कारण, +2 और +3 के साथ ही +1 ऑक्सीकरण अवस्था भी प्रदर्शित करता है। इसका यह अर्थ नहीं है कि +8 ऑक्सीकरण अवस्था सम्भव नहीं है। केन्द्रीय धातु के आयन के आकार में वृद्धि के साथ +8 ऑक्सीकरण अवस्था भी सम्भव है, जैसा कि RuO₄ और OsO₄ में होता है।

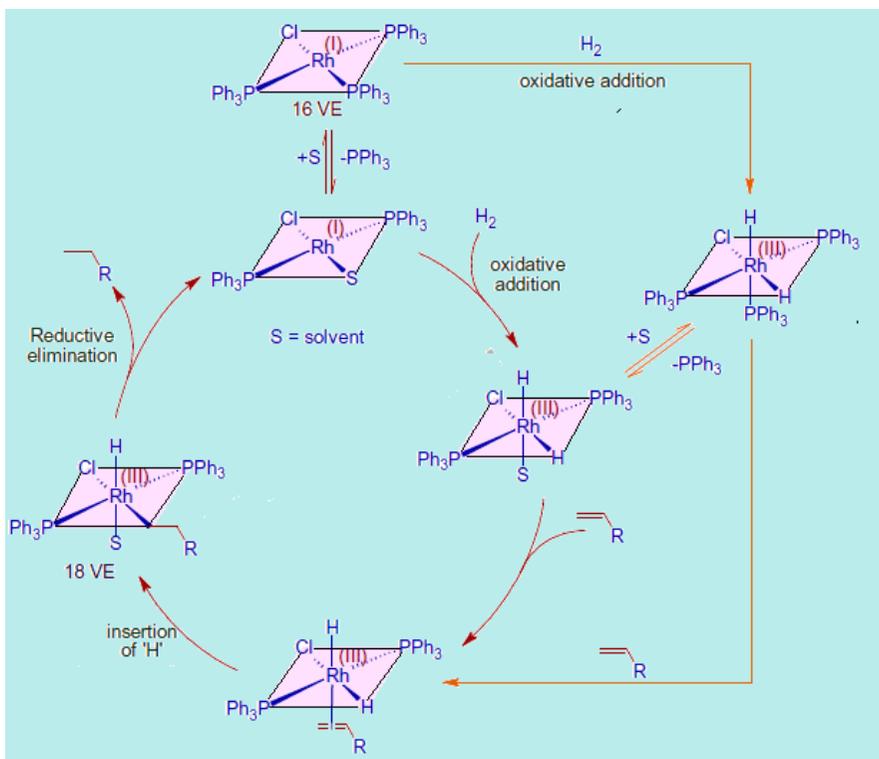
उत्प्रेरणा का गुण: उत्प्रेरक वे यौगिक होते हैं जो रासायनिक रूप से खुद परिवर्तित हुए बिना किसी रासायनिक प्रतिक्रिया की गति बढ़ा देते हैं। सामान्यतया किसी रासायनिक प्रतिक्रिया में उत्प्रेरक एक अस्थायी मध्यस्थ की तरह भागीदार होते हैं, जो आसानी से विघटित होकर उत्पाद की रचना करने के साथ ही खुद को भी पुनर्रचित कर लेते हैं। इस प्रक्रिया में रासायनिक प्रतिक्रिया एक नया रास्ता अपनाती है जिसमें संक्रिया में अपेक्षाकृत कम बाधा आती है जिससे प्रतिक्रिया की दर बढ़ जाती है। उत्प्रेरक की उपस्थिति में एक सामान्य रासायनिक प्रतिक्रिया यहाँ दर्शायी गयी है:



यहाँ M और L दो अभिकारक हैं जो उत्प्रेरक C के साथ अन्तःप्रक्रिया में हैं जिससे मध्य स्तर पर M.L.C की रचना होती है जो अन्त में उत्पाद P और उत्प्रेरक C में परिवर्तित हो जाता है। इस पूरी प्रक्रिया में उत्प्रेरक C की सान्द्रता में कोई बदलाव नहीं होता है। संक्रमण धातु और उनके यौगिकों की परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था अस्थायी मध्य- स्तर के निर्माण में सहायक होती है। पृष्ठीय क्षेत्रफल बहुत अधिक होने की वजह से संक्रमण धातु बेहतर अधिशोषक होते हैं, जहाँ अभिकारक अधिशोषित होकर अगली प्रतिक्रिया के लिए पास-पास इकट्ठे हो जाते हैं। उदाहरण के लिए ऐल्कीन के हाइड्रोजनीकरण के लिए निकेल एक उत्प्रेरक है। ज्यादातर ऐल्कीन और हाइड्रोजन दोनों ही गैस होते हैं, जिससे इनकी आपसी टकराहट मुश्किल हो जाती है। दोनों अभिकारकों के बीच आपसी टकराहट की दर बढ़ाने के

लिए इनमें से दोनों या कोई एक निकेल (बहुत बड़े पृष्ठीय क्षेत्रफल के कारण) के तल पर अधिशोषित हो जाता है जिससे अन्ततः प्रतिक्रिया की दर बढ़ जाती है।

इसी प्रकार Rh के परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था और $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ के बहुत बड़े पृष्ठीय क्षेत्रफल की वजह से विलकिंसंस उत्प्रेरक (RhClL_3 , जहाँ PPh_3 को L लिखा गया है) के उपयोग से भी ऐल्कीन का हाइड्रोजनीकरण किया जाता है। पहले चरण में H_2 का ऑक्सीडेटिव जोड़ (Rh की सह-संयोजकता और ऑक्सीकरण अवस्था 2 अंक अधिक हो जाती है) होता है। दूसरे चरण में ऐल्कीन का Rh से संयोजन होता है जिससे ऐल्कीन और हाइड्रोजन दोनों निकट आ जाते हैं। तीसरे चरण में ऐल्कीन में हाइड्रोजन प्रविष्ट हो जाता है और उसके बाद Rh का रिडक्टिव निष्कासन (Rh की सह-संयोजकता और ऑक्सीकरण अवस्था 2 अंक अधिक हो जाती है) होता है। इससे उत्पाद का निर्माण होता है और विलकिंसंस उत्प्रेरक पुनर्रचित हो जाता है (चित्र 1.1)।



चित्र 1.1: उत्प्रेरक चक्र (विलकिंसंस उत्प्रेरक)

आपने कारों में लगने वाले कैटलिटिक कन्वर्टर (उत्प्रेरक परिवर्तक) के बारे में सुना होगा। ईंधन के जलने से जहरीली गैसों निर्मित होती हैं। कैटलिटिक कन्वर्टर इन जहरीली गैसों को बाहर निकलने से पहले कम जहरीली गैसों में बदल देता है। इस प्रक्रिया में उपचयन और अपचयन दोनों संक्रियाओं का समावेश होता है। इसमें उपचयन उत्प्रेरक के तौर पर पैलेडियम का और अपचयन उत्प्रेरक के तौर पर रोडियम का उपयोग किया जाता है, जबकि प्लैटिनम का उपयोग उपचयन और अपचयन दोनों प्रकार के उत्प्रेरक के रूप में होता है।

मानक इलेक्ट्रोड क्षमता और अपचायक गुण: यहाँ एक सारणी दी गयी है जिसमें प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों की मानक अपचायक क्षमता शामिल है।

सारणी 1.8: मानक इलेक्ट्रोड क्षमता (M^{2+}/M)

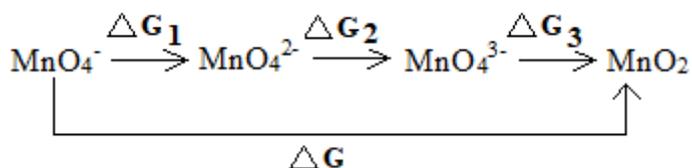
तत्व	मानक इलेक्ट्रोड क्षमता (E°)	तत्व	मानक इलेक्ट्रोड क्षमता (E°)	तत्व	मानक इलेक्ट्रोड क्षमता (E°)
टाइटेनियम	-1.63	मैंगनीज	-1.18	निकेल	-0.25
वनेडियम	-1.18	आयरन	-0.44	कॉपर	+0.34
क्रोमियम	-0.90	कोबाल्ट	-0.28	जिंक	-0.76

सारणी से पता चलता है कि कॉपर (इलेक्ट्रोड क्षमता=+0.34V V) को छोड़कर प्रथम संक्रमण समूह के तत्वों की अपचायक क्षमता मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड क्षमता (जिसे शून्य माना गया है) से बहुत कम है। इसी वजह से इन संक्रमण धातुओं में से अधिकांश आसानी से ऑक्सीकृत हो जाते हैं। जब वे अम्ल से प्रतिक्रिया करते हैं तो आयोनाइज होकर (लवण बनाते हैं) हाइड्रोजन गैस निःसृत करते हैं। हालाँकि असल व्यवहार में यह प्रतिक्रिया बहुत ही धीमी होती है और कभी-कभी धातु के ऑक्साइड का प्रतिरक्षा स्तर धातु में ऑक्सीकरण की प्रक्रिया को आगे बढ़ने से रोक देता है। उदाहरण के लिए क्रोमियम की अपचायक क्षमता -0.74 V है, लेकिन

अक्रिय Cr_2O_3 के प्रतिरक्षा स्तर के रूप में मौजूद होने से अम्ल के विरुद्ध यह लगभग अक्रिय होता है।

कम अपचायक क्षमता होने के कारण सभी संक्रमण धातु आसानी से इलेक्ट्रॉन मुक्त करते हैं और अन्य अणुओं को अपचयित करते हैं। यानि संक्रमण धातु अपचायक होते हैं। हालाँकि क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं की तुलना में वे बेहतर अपचायक नहीं होते हैं। तांबे (कॉपर) का अपचयन हाइड्रोजन से उच्च होता है इसलिए तांबा आसानी से ऑक्सीकृत नहीं होता है और यह अम्ल के विरुद्ध अक्रिय होता है।

लैटिमर आरेख: संक्रमण समूह के तत्व की ऑक्सीकरण अवस्था परिवर्तनशील होती है। इस वजह से एक ऑक्सीकरण अवस्था से दूसरी में परिवर्तित होने के क्रम में इन सभी तत्वों की अपचयन क्षमता भिन्न होती है। उदाहरण के लिए, मैंगनीज की ऑक्सीकरण अवस्था +2 से +7 के बीच होती है। इसलिए Mn^{+7} से Mn^{+2} में परिवर्तन Mn^{+7} से Mn^{+4} के परिवर्तन से भिन्न होगा। अपचयन क्षमता एक महत्वपूर्ण औजार है जो किसी भी रेडॉक्स प्रतिक्रिया की प्रक्रिया में निर्णयात्मक कारक होता है। इसलिए हमें ऐसे लगभग सभी परिवर्तनों के लिए अपचयन क्षमता की जरूरत है। किसी तत्व का लैटिमर आरेख दरअसल उस तत्व की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में अपचयन क्षमता का सारांश होता है। आइए, पहले अम्लीय माध्यम में मैंगनीज का लैटिमर आरेख देखते हैं और इससे प्राप्त निष्कर्षों की चर्चा करते हैं:



चित्र 1.2: विभिन्न प्रतिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा का बदलाव

जैसा कि आप जानते हैं मुक्त ऊर्जा, अवस्था का फलन होती है और यह अपनाए गए पथ पर निर्भर नहीं होती। इसलिए, MnO_4^- का MnO_2 (ΔG_a) में परिवर्तित होने में प्राप्त हुई मुक्त ऊर्जा असल में MnO_4^- से MnO_4^{2-} (ΔG_1) में, MnO_4^{2-} से

$\text{MnO}_4^{3-}(\Delta G_2)$ में और MnO_4^{3-} से $\text{MnO}_2 (\Delta G_3)$ में हुए परिवर्तनों के कुल योग के बराबर होती है।

$$\text{इसतरह, } \Delta G_a = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\text{आप यह भी जानते हैं कि } \Delta G = -nFE$$

जहाँ n अपचयन प्रक्रिया में भाग लेने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या है, E अपचयन क्षमता है जो एक नियतांक होता है और इसे फैराडे कहते हैं, यह 96500 C के बराबर होता है। इसतरह लैटिमेर आरेख में प्रदर्शित n_1, n_2 और n_3 यदि इलेक्ट्रॉनों की संख्या हैं और E_1, E_2 व E_3 क्रमशः पहले, दूसरे और तीसरे चरण में प्रयुक्त अपचयन क्षमता है और यदि अम्लीय माध्यम में MnO_4^- से MnO_2 के सीधे परिवर्तन के दौरान n_a व E_a क्रमशः इलेक्ट्रॉनों की संख्या व अपचयन क्षमता हो, तो

$$-n_aFE_a = (-n_1FE_1) + (-n_2FE_2) + (-n_3FE_3)$$

$$\text{So, } E_a = (n_1E_1 + n_2E_2 + n_3E_3) / n_a$$

$$\text{Or, } E_a = \sum n_i E_i / n$$

जहाँ n_i और E_i | चरण में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या व अपचयन क्षमता है और n परिवर्तन विशेष में प्रयुक्त इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या है जिसके लिए हम अपचयन क्षमता का आकलन करना चाहते हैं।

ध्यान देने योग्य बिन्दु : Mn^{+7} अम्लीय माध्यम में Mn^{2+} में परिवर्तित होना क्यों पसन्द करता है?

इस प्रश्न को हल करने का कार्य आपको खुद करना है। मैं एक संकेत भर देता हूँ कि वे परिवर्तन अधिक पसंदीदा होते हैं जिसकी अपचयन क्षमता सबसे अधिक होती है।

संक्रमण धातुओं और उनके यौगिकों के रंग: क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं के विपरीत संक्रमण धातुओं के अधिकांश यौगिक रंगीन होते हैं। आइए, पहले किसी यौगिक के रंगीन होने के विज्ञान की चर्चा कर लेते हैं। तो संक्रमण धातुओं और उनके जटिल यौगिकों के रंगीन होने के कारणों की चर्चा से पहले किसी भी यौगिक के रंगीन होने के कारणों की बात करते हैं। प्रकाश विद्युतचुम्बकीय विकिरणों से निर्मित होता है, जिसका स्पेक्ट्रम मुख्यतः सात पट्टियों में विभाजित होता है। जो कि गामा विकिरण, एक्स-रे विकिरण, पराबैगनी विकिरण, दृष्ट विकिरण, अवरक्त विकिरण, सूक्ष्मतरंग विकिरण और रेडियोतरंग विकिरण हैं। इन सात पट्टियों में से हमारी आँखें केवल दृष्ट भाग को ही देख पाती हैं (तरंगदैर्घ्य: 380 nm to 760 nm)। दृष्ट भाग के सभी तरंगदैर्घ्यों के कुल योग का परिणाम सफेद रंग होता है। अर्थात् सफेद रंग उन सभी विकिरणों जिनका तरंगदैर्घ्य 380 nm से 760 nm तक होता है का कुल योग होता है। इस भाग में एक भी तरंगदैर्घ्य की अनुपस्थिति से कुल परिणाम सफेद न होकर कोई और ही रंग होता है। किसी पदार्थ या किसी यौगिक पर प्रकाश गिरता है, तो यह प्रकाश या तो अवशोषित कर लिया जाता है या बाहर प्रक्षेपित कर दिया जाता है। जब किसी यौगिक द्वारा दृष्ट भाग की किरण अवशोषित की जाती है तब इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण होता है। यह अवशोषित प्रकाश इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित कर सामान्य ऊर्जा स्तर से उत्तेजित ऊर्जा स्तर पर पहुँचा देता है। चूँकि सभी ऊर्जा स्तर मात्रा निर्धारित होते हैं, इसलिए एक निर्धारित मात्रा के तरंगदैर्घ्य की ऊर्जा अवशोषित होती है और प्रकाश के अन्य सभी तरंगदैर्घ्य बाहर उत्सर्जित हो जाते हैं।

एक यौगिक रंगीन केवल तभी दिखेगा, जब प्रकाश अवशोषित करने के बाद इसके द्वारा उत्सर्जित ऊर्जा दृष्ट सीमा में हो। क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं के अधिकांश यौगिकों में उनके सामान्य (ns) और उत्तेजित अवस्था (np) में अन्तर बहुत ज्यादा होता है और ये पराबैगनी क्षेत्र की निर्धारित तरंगदैर्घ्य की ऊर्जा अवशोषित कर सकते हैं जिसका दृष्ट भाग पर अन्ततः कोई प्रभाव नहीं पड़ता, इसीलिए क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं के अधिकांश यौगिक सफेद दिखते हैं।

इसके विपरीत, d- और f-ब्लॉक तत्वों में अवशोषित होने वाली ऊर्जा दृष्ट क्षेत्र के भीतर की होती है जिसकी वजह से प्रक्षेपित प्रकाश में से दृष्ट क्षेत्र का एक या अधिक तरंगदैर्घ्य अनुपस्थित हो जाता है। दृष्ट क्षेत्र में होने वाले इस अवशोषण का कारण d-d संक्रमण और आवेश का स्थानांतरण है, जिसे हम आगे पढ़ेंगे।

ध्यान देने योग्य बिन्दु : खून का रंग लाल क्यों होता है?

यह आपके खून में पाए जाने वाले हीमोग्लोबीन की वजह से होता है। हीमोग्लोबीन में हीम होता है। यह जब खुद से ऑक्सीजन को जोड़ लेता है, तब ऑक्सीहीमोग्लोबीन बन जाता है। ऑक्सीहीमोग्लोबीन हरा व नीला प्रकाश अवशोषित कर लाल प्रकाश को उत्सर्जित करता है इसीलिए खून लाल रंग का दिखता है। लेकिन ध्यान रहे, डीऑक्सीहीमोग्लोबीन का रंग लाल कतई नहीं होता है। यह बैंगनी-नीले रंग का होता है।

1.13 चुम्बकीय गुण: अन्य धातुओं के विपरीत, संक्रमण धातु चुम्बकीय क्षेत्र निर्मित करते हैं और इनके कुछ यौगिक स्थायी चुम्बक की तरह व्यवहार करते हैं। पहले चुम्बकीय क्षेत्र के स्रोत के बारे में जान लेते हैं फिर इसका सम्बन्ध संक्रमण धातुओं से जोड़ेंगे। आवेशित कण गतिशील होकर जब एक कुण्डली बना लेते हैं, तो चुम्बकीय क्षेत्र का निर्माण होता है। चुम्बकीय क्षेत्र एक सदिश राशि है जिसकी दिशा 'दाहिने हाथ का अँगूठा नियम' से तय होती है। अर्थात्, यदि विद्युत-प्रवाह की दिशा आपके दाहिने हाथ के अँगूठे की दिशा में हो, जैसा कि नीचे के चित्र में दर्शाया गया है, तो आपकी अन्य अँगुलियों के घुमाव की दिशा ही चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा होगी।



इलेक्ट्रॉनों की गतिशीलता से विद्युत उत्पन्न होता है। किसी परमाणु में चुम्बकीय क्षेत्र का निर्माण इलेक्ट्रॉनों के चक्रीय घुमाव के कारण या इसके कोणीय संवेग के कारण या इन दोनों के मेल के कारण होता है। अपने ही अक्ष के चारों ओर चक्रीय गति से घूमता हुआ इलेक्ट्रॉन एक वृताकार कुण्डली की रचना करता है जिसका व्यास अतिसूक्ष्म होता है। और सभी इलेक्ट्रॉनों द्वारा निर्मित चुम्बकीय क्षेत्रों का परिमाण बराबर होता है। सभी इलेक्ट्रॉनों का आवेश और गति एक समान होती है। लेकिन, विपरीत दिशा में गतिशील इलेक्ट्रॉनों द्वारा निर्मित चुम्बकीय क्षेत्र एक-दूसरे को

निरस्त कर देते हैं। इस तरह केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉन ही चुम्बकीय क्षेत्र निर्मित कर पाते हैं। अधिकतर संक्रमण धातुओं के पास अयुग्मित d-इलेक्ट्रॉन होते हैं जो चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न करते हैं।

हमारी पृथ्वी के चुम्बकीय क्षेत्र के बारे में ऐसा माना जाता है कि यह पृथ्वी के केन्द्र में बहने वाले धात्विक आयनों की वजह से उत्पन्न हुआ है। इस क्षेत्र को हम भूचुम्बकीय क्षेत्र कहते हैं, जो सौर्य हवाओं से अन्तःप्रक्रिया कर सूर्य की ओर से आने वाले आवेशित कणों से हमारी सुरक्षा करता है।

अध्याय 2: उपसहसंयोजक यौगिकों का परिचय

पिछले अध्याय में हम लोगों ने संक्रमण धातुओं और उनके यौगिकों की परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्था, रेडॉक्स व्यवहार, उत्प्रेरक गुणधर्म आदि के बारे में जाना। आपको यह जानकर आश्चर्य होगा कि किसी संक्रमण धातु का रंग या चुंबकत्व उस विशेष धातु या उसकी ऑक्सीकरण अवस्था पर नहीं, बल्कि इस बात पर आधारित होता है कि वह किस तरह का यौगिक या कॉम्प्लेक्स निर्मित करता है। सहसंयोजक यौगिक संक्रमण धातुओं द्वारा बनते हैं। इस अध्याय में संक्रमण धातुओं द्वारा निर्मित उपसहसंयोजक यौगिकों के बारे में जानेंगे।

उपसहसंयोजक यौगिक किसे कहते हैं?

जब दो लवण पानी में घोले जाते हैं तब वह अपने घटकों में टूट जाते हैं। कई मामलों में ऐसे मिश्रण को फिर से क्रिस्टल बनाने पर वह एक नए क्रिस्टलीय यौगिक का निर्माण करते हैं जिन्हें पुनः पानी में घोलने पर वे मूल घटकों के आयन प्रदान करते हैं। ऐसे यौगिकों को दोहरा लवण या डबल सॉल्ट कहा जाता है। उदाहरण के लिए जब पोटैशियम सल्फेट और अल्युमिनियम सल्फेट को पानी में घोला जाता है तो वे K^+ , Al^{3+} और SO_4^{2-} में टूटते हैं। गर्म कर मिश्रण के आयतन को कम करने और फिर धीरे-धीरे ठंडा करने पर एक नया क्रिस्टलीय यौगिक निर्मित होता है जिस का रासायनिक फार्मूला $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ होता है और यह पोटैश एलम कहा जाता है। इस यौगिक को फिर से पानी में घोलने पर यह अपने मूल घटकों K^+ , Al^{3+} and SO_4^{2-} में टूट जाता है। ऐसे यौगिकों या क्रिस्टलों को दोहरा लवण या डबल सॉल्ट कहा जाता है। दूसरे शब्दों में, दोहरे लवण या डबल सॉल्ट दो या दो से अधिक सामान्य लवणों से बने होते हैं जिनकी क्रिस्टलीय संरचना भिन्न होती है।

इनके विपरीत यदि दो या दो से अधिक अलग तरह के लवणों को मिश्रित करने पर निर्मित होने वाला नया यौगिक स्वतंत्र रूप से और घुलनशील रूप में भी अपने गुण बरकरार रखें और अपने मूल घटकों के आयनों में विघटित नहीं हो सके, तो उन्हें उपसहसंयोजक यौगिक कहते हैं। उदाहरण के लिए अमोनिया और हाइड्रोजन परॉक्साइड की उपस्थिति में $0^\circ C$ तापमान पर जब कोबाल्ट(II) क्लोराइड और अमोनियम क्लोराइड मिलकर नारंगी रंग का $Co(NH_3)_6Cl_3$

निर्मित करते हैं, जो पानी में घोलने पर $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ और Cl^- आयन देते हैं। जबकि इस प्रक्रिया में उपयोग में आए लवणों को Co^{3+} , NH_4^+ and Cl^- में विघटित होना चाहिए, लेकिन ऐसा होता नहीं है। इस तरह निर्मित यौगिक $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ दोहरा लवण नहीं है, बल्कि एक नए तरह का यौगिक है। जो ठोस और घुलनशील दोनों अवस्था में अपने गुण कायम रखता है। ऐसे ही यौगिक उपसहसंयोजक यौगिक कहे जाते हैं। यह यौगिक पहली बार सन् 1798 में निर्मित हुआ था। उस समय यह समझना बहुत कठिन था कि CoCl_3 और अमोनिया जैसे दो स्थिर अणु संयुक्त होकर एक नया स्थिर अणु क्यों बना पाते हैं। बाद में ऐसे कई यौगिक निर्मित किए गए जैसे $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3$ और $\text{CoCl}_3.3\text{NH}_3$ आदि, जिन्होंने भी ऐसे यौगिकों के निर्माण के प्रति जिज्ञासा बढ़ायी।

शुरुआती निर्माण के समय उपसहसंयोजक यौगिकों के रासायनिक घटकों को उस समय प्रचलित नियमों के माध्यम से स्थापित किया गया लेकिन उनके रासायनिक गुण और संरचनात्मक फार्मूला स्थापित करना मुश्किल रहा। अल्फ्रेड वेर्नर पहले व्यक्ति थे जिन्होंने कई प्रयोगों के आधार पर उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए संरचनात्मक सिद्धांत स्थापित किया। उनके अनुसार:

1. किसी उपसहसंयोजक यौगिक का केंद्रीय धातु दो प्रकार की संयोजकता प्रदर्शित करता है जिन्हें प्राथमिक संयोजकता और द्वितीयक संयोजकता कहते हैं।
2. प्राथमिक संयोजकता आयनीकृत हो सकती है और पानी में घुलने पर आयानित हो जाती है। किसी धातु विशेष के लिए प्राथमिक संयोजकता नियत नहीं होती है।
3. द्वितीयक संयोजकता उदासीन अणु या ऋणायन के द्वारा संतुलित रहता है और इनकी संख्या नियत होती है तथा ये आयानीकृत नहीं होते हैं।
4. उपसहसंयोजक यौगिकों की संरचना के लिए द्वितीयक संयोजकता से जुड़े आयन अथवा समूह जिम्मेदार होते हैं।

इस प्रकार अल्फ्रेड वेर्नर के अनुसार उपसहसंयोजक यौगिक $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ में कोबाल्ट की दो तरह की संयोजकता होती है प्राथमिक और द्वितीयक। इस उदाहरण में कोबाल्ट की प्राथमिक संयोजकता तीन है जो कि विपरीत आयन Cl^- के द्वारा संतुलित होता है। जैसा कि हम जानते हैं कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था

परिवर्तनशील होती है अतः प्राथमिक संयोजकता भी विभिन्न यौगिकों में भिन्न-भिन्न हो सकती है। कोबाल्ट की द्वितीयक संयोजकता 6 होती है इसकी संख्या निश्चित है और इस उदाहरण में यह अमोनिया के छह अणुओं से संतुलित होता है। द्वितीयक संयोजकता ही अणु की संरचना के लिए जिम्मेदार होता है अर्थात् यहाँ अमोनिया के 6 अणुओं के साथ मिलकर कोबाल्ट एक अष्टभुज संरचना निर्मित करता है।

कुछ यौगिक ऐसे भी होते हैं जिनमें एक ही ऋणायन से प्राथमिक और द्वितीयक दोनों ही वैलेंसियाँ संतुलित होती हैं। जैसे $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ और $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ में कुछ क्लोराइड आयन प्राथमिक और द्वितीयक दोनों संयोजकता को संतुष्ट करने में काम आते हैं, जिससे द्वितीयक संयोजकता एक नियत संख्या बन जाती है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ में पाँच द्वितीयक संयोजकता अमोनिया के पाँच अणुओं द्वारा संतुलित होते हैं और एक द्वितीयक संयोजकता Cl^- परमाणु से संतुष्ट होता है। यह Cl^- प्राथमिक संयोजकता को भी संतुलित करता है लेकिन पानी में घोले जाने पर यह अलग नहीं होता और इस उपसहसंयोजक यौगिक में यह संरचनात्मक भूमिका निभाता है।

लेकिन अब भी सवाल बच जाता है कि दो स्थायी अणु एक साथ मिलकर तुलनात्मक रूप से बड़ा उपसहसंयोजक यौगिक क्यों बनाते हैं? इसका जवाब इस पर्यवेक्षण से मिलता है कि दोनों अणु या आयन जो धातु के द्वितीयक संयोजकता को पूरा करते हैं, वे धातु को एक जोड़ा इलेक्ट्रॉन प्रदान करते हैं। इस तरह इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या, जैसा कि धातु के आयन पर दिखता है, की वजह से यह धातु अपने नजदीकी अक्रिय गैस का विन्यास पा जाता है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अणु में

Co^{3+} में इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या = कोबाल्ट की परमाणु संख्या - 3 = 27 - 3 = 24.

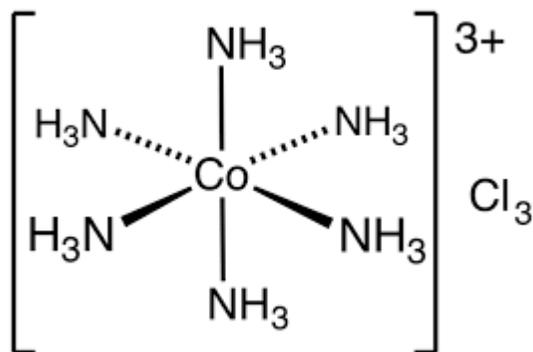
अमोनिया का हर अणु कोबाल्ट को एक जोड़ा इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है।

इस तरह लिगेंड द्वारा प्रदान किए गए इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या = $6 \times 2 = 12$.

कोबाल्ट की प्रभावी परमाणु संख्या = 24 + 12 = 36.

अब 36 क्रिप्टॉन की परमाणु संख्या है, जो कि एक अक्रिय गैस है। धातु के द्वितीयक संयोजकता को संतुष्ट करने वाले अणु या आयन को लिगेंड (संलग्नक) कहा जाता है।

इस तरह हर लिगेंड इलेक्ट्रॉन का एक जोड़ा प्रदान करता है। इस प्रकार $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ का जटिल आयन केंद्रीय धातु कोबाल्ट और अमोनिया के बीच उपसहसंयोजक बंध के द्वारा निर्मित होता है।



चित्र 2.1: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ का चित्र जिसमें NH_3 द्वारा द्वितीयक संयोजकता और Cl^- द्वारा प्राथमिक संयोजकता प्रदर्शित हो रहा है। यहाँ NH_3 जो द्वितीयक संयोजकता को संतुष्ट कर रहा है, लिगेंड है।

उपसहसंयोजक यौगिकों को बेहतर ढंग से समझने के लिए आइए पहले इसके आधारभूत पदों को समझते हैं:

1. उपसहसंयोजक जटिल यौगिक: दो या दो से अधिक विभिन्न स्थाई रासायनिक अणु, जो ठोस और घुलनशील अवस्था में भी अपनी विशेषता बनाए रखते हैं, संयोजित होकर उपसहसंयोजक जटिल यौगिक का निर्माण करते हैं।
2. जटिल आयन: जटिल आयन विद्युतीय आवेशित रासायनिक प्रजाति होता है, जो केंद्रीय धातु और आयनिक या उदासीन परमाणुओं, जो इसे घेरे रहते हैं, के संयोजन के बाद कुल आवेश से उत्पन्न होता है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ एक जटिल आयन है, जो Co^{3+} , 5 अमोनिया और Cl^- के संयोजन से निर्मित होता है। जटिल आयन धनायन या ऋणायन हो सकता है।
3. केंद्रीय धातु परमाणु या केंद्रीय धातु आयन: कोई अणु या आयन जिससे दो या दो से अधिक उदासीन अथवा आयनिक अणु संयोजित हो, उसे केंद्रीय धातु परमाणु या केंद्रीय धातु आयन कहते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ में Co^{3+}

केंद्रीय धातु आयन है जिससे छः उदासीन अणु संयोजित हैं। जबकि $\text{Ni}(\text{CO})_4$ के उदाहरण में निकल केंद्रीय धातु है और 4 उदासीन CO अणु से संयोजित हैं।

4. लिगेंड अथवा संलग्नक: उदासीन अणु या आयन जो केंद्रीय धातु परमाणु या आयन से उपसहसंयोजक बंध द्वारा बंधे होते हैं, लिगेंड कहलाते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में अमोनिया लिगेंड है; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ में NH_3 और Cl^- दोनों ही लिगेंड हैं; और $\text{Ni}(\text{CO})_4$ में कार्बन मोनोऑक्साइड लिगेंड की तरह व्यवहार करता है। कोई लिगेंड धनायनिक या ऋणायनिक या उदासीन हो सकता है। लिगेंड का कोई परमाणु यदि इलेक्ट्रॉनों का एक जोड़ा प्रदान करता है, तो उसे सहसम्बन्धक अथवा प्रदाता परमाणु कहते हैं।
5. उपसहसंयोजकता संख्या: केंद्रीय धातु परमाणु या आयन से जुड़े हुए संलग्नों (लिगेण्ड्स) की कुल संख्या केंद्रीय धातु परमाणु की उपसहसंयोजकता संख्या कहलाती है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में कोबाल्ट की उपसहसंयोजकता संख्या 6 है। $\text{Ni}(\text{CO})_4$ में निकेल की उपसहसंयोजकता संख्या 4 है। दूसरे शब्दों में उपसहसंयोजकता संख्या केंद्रीय धातु परमाणु या आयन के द्वितीयक संयोजकता के बराबर होती है।
6. उपसहसंयोजक गोला: केंद्रीय धातु आयन और लिगेण्ड्स के संबंध को उपसहसंयोजक गोला या उपसहसंयोजक पॉलीहेड्रा कहते हैं। आमतौर पर किसी उपसहसंयोजक यौगिक का फार्मूला लिखते समय उपसहसंयोजक गोले या उपसहसंयोजक पॉलीहेड्रा को बड़े ब्रैकेट के भीतर लिखा जाता है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ में $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ उपसहसंयोजक गोला है।
7. केंद्रीय धातु की ऑक्सीकरण अवस्था: केंद्रीय धातु परमाणु अथवा आयन की ऑक्सीकरण अवस्था इसके ऊपर का काल्पनिक आवेश होता है। ऐसा माना जाता है कि सभी सहसंयोजी पोलर बंध में प्रजाति द्वारा या तो इलेक्ट्रॉन स्वीकार किए जाते हैं या पूरी तरह अस्वीकार कर दिए जाते हैं। सहसंयोजक बंध में बंध बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों के जोड़ों की स्वीकृति भागीदार तत्वों की इलेक्ट्रोनेगेटिविटी से और अक्रिय गैस का विन्यास आने में जरूरी इलेक्ट्रॉनों की संख्या के हिसाब से

सबसे अधिक इलेक्ट्रोनेगेटिव तत्व से संबंधित होती है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ अणु के आयन में कुल दो इकाई धनात्मक आवेश होता है। इस अणु में क्लोरीन सबसे अधिक इलेक्ट्रोनेगेटिव तत्व है, जिसे अष्टक पूरा करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की जरूरत है इसलिए इस की ऑक्सीकरण संख्या -1 होगी। अमोनिया उदासीन है इसलिए इसका कुल आवेश जीरो हैं।

कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या + अमोनिया की ऑक्सीकरण संख्या + क्लोरीन

की ऑक्सीकरण संख्या = जटिल आयन का कुल आवेश

सभी ज्ञात मानों को रखने पर;

$$\text{कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या} + 0 + (-1) = +2$$

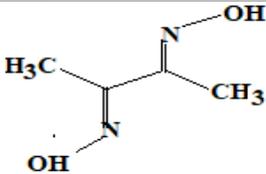
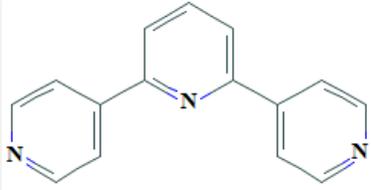
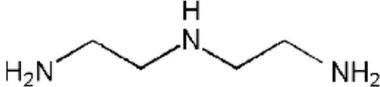
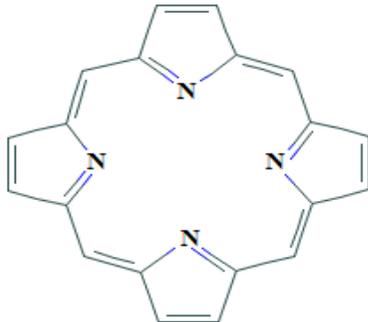
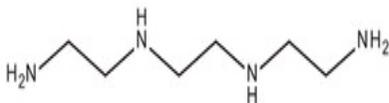
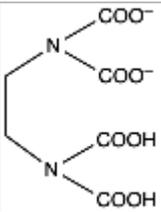
$$\text{इस प्रकार, कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या} - 1 = +2$$

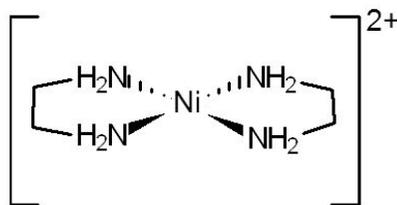
$$\text{यानी, कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या} = 2+1 = +3$$

केन्द्रीय धातु के परमाणु या आयन की ऑक्सीकरण अवस्था निर्धारित करने की प्रक्रिया को विस्तार से जानने के लिए कृपया रेडॉक्स केमिस्ट्री का अध्ययन करें।

8. कीलेट्स: जब किसी लिगेंड के पास इलेक्ट्रॉन प्रदान करने वाले एक से अधिक स्रोत होते हैं और केंद्रीय परमाणु या आयन को इन सभी स्रोतों से इलेक्ट्रॉन प्रदान किया जाता है तो ऐसे लिगेंड को कीलेट लिगेंड कहा जाता है। केंद्रीय धातु के परमाणु या आयन के साथ कीलेट लिगेंड एक छल्लेनुमा (रिंग) संरचना का निर्माण करते हैं। इस छल्लेनुमा संरचना को ही कीलेट कहा जाता है। उदाहरण के लिए ईथिलीन डाइऐमीन (en) के पास दो इलेक्ट्रॉन प्रदान करने वाले नाइट्रोजन के दो परमाणु होते हैं जो केंद्रीय धातु के परमाणु अथवा आयन के साथ मिलकर एक छल्लेनुमा संरचना बनाते हैं जिसे नीचे के चित्र 2.2 में प्रदर्शित किया गया है। इस छल्लेनुमा संरचना को कीलेट कहते हैं और $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ यौगिक को छलित यौगिक कहा जाता है। अतः ईथिलीन डाइऐमीन में दो प्रदाता स्रोत हैं प्रत्येक स्रोत धातु को दो इलेक्ट्रॉन प्रदान करता है।

सारणी 2.1: पॉलीडेंटेट लिगेण्ड्स की सूची

डेंटीसिटी	उदाहरण	संरचना
बाईडेंटेट लिगेण्ड्स	इथिलीनडायमीन	
	डाईमिथाइलग्लायोक्सिम	
ट्राईडेंटेट लिगेण्ड्स	ट्राईपिरीडीन	
	डाईइथिलीनट्राईअमीन	
टेट्राडेंटेट लिगेण्ड्स	पोरफिरीन	
	ट्राईइथिलीनटेट्रामीन (ट्राईइन)	
हेक्साडेंटेट लिगेण्ड्स	इथिलीनडायमीनटेट्राएसेटेट-डायानियन	



चित्र 2.2: कीलेट छल्ले $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ की संरचना

एकमात्र प्रदाता स्रोत वाले लिगेंड मोनोडेंटेड लिगेंड कहलाते हैं (उदाहरण: NH_3 , Cl^- आदि), दो प्रदाता स्रोत वाले लिगेंड बाईडेंटेड, तीन प्रदाता स्रोत वाले लिगेंड ट्राईडेंटेड आदि कहलाते हैं। यहाँ कुछ लिगेण्ड्स की सूची सारणी 2.1 में दी जा रही है जो मोनो-, बाई-, ट्राई-, टेट्रा-, और हेक्साडेंटेड लिगेण्ड्स की श्रेणी में आते हैं।

आईयूपीएसी पद्धति द्वारा उपसहसंयोजक यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण के लिए हमें सबसे पहले इनके संरचनात्मक ढांचे को समझना होगा। उपसहसंयोजक यौगिकों में एक उपसहसंयोजक गोला और इसका विरोधी आयन होता है। उपसहसंयोजक गोला लिगेण्ड्स और ऑक्सीकृत केंद्रीय धातु से बना होता है। उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण के लिए आईयूपीएसी पद्धति के मुख्य नियम निम्नलिखित हैं:

1. **आयनिक उपसहसंयोजक यौगिकों के नामकरण:** यहाँ सामान्य समरूपता का आधार लिया जाता है। आयनिक यौगिकों के नामकरण में पहले धनायन और फिर ऋणायन लिखा जाता है। धनायन और ऋणायन के बीच थोड़ी सी जगह दी जाती है। उदाहरण के लिए NaCl को सोडियम क्लोराइड कहते हैं जहाँ सोडियम एक धनायन है और क्लोराइड ऋणायन। इसी तरह $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ के नामकरण में उपसहसंयोजक गोला धनायन है। इसलिए सहसंयोजक गोले का नाम पहले रखा जाएगा और फिर थोड़ी सी जगह छोड़कर क्लोराइड लिखा जाएगा।
2. **उपसहसंयोजक गोले का नामकरण:** उपसहसंयोजक गोला केंद्रीय धातु और एक या अधिक लिगेंड से मिलकर बनता है। आईयूपीएसी पद्धति के अनुसार सहसंयोजक यौगिकों के नामकरण के लिए पहले लिगेंड का नाम लिखा जाता है और फिर धातु का और फिर इसकी ऑक्सीकरण अवस्था का। लिगेंड धनायनिक, ऋणायनिक या उदासीन हो सकते हैं।

a. ऋणायनिक लिगेण्ड का नामकरण: ऋणायनिक लिगेण्ड के नाम में आयन के सामान्य नाम में '-ओ' प्रत्यय स्वरूप लगाया जाता है। उदाहरण के लिए लिगेण्ड Cl^- को क्लोराइडो कहेंगे। ध्यान देने की बात यह है कि यदि किसी लिगेण्ड का नाम किसी स्वर से समाप्त हो रहा है और प्रत्यय को जोड़ने के लिए हमें एक और स्वर जोड़ने की जरूरत हो, तो पहला स्वर नहीं लिखा जाएगा।

b. धनायनिक लिगेण्ड का नामकरण: धनायनिक लिगेण्ड का नाम लिगेण्ड के सामान्य नाम में '-इयम' प्रत्यय जोड़कर बनाया जाता है। जैसे: $NH_2NH_2^+$ को हाईड्राज़ीन कहते हैं लेकिन लीगेण्ड के तौर पर इसे हाईड्राज़ीन-इयम यानी हाईड्राज़िनियम कहा जाता है। इसी तरह NO^+ को नाइट्रोसोनियम कहते हैं।

c. उदासीन लिगेण्ड का नामकरण: उदासीन लिगेण्ड को किसी प्रत्यय की जरूरत नहीं होती। यदि यह कार्बनिक अणु है तो इसका नाम वही होगा जो कार्बनिक रसायन में होता है। उदाहरण के लिए $NH_2CH_2CH_2NH_2$ को दोनों स्थानों पर एथिलीनडाईअमीन कहा जाता है। लेकिन उदासीन अकार्बनिक अणु के नाम में थोड़ा सा परिवर्तन होता है। जैसे, NH_3 जब लिगेण्ड की तरह कार्य करता है तो इसे अमीन कहते हैं। H_2O को एक्वा, CO को कार्बोनिल और NO को नाइट्रोसिल कहा जाता है।

किसी लिगेण्ड के पास एक से अधिक स्थल हो सकते हैं जहाँ से वह संयुक्त हो सकता है लेकिन वह किसी एक ही स्थल से बंध बनाता है। ऐसे लिगेण्ड्स को एम्बीडेंट लिगेण्ड कहा जाता है। ऐसे उदाहरणों में लिगेण्ड के नाम के बाद एक डैश के साथ प्रदाता स्थल का संकेत भी जोड़ा जाता है। उदाहरण के लिए SCN^- में S और N दोनों ही प्रदाता हैं, लेकिन एक समय में यह किसी एक स्थल से ही संयोजित हो सकता है इसलिए इस लिगेण्ड को एम्बीडेंट लिगेण्ड कहते हैं और यदि किसी विशेष परिस्थिति में यह सल्फर से संयोजित हो जाए तब इसे थियोसाइनाटो-एस... कहा जाता है।

d. किसी उपसहसंयोजक यौगिक में कई प्रकार के लिगेण्ड्स हो सकते हैं, इन पर अवस्थित आवेश से निरपेक्ष होकर अंग्रेजी वर्ण क्रम के अनुसार इन सभी का नाम लिखा जाता है। उदाहरण के लिए $[Fe(NH_3)_3(OH)Cl_2]$ के अणु में लिगेण्ड्स के नाम अमीन (a), क्लोराइडो (c) और हाइड्रोक्सो (h) के क्रम में लिखा जाता है।

e. लिगेंड की संख्या: ऐसे भी उदाहरण होते हैं जहाँ एक से अधिक विशेष प्रकार के सरल लिगेण्ड्स उपस्थित रहते हैं। ऐसे लिगेण्ड्स की संख्या बताने के लिए जैसे डाई, ट्राई, टेट्रा, पेंटा, हेक्सा आदि उपसर्गों का उपयोग किया जाता है। पिछले उदाहरण, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_3(\text{OH})\text{Cl}_2]$ में, लिगेण्ड्स के नाम के लिए ट्राईअमीनडाई क्लोराइडोहाइड्रोक्सो... लिखने के बाद धातु व इसकी ऑक्सीकरण अवस्था लिखी जाती है।

लेकिन यदि लिगेण्ड का नाम बहुत जटिल हो जिसमें डाय, ट्राइ, टेट्रा जैसे उपसर्ग पहले से ही जुड़े हुए हों या इसका नाम खुद ही बहुत जटिल हो, तो ऐसे लिगेण्ड्स की संख्या सूचित करने के लिए बिस-, ट्रिस-, टेट्राकिस- जैसे उपसर्ग जोड़े जाते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Fe}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ के अणु में लिगेण्ड का नाम डाईक्लोरोबिस(एथिलीनडायामिन) होगा। यह ध्यान देने की बात है कि उपसर्ग लिख लेने के बाद जटिल लिगेण्ड को हमेशा ही ब्रैकेट में लिखा जाता है।

इसी प्रकार यदि इथाइलअमीन एक लिगेण्ड है जिस में डाई-, ट्राई- जैसे पद नहीं जुड़े हैं, तो भी नामकरण में हम बिस-, ट्रिस- जैसे उपसर्गों का उपयोग करते हैं क्योंकि यदि हमारे पास दो इथाइलअमीन लिगेण्ड्स हों, तो डाईइथाइलअमीन जैसा पद भ्रामक होगा, क्योंकि यह एक बिल्कुल अलग अणु होता है।

f. उपसहसंयोजक गोले पर आवेश का निर्धारण: उपसहसंयोजक गोले का नामकरण करने में गोला ऋण आवेशित हो तो धातु का नाम पहले लिखा जाता है और तब लिगेण्ड्स का। यदि उपसहसंयोजक गोला ऋण आवेशित हो तो धातु का नाम -एट प्रत्यय के साथ समाप्त होगा उदाहरण के लिए $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ का नाम पोटैशियमटेट्रासाइनोनिकेलेट लिखा जाएगा।

ऋण आवेशित गोले के नामकरण के लिए धातुओं का प्रचलित लैटिन नाम उपयोग में लाया जाता है जैसे आयरन के लिए फेरिट, सिल्वर के लिए एर्गेण्ट, गोल्ड के लिए औरेट, तांबे के लिए क्यूपरेट, टिन के लिए स्टेनेट आदि।

धनायनिक अथवा उदासीन उपसहसंयोजक गोले के लिए किसी भी उपसर्ग या प्रत्यय की जरूरत नहीं होती है।

g. केंद्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था: धातु का नाम लिखने के बाद ब्रैकेट के भीतर रोमन संख्या में केंद्रीय धातु के परमाणु अथवा आयन की ऑक्सीकरण अवस्था लिखी जाती है।

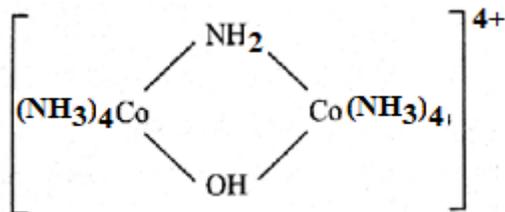
प्रश्न: अबतक प्राप्त हुई जानकारी के आधार पर निम्नलिखित यौगिकों का आईयूपीएसी पद्धति के अनुसार नामकरण करें: (i) $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ और (ii) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

उत्तर: पहले यौगिक के नामकरण के लिए यह स्पष्ट है कि उपसहसंयोजक गोला धनायन है और क्लोराइड ऋणायन। इसलिए उपसहसंयोजक गोले का नाम पहले लिखा जाएगा उसके बाद जरा सी जगह छोड़कर क्लोराइड का। अब उपसहसंयोजक गोले के नामकरण के लिए हमें सबसे पहले लिगेण्ड्स का नाम वर्ण क्रम के अनुसार लिखना होगा। यहाँ हमारे पास दो भिन्न लिगेण्ड्स हैं, कार्बोनेटो और अमीन। वर्ण क्रम के अनुसार अमीन को कार्बोनेटो पर प्राथमिकता देते हुए पहले लिखना होगा। चूँकि इस अणु में चार अमीन हैं इसलिए उपसहसंयोजक गोले के लिगेण्ड हिस्से का नाम टेट्राअमीनकार्बोनेटो... होगा, यहाँ धातु के रूप में कोबाल्ट है। चूँकि उपसहसंयोजक गोला धनायनिक है इसलिए धातु अर्थात् कोबाल्ट के नाम के बाद किसी प्रत्यय की ज़रूरत नहीं है। कार्बोनेटो के पास एक ऋणात्मक आवेश है, अमीन उदासीन है और क्लोराइड के पास भी 2 ऋण आवेश है। इस तरह इस अणु में कुल मिलाकर ऋणात्मक आवेश की दो इकाइयाँ हैं जिन्हें कोबाल्ट के द्वारा अवश्य ही संतुलित होना होगा ताकि प्रजाति उदासीन हो सके। इस प्रकार कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था +3 होगी जिसे धातु के नाम के बाद रोमन अंकों में ब्रैकेट में लिखा जाएगा। इस तरह उपसहसंयोजक गोले का नाम टेट्राअमीनकार्बोनेटोकोबाल्ट(III)... होगा। उपसहसंयोजक गोला धनायनिक है और इसमें विरोधी आयन क्लोराइड है। अतः यौगिक का पूरा नाम होगा 'टेट्राअमीनकार्बोनेटोकोबाल्ट(II) क्लोराइड'।

इसी तरह दूसरे उदाहरण में ऋणायनिक उपसहसंयोजक गोले का नाम 'पोटेशियम हेक्सासाइनोफेरेट(II) होगा।

h. सेतु-बंध लिगेण्ड का नामकरण: कोई लिगेण्ड दो या दो से अधिक केंद्रीय परमाणुओं के बीच सेतु बना सकता है। ऐसे लिगेण्ड्स का नाम ग्रीक अक्षर μ के बाद डैश देकर

लिखा जाता है। उदाहरण के लिए चित्र 2.3 में एक संरचना प्रदर्शित की गई है। इस यौगिक का नाम है: μ -अमीडो- μ -हाइड्रोक्सोओक्टाअमीनडाईकोबाल्ट(III) आयन।



चित्र 2.3: μ -अमीडो- μ -हाइड्रोक्सोओक्टाअमीनडाईकोबाल्ट(III) आयन

जब आप किसी उपसहसंयोजक यौगिक का आण्विक सूत्र लिखते हैं, तो यह संभव है कि यौगिक की रचना में भाग लेने वाले परमाणुओं के समूह विभिन्न तरीके से व्यवस्थित होकर विभिन्न आण्विक संरचनाओं की रचना करें। यहाँ यह समझना जरूरी है कि अणुओं की संरचना में बदलाव आने से उनके भौतिक और रासायनिक गुणों में परिवर्तन हो जाता है। संक्षेप में कहें, तो अणुओं की विभिन्न संरचनाओं का रासायनशास्त्र अलग-अलग होता है। वर्नर ने अपने सिद्धान्त को स्थापित करने के लिए एक ही अणुसूत्र के विभिन्न समावयवियों (आइसोमर्स) की संरचना का उपयोग किया था। मैं उम्मीद करता हूँ कि यह सब आपने पिछली कक्षाओं में भी पढ़ा होगा। इसलिए शुरुआत समावयवता (आइसोमरिज्म) की अवधारणा के साथ करते हैं।

समावयवता क्या है?

समान आण्विक सूत्र लेकिन विभिन्न संरचना वाले दो या दो से अधिक यौगिक समावयवी अर्थात् आइसोमर्स कहलाते हैं और यह परिघटना समावयवता कही जाती है। क्योंकि विभिन्न संरचना वाले अणुओं के भौतिक व रासायनिक गुण अलग-अलग होते हैं, इसलिए यह महत्वपूर्ण है कि ऐसे यौगिकों को हर संभव तरीके से समझ लिया जाए। क्योंकि कृत्रिम तरीके से किसी भी अणु के निर्माण में कुछ निश्चित उद्देश्य प्राप्त करने की जरूरत होती है और यदि हम समावयवियों की सभी संभावनाओं के बारे में पहले से जान रहे होंगे, तो इच्छित यौगिक को शुद्ध रूप में प्राप्त करने में हम जरूरी सावधानियाँ बरत सकेंगे। साथ ही, समावयवियों का उपयोग विभिन्न तरह के उद्देश्यों को प्राप्त करने में किया जा सकता है। इसलिए आइए, उपसहसंयोजी यौगिकों पर ध्यान केंद्रित करते हुए यह देखने की कोशिश करते हैं कि इनमें विभिन्न संरचनाओं की कितने संभावना है।

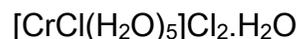
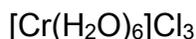
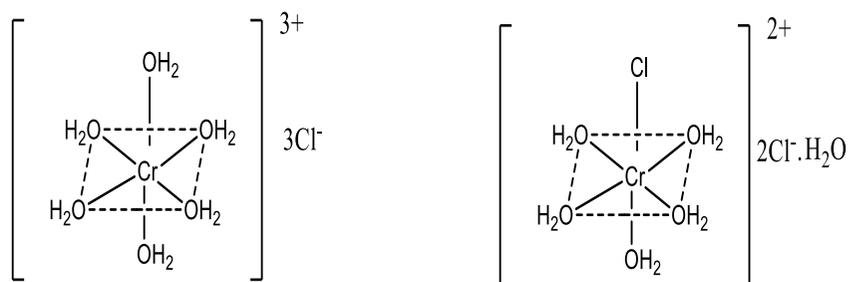
उपसहसंयोजक यौगिकों के आइसोमर्स को मुख्य रूप से दो भागों में बाँटा गया है: स्ट्रक्चरल आइसोमर्स यानी संरचनात्मक समावयवी और स्टीरियोइसोमर्स यानी त्रिआयामी समावयवी। संरचनात्मक समावयवी भी निम्नलिखित पाँच भागों में बाँटे जा सकते हैं: हाइड्रेशन आइसोमर्स यानी सजल समावयवी, आयोनाइजेशन आइसोमर्स यानी आयनीकरण समावयवी, लिंकेज आइसोमर्स अथवा सेतुबंध समावयवी, उपसहसंयोजक समावयवी और उपसहसंयोजक स्थिति समावयवी। इसी तरह त्रिआयामी समावयवता को भी दो भागों में बाँटा जाता है: ज्यामितीय यानी ज्योमैट्रिक और प्रकाशिक यानी ऑप्टिकल आइसोमर्स।

तो आइए, संरचनात्मक समावयवियों से हम अपने परिचर्चा आरंभ करते हैं।

संरचनात्मक समावयवता: समान आण्विक सूत्र लेकिन अणुओं अथवा अणुओं के समूह की अलग-अलग व्यवस्थाओं वाले यौगिकों को संरचनात्मक समावयवी कहते हैं। ऐसे समावयवियों के भौतिक और रासायनिक गुण अलग-अलग होते हैं। जहाँ तक संयोजी यौगिकों की बात है, तो इनकी संरचनात्मक समावयवता को पाँच विभिन्न वर्गों में बाँटा गया है:

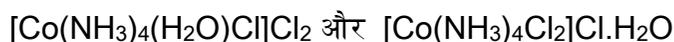
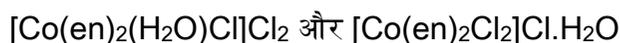
हाइड्रेशन आइसोमर्स यानी सजल समावयवी: संक्रमण धातुओं के अधिकांश मामलों में यदि कोई दूसरा लिगेंड उपस्थित नहीं हो, तो पानी इसकी द्वितीयक वैलेंसी के लिए जिम्मेदार होता है। आप सभी कॉपर सल्फेट के बारे में जानते हैं। प्राकृतिक रूप से इसका सबसे स्थाई स्वरूप $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ होता है और यह नीले रंग का होता है। फेरिक क्लोराइड $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ की संरचना में पाया जाता है। इस तरह प्रकृति में पाए जाने वाले अधिकतर लवणों में पानी प्राकृतिक लिगेंड के तौर पर व्यवहार करता है। पानी के अणु कुछ यौगिकों में क्रिस्टलाइजिंग एजेंट के तौर पर भी कार्य करते हैं। पानी के ऐसे अणुओं को वाटर आफ क्रिस्टलाइजेशन कहा जाता है। पानी की भूमिका के आधार पर अणुओं के भौतिक और रासायनिक गुणों में बदलाव आता है। समान आण्विक संरचना के लेकिन पानी के अणुओं की विभिन्न व्यवस्था वाले उपसहसंयोजक यौगिकों को हाइड्रेट आइसोमर्स कहते हैं। उदाहरण के लिए $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ के आण्विक सूत्र से हम तीन अलग-अलग अणुओं की पहचान करते हैं। पानी के सभी छह अणु यदि लिगेंड की तरह कार्य करें और क्रोमियम की द्वितीयक वैलेंसी बनाएँ, तो इस तरह इसकी संरचना $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ यानी हेग्जाएक्वाक्रोमियम(III) क्लोराइड होगा। यह अणु बैंगनी रंग का होता है। अगर एक

क्लोरो लिगेण्ड को पानी के अणु से स्थानान्तरित कर दिया जाए और पानी का यह अणु यदि वाटर ऑफ क्रिस्टलाइजेशन के तौर पर कार्य करें, तब पिछले वाले अणु की संरचना $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ होगी। इस संरचना का ज्ञात अणु ग्रे-हरे रंग का एक यौगिक होता है। इसी तरह अगर दो Cl^- अणु लिगेण्ड की तरह और दो पानी के अणु वाटर ऑफ क्रिस्टलाइजेशन के तौर पर कार्य करें तो इस तरह बनी हुई संरचना होगी $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ और इस संरचना का ज्ञात अणु चमकदार हरे रंग का होता है। रंग की तरह ही इन अणुओं के अन्य गुण भी अलग-अलग होते हैं।



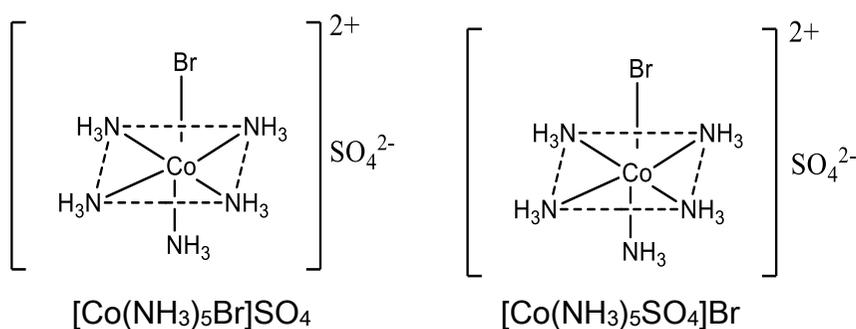
चित्र 2.4: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ के दो हाइड्रेशन समावयवी

सजल समावयवी के कुछ और उदाहरण :



2.4.1.2 आयोनाइजेशन आइसोमर्स यानी आयनीकरण समावयवी: वैसे उपसहसंयोजक यौगिक जिनके आणविक सूत्र समान होते हैं लेकिन जब इन्हें पानी या किसी अन्य ध्रुवीय विलायक में घोला जाता है, तो ये विभिन्न प्रकार के आयोनाइजेशन उत्पाद बनाते हैं, आयोनाइजेशन आइसोमर्स कहे जाते हैं। उदाहरण के लिए $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br} \cdot \text{SO}_4$ के आणविक सूत्र के अणुसार यह दो अलग तरह के आयोनाइजेशन आइसोमर्स, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ और $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ बना सकते हैं। जब $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ को पानी में घोला जाता है तो यह सल्फेट आयन मुक्त करता है और सल्फेट के लिए किए गए परीक्षण में सकारात्मक परिणाम देता है

यानी कि जब बेरियम क्लोराइड के घोल को $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ घुले पानी में मिलाया जाता है तो सफेद रंग का बेरियम सल्फेट अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। जबकि उपर्युक्त घोल में सिल्वर नाइट्रेट का घोल मिलाने पर हमें कोई अवक्षेप प्राप्त नहीं होता है। इस यौगिक का रंग बैंगनी होता है। जब $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ को पानी में घोला जाता है तो यह ब्रोमाइड आयन मुक्त करता है और सल्फेट के लिए किए गए टेस्ट में नकारात्मक परिणाम देता है, जबकि सिल्वर नाइट्रेट का घोल मिलाने पर यह घुलनशील अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का हल्के पीले रंग का अवक्षेप निर्मित करता है। यह यौगिक $([\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br})$ लाल रंग का होता है।



चित्र 2.5: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ के आयनीकरण समावयवी

लिंकेज आइसोमर्स अथवा सेतुबंध समावयवी: कुछ लिगेंड ऐसे भी होते हैं जिनमें एक से अधिक इलेक्ट्रॉन प्रदाता स्रोत होते हैं। उदाहरण के लिए थायोसाइनेट एक लिगेंड है जो सल्फर या नाइट्रोजन के द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान कर सकता है। ऐसे लिगेंड को उभयनिष्ठ लिगेंड कहते हैं। एक ही लिगेंड के अलग-अलग परमाणुओं द्वारा केंद्रीय धातु के परमाणु अथवा आयन से बंधने के परिणामस्वरूप एक ही आणविक सूत्र, किंतु अलग-अलग संरचना वाले अणु का निर्माण होता है, जो लिंकेज आइसोमर्स या सेतुबंध समावयवी कहे जाते हैं। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ के आणविक सूत्र की संरचना दो तरह से होती है जो Co-SCN या Co-NCS के बंधक बनाने से निर्मित होती है। ऐसे यौगिकों के नामकरण में लिगेंड का नाम इलेक्ट्रॉन प्रदाता परमाणु के संकेत को डैश से अलग करके लिखा जाता है। उदाहरण के लिए $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ का नाम होगा पेंटाअमीनथियोसाइनाटो-एस-कोबाल्ट(II) क्लोराइड। इसी तरह यौगिक $[\text{Co}(\text{NCS})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ को पेंटाअमीनथियोसाइनाटो-एन-कोबाल्ट(II) क्लोराइड कहा जाएगा।

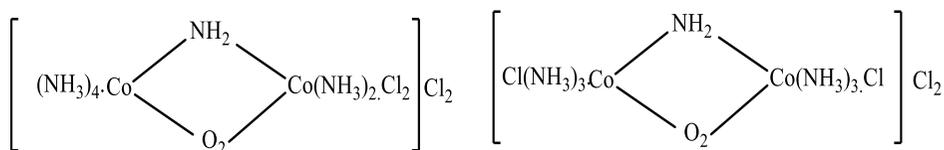
उभयनिष्ठ लिगेण्ड के कुछ और उदाहरण हैं:

NO_2^- आयन

CN^- आयन

उपसहसंयोजक समावयवी: कुछ यौगिकों में निर्णायक हिस्से बहुत जटिल होते हैं। उदाहरण के लिए यौगिक $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CoCl}_6]$ में धनायनिक $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ और ऋणायनिक $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ दोनों ही हिस्से जटिल आयन हैं। लिगेण्ड की विभिन्न व्यवस्थाओं के अनुरूप अलग-अलग संरचनाएँ निर्मित होती हैं। यह अलग संरचनाएँ ही उपसहसंयोजक समावयवी कहलाते हैं। उदाहरण के लिए आणविक सूत्र $\text{CrCo}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ से निम्नलिखित दो अलग-अलग संरचनाएँ निर्मित हो सकती हैं: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{CoCl}_6]$ या $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CrCl}_6]$ । ये दो यौगिक उपसहसंयोजक समावयवी कहलाएँगे।

उपसहसंयोजक स्थिति समावयवी: ऐसे भी उपसहसंयोजक गोले होते हैं जिनमें सेतुबंध लिगेण्ड की उपस्थिति में केंद्रीय धातु के एक से अधिक आयन होते हैं। अलग-अलग लिगेण्ड जो कि समान आणविक सूत्र के हिस्से होते हैं, उपसहसंयोजक गोले के विभिन्न धातु आयन से जुड़ सकते हैं। एक ही धातु के केंद्रक में लिगेण्ड के स्थिति परिवर्तन की वजह से जो समावयवी निर्मित होते हैं उन्हें उपसहसंयोजक स्थिति समावयवी कहते हैं। उदाहरण के लिए नीचे दिए गए अणु में अमीन और क्लोरो समूह आपस में पुनर्व्यवस्थित होकर अलग-अलग समावयवी निर्मित करते हैं।



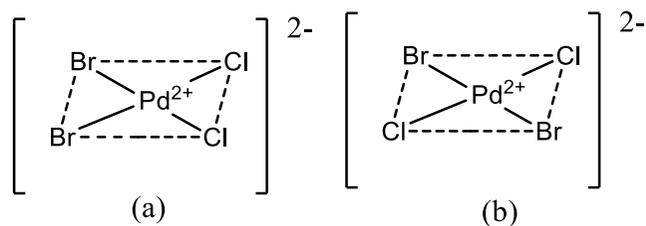
unsymmetrical

symmetrical

चित्र 2.6: उपसहसंयोजक स्थिति समावयवी

आइए अब दूसरे प्रकार के समावयवियों की चर्चा कर करते हैं जिन्हें त्रिआयामी समावयवी कहा जाता है।

2.4.2 त्रिआयामी समावयवी: ऐसे यौगिक जिनके आण्विक सूत्र एक समान हों, लिगेटिंग परमाणु का क्रम भी एक समान हो, लेकिन लिगेण्ड्स या तो अलग तरीके से व्यवस्थित हों या त्रिआयामी स्थान में उनकी अभिमुखता (ओरिएटेशन) अलग हो तो वे यौगिक त्रिआयामी समावयवी कहलाते हैं और यह परिघटना त्रिआयामी समावयवता कहलाती है।



चित्र 2.7: PdBr_2Cl_2 के त्रिआयामी समावयवी. (a) cis-dibromodichloropalladium(II) ion (b) trans-dibromodichloropalladium(II) ion

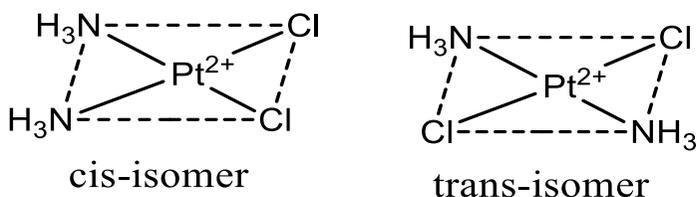
त्रिआयामी समावयवियों को भी दो भागों में बाँटा जाता है: ज्यामितिक समावयवी और प्रकाशिक समावयवी।

ज्यामितिक समावयवी

ऐसे समावयवी जिनके आण्विक और संरचनात्मक सूत्र एक समान हों, लेकिन उनके लिगेण्ड्स की व्यवस्था में अन्तर हो तो वे ज्यामितिक समावयवी कहलाते हैं। चूँकि इस प्रकार के समावयवियों के आण्विक और संरचनात्मक सूत्र समान होते हैं, इसलिए उनके रासायनिक गुण लगभग समान होते हैं लेकिन इन यौगिकों के भौतिक गुणों में महत्वपूर्ण अन्तर होता है, क्योंकि यौगिक का कुल द्विध्रुवीय आघूर्ण बदल जाता है, जिसके परिणामस्वरूप अणु की भौतिक अंतःक्रिया परिवर्तित हो जाती है।

उदाहरण के लिए $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ जैविक रूप से बहुत महत्वपूर्ण यौगिक है जिसकी ज्यामिति वर्ग-समतलीय होती है। यौगिक की वर्ग-समतलीय ज्यामिति में अमीन समूह या तो एक दूसरे से 90° कोण के अन्तर पर होंगे या 180° कोण के अन्तर पर। ऐसे समावयवी जिनमें लिगेण्ड्स एक-दूसरे के अगल-बगल में होते हैं यानी उनमें 90° कोण का अन्तर होता है, सिस-समावयवी (cis-isomer) कहे जाते हैं। जबकि दो समान समूह यदि एक-दूसरे के विपरीत हों, तब वे ट्रांस- समावयवी (trans-isomer) कहलाते हैं। इसतरह दो भिन्न प्रकार की ज्यामितियाँ निर्मित होती हैं:

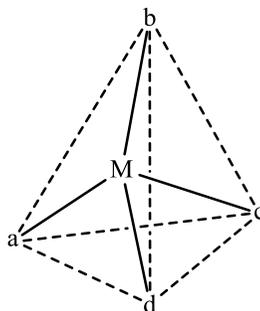
सिस-समावयवी और ट्रांस- समावयवी। आप देख सकते हैं कि यहाँ ट्रांस- समावयवी में कुल द्विध्रुवीय आघूर्ण शून्य है जबकि सिस-समावयवी में ऐसा नहीं है। सिस-प्लैटिन का उपयोग बहुत तरह के कैंसर के इलाज में किया जाता है।



चित्र 2.8: $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ के सिस और ट्रांस समावयवी

हमारे सिलेबस के अनुसार हमें उन समावयवियों के बारे में ही पढ़ना है जिनकी उपसहसंयोजकता संख्या 4 और 6 होती है। आइए, उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले ज्यामितिक समावयवियों का अध्ययन शुरू करते हैं।

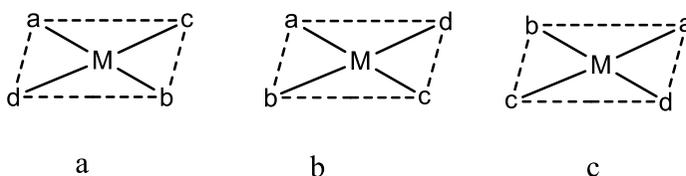
उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले ज्यामितिक समावयवी: उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले धात्विक आयन दो प्रकार की ज्यामितियाँ रच सकते हैं: चतुष्फलकीय (टेट्राहेड्रल) और वर्ग-समतलीय (स्क्वायर-प्लेनर)। चूँकि चतुष्फलकीय ज्यामिति में सभी बंध-कोण एक समान होते हैं जिनकी माप $109^\circ 28'$ होती है, इसलिए निश्चित रूप से यह कहा जा सकता है कि चतुष्फलकीय ज्यामिति में लिगेण्ड्स की कोई दूसरी व्यवस्था सम्भव नहीं है। इसका अर्थ यह हुआ कि समान अथवा असमान जिस भी प्रकार का लिगेण्ड उपस्थित हो, चतुष्फलकीय उपसहसंयोजक यौगिक किसी भी तरह का समावयवी प्रदर्शित नहीं कर सकता।



चित्र 2.9: चतुष्फलकीय उपसहसंयोजक यौगिक $[\text{Mabcd}]$ कोई अन्य समावयवी प्रदर्शित नहीं कर सकता।

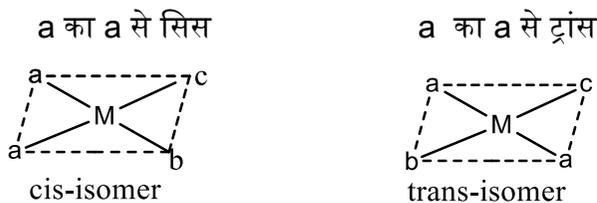
उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले धात्विक आयन से सम्बन्धित अन्य सम्भावित ज्यामिति वर्ग-समतल की है। इस मामले में कई तरह की स्थितियाँ सम्भव हैं। मान लेते हैं कि a, b, c और d चार लिगेण्ड्स हैं और M केन्द्रीय धातु आयन है तो इनसे निम्नलिखित कई प्रकार की वर्ग-समतलीय ज्यामिति निर्मित हो सकती है :

- 1) **[Mabcd]**: यौगिक [Mabcd] तीन तरह के समावयवी निर्मित कर सकता है जिन्हें b से ट्रांस a; c से ट्रांस a; और d से ट्रांस a कहा जाता है। इसप्रकार कुल तीन ज्यामितीय समावयवी निर्मित होते हैं। इनकी संरचना आप चित्र 2.10 में देख सकते हैं।



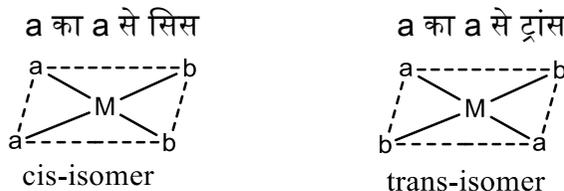
चित्र 2.10: वर्ग-समतलीय उपसहसंयोजी यौगिक [Mabcd] के ज्यामितीय समावयवी

- 2) **[Ma₂bc]**: इस प्रकार के यौगिक दो तरह के समावयवी निर्मित कर सकते हैं:



चित्र 2.11: वर्ग-समतलीय उपसहसंयोजी यौगिक [Ma₂bc] के ज्यामितीय समावयवी

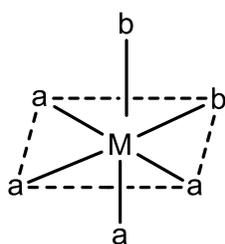
- 3) **[Ma₂b₂]**: इस प्रकार के यौगिकों की भी दो तरह की ज्यामितियाँ होती हैं:



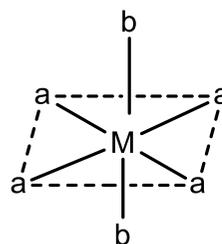
चित्र 2.12: वर्ग-समतलीय उपसहसंयोजी यौगिक [Ma₂b₂] के ज्यामितीय समावयवी

उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले ज्यामितिक समावयवी: मान लेते हैं कि a, b, c, d, e और f छः लिगेण्ड्स हैं और M केन्द्रीय धातु आयन है।

- 1) $[MA_6]$ के ज्यामितीय समावयवी नहीं होते।
- 2) $[MA_5b]$ के ज्यामितीय समावयवी नहीं होते।
- 3) $[MA_4b_2]$ के दो तरह के ज्यामितीय समावयवी बन सकते हैं। पहले प्रकार में b का b से सिस बनता है और दूसरे प्रकार में b का b से ट्रांस होता है।



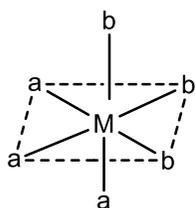
cis-isomer



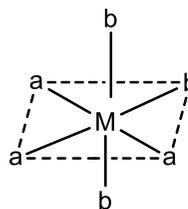
trans-isomer

चित्र 2.13: अष्टफलकीय उपसहसंयोजक यौगिक $[Ma_4b_2]$ के ज्यामितीय समावयवी

- 4) $[MA_3B_3]$: यहाँ लिगेण्ड्स की दो अलग-अलग संरचनाएँ निर्मित हो सकती हैं, जो कि निश्चित रूप से सिस- अथवा ट्रांस- नहीं होंगी। यदि तीन लिगेण्ड्स अष्टफलकीय ज्यामिति में इस प्रकार व्यवस्थित हों कि तीन समान लिगेण्ड्स मिलकर अष्टफलक का एक फलक निर्मित करें, तो ऐसे समावयवी फेसियल अथवा फेस- समावयवी कहलाते हैं। इसी तरह यदि तीन समान लिगेण्ड्स एक ही समतल के हिस्से हों, तो ऐसी व्यवस्था वाले समावयवियों को मेरिडिओनल या मेर- समावयवी कहा जाता है।



fac-isomer



mer-isomer

चित्र 2.14: अष्टफलकीय उपसहसंयोजक यौगिक $[Ma_3b_3]$ के ज्यामितीय समावयवी

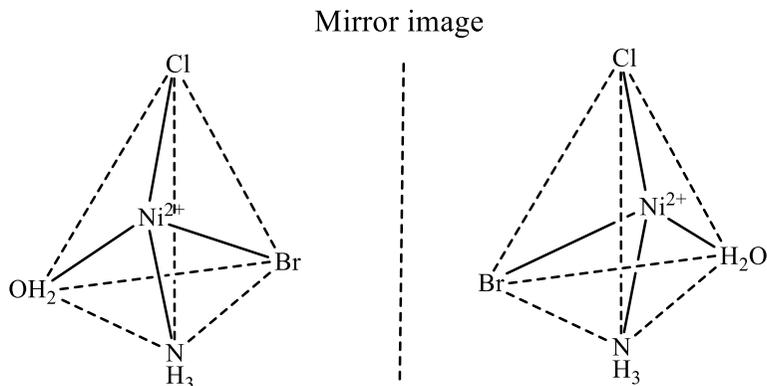
मीमांसा बिन्दु: $[MA_3BCD]$ के सम्भावित सभी समावयवियों के रेखाचित्र खींचें।

[MA₃BCD] के छः समावयवी हो सकते हैं। मुझे उम्मीद है कि आप इन छः संरचनाओं के रेखाचित्र आसानी से बना सकते हैं। सबसे पहले A को आधार मानकर मेरिडिओनल और फेसियल समावयवी की ज्यामितीय संरचनाएँ बनायी जा सकती हैं और फिर इन दोनों संरचनाओं से सम्बन्धित अन्य संरचनाएँ निर्मित की जा सकती हैं।

आइए, अब प्रकाशिक समावयवियों के बारे में जानते हैं। वैसे तो मैं स्टीरियोआइसोमेरिज्म से सम्बन्धित मुख्य बिन्दुओं की याद दिला दे रहा हूँ, लेकिन इस खण्ड के अध्ययन से पहले कृपया कार्बनिक यौगिकों के स्टीरियोआइसोमेरिज्म को फिर से ज़रूर पढ़ लें।

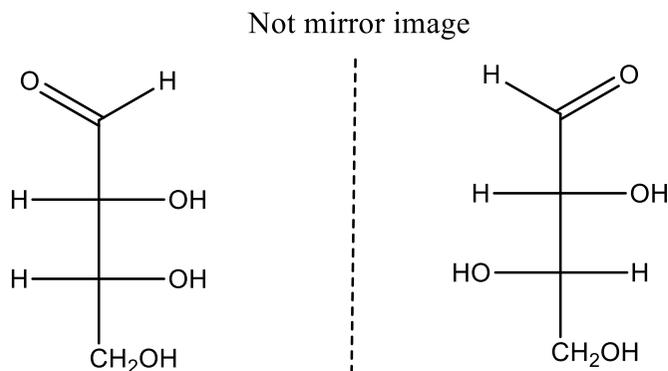
प्रकाशिक समावयवी: ऐसे समावयवी जिनके आण्विक सूत्र, संरचनात्मक सूत्र और परमाणुओं अथवा समूहों की व्यवस्था भी एक जैसी हो, लेकिन त्रिआयामी ज्यामिति में उनमें अभिमुखता (ओरिएंटेशन) सम्बन्धी भिन्नता हो तो वे प्रकाशिक समावयवी कहलाते हैं। ऐसे यौगिक प्रकाशिक रूप से सक्रिय होते हैं और इन्हें काइरल कहा जाता है। ऐसे यौगिकों को जब निकोल प्रिज्म में अवस्थित किया जाता है, तो ये तल से ध्रुवीकृत हुए प्रकाश को इसकी मूल स्थिति से दाहिनी अथवा बायीं ओर मोड़ देते हैं। ऐसे यौगिक जो ध्रुवीकृत हुए प्रकाश को इसकी मूल स्थिति से दाहिनी ओर मोड़ते हैं, डेक्सट्रोरोटेटरी और जो ध्रुवीकृत हुए प्रकाश को इसकी मूल स्थिति से बायीं ओर मोड़ते हैं, लिवोरोटेटरी कहलाते हैं। इन्हें (छोटे) d- और (छोटे) l- से भी प्रदर्शित किया जाता है। ऐसे समावयवियों का प्रमुख गुण यह है कि ये एक-दूसरे को पूरी तरह ढँक नहीं पाते हैं। प्रकाशिक समावयवी दो भागों में विभाजित किए जा सकते हैं:

एनैन्टीओमर: ऐसे प्रकाशिक समावयवी जो अपने दर्पण-प्रतिबिम्ब के लिए अन-अध्यारोपणीय होते हैं यानी एक-दूसरे पर रखे जाने पर पूरी तरह ढँक नहीं पाते, एनैन्टीओमर कहलाते हैं। उदाहरण के लिए अमीनएक्वाब्रोमोक्लोरोनिकेल(II) चतुष्फलकीय ज्यामिति की रचना करता है जो अपने दर्पण-प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित नहीं हो पाता। इस तरह के यौगिक और इनके दर्पण-प्रतिबिम्ब एनटीओमर कहे जाते हैं। कोई इन्हें एक-दूसरे पर ढँकने की चाहे जिनती कोशिश कर ले, बंध को तोड़े बिना ऐसा करने में कभी सफल नहीं हो सकता।



चित्र 2.15: $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)(\text{Br})]^{2+}$ के एनंटीओमर का जोड़ा जो अपने दर्पण-प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित नहीं हो सकता।

डायस्टेरोमर: ऐसे प्रकाशिक समावयवी जो न तो दर्पण-प्रतिबिम्ब बनाते हैं, न ही अध्यारोपणीय (superimposable) होते हैं डायस्टेरोमर कहलाते हैं। नीचे दी हुई संरचना न तो अध्यारोपणीय है, न ही दर्पण-प्रतिबिम्ब है।



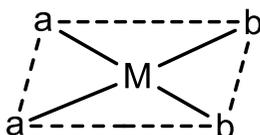
$(2R,3R)$ -2,3,4-trihydroxybutanal $(2R,3S)$ -2,3,4-trihydroxybutanal

चित्र 2.16: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ (trihydroxybutanal) के एनंटीओमर का एक जोड़ा जो न तो अध्यारोपित हो सकते हैं, न ही दर्पण-प्रतिबिम्ब हैं

संरचनात्मक रूप से असममित (डिसिमेट्रिक) यौगिक, प्रकाशिक सक्रिय यौगिक निर्मित करेंगे। इसका अर्थ यह है कि वे यौगिक जिनमें सममिति केन्द्र, सममिति तल और सममिति के घूर्णन-परावर्तन अक्ष नहीं होते, वे प्रकाशिक रूप से सक्रिय होते हैं। उपसहसंयोजक यौगिकों में अधिकांशतः सममिति के तल से यौगिक के प्रकाशिक क्रियाकलापों के बारे में यथेष्ट जानकारी मिल जाती है। इसलिए मैं

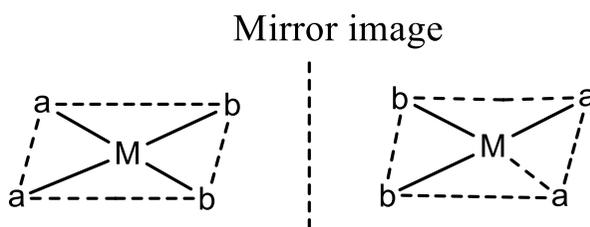
सममिति के तल के बारे में थोड़ी चर्चा करूँगा लेकिन मेरी अपेक्षा है कि सममिति से सम्बन्धित अन्य मुद्दों का अध्ययन आप स्वयं करेंगे।

एक काल्पनिक तल जो किसी अणु या किसी वस्तु से गुजरते हुए इसे दो भागों में यूँ बाँटे कि आधा भाग दूसरे आधे भाग का दर्पण-प्रतिबिम्ब हो जाए, तो इस तल को सममिति-तल कहते हैं। नीचे दी हुई संरचना देखें:



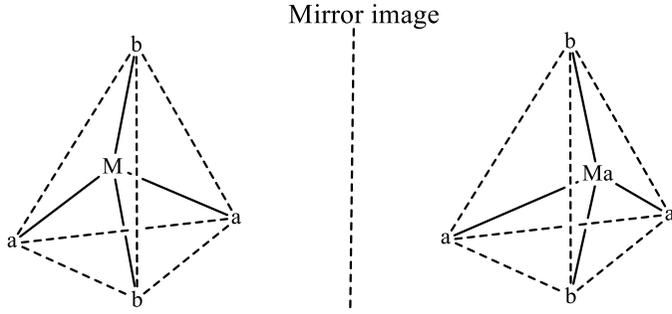
चित्र 2.17: एक काल्पनिक तल में उपस्थित एक वर्ग समतलीय जटिल $[Ma_2b_2]$ आइए, अब उपसहसंयोजकता संख्या 4 और 6 वाले यौगिकों में प्रकाशिक समावयवियों की विभिन्न सम्भावनाओं का अध्ययन करते हैं।

उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले यौगिकों के प्रकाशिक समावयवी: उपसहसंयोजकता संख्या 4 दो अलग-अलग प्रकार की ज्यामितियाँ प्रदर्शित करता है: चतुष्फलकीय (टेट्राहेड्रल) और वर्ग-समतलीय (स्क्वायर-प्लेनर)। वर्ग-समतलीय ज्यामिति में सभी परमाणु एक काल्पनिक तल में जड़ित होते हैं, अतः वे प्रकाशिक सक्रिय होंगे, चाहे उनमें लिगेण्ड्स की कितनी भी संख्या क्यों न हो। **चित्र 2.18** में दर्शाए गए दर्पण-प्रतिबिम्ब में दरअसल समान संरचना है, साथ ही सममिति तल भी है। संरचना देखें:



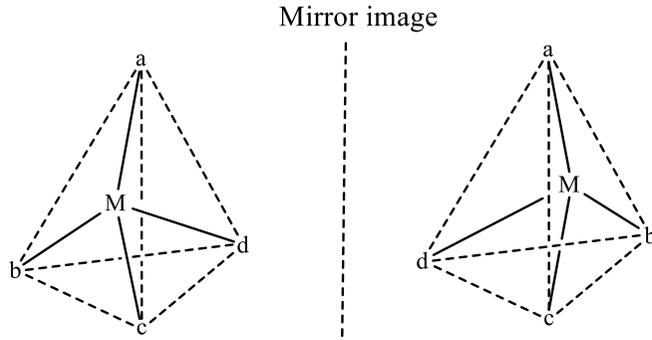
चित्र 2.18: वर्ग-समतलीय जटिल $[Ma_2b_2]$ के दर्पण-प्रतिबिम्ब समावयवी (प्रकाशिक सक्रिय समावयवी)

चतुष्फलकीय संरचना में यदि दो या दो से अधिक समरूप लिगेण्ड हों तो उनके बीच से स्वतः ही एक काल्पनिक तल गुजर सकता है। संरचनाएँ देखिए।



चित्र 2.19: चतुष्फलकीय जटिल $[Ma_2b_2]$ के दर्पण-प्रतिबिम्ब समावयवी (प्रकाशिक अक्रिय समावयवी)

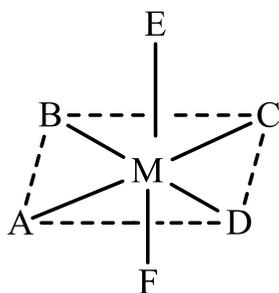
दूसरे शब्दों में, यौगिक को प्रकाशिक रूप से सक्रिय होने के लिए इसके चारों लिगेण्ड्स को असमान होना चाहिए।



चित्र 2.20: चतुष्फलकीय जटिल $[Mabcd]$ के दर्पण-प्रतिबिम्ब समावयवी (प्रकाशिक सक्रिय समावयवी)

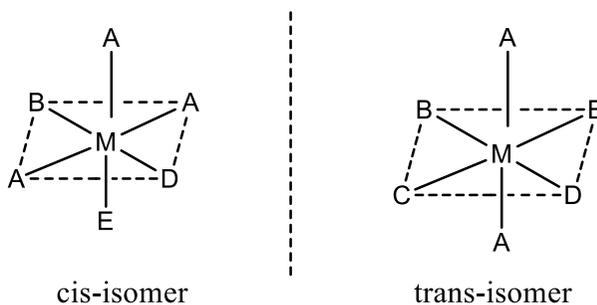
उपसहसंयोजकता संख्या 6 वाले यौगिकों के प्रकाशिक समावयवी: अपना अध्ययन हम मोनोडेंटेट लिगेण्ड्स से प्रारम्भ करते हैं।

केस 1) $[MABCDEF]$: आप सभी जानते हैं कि अष्टफलकीय संरचना में सभी लिगेण्ड्स असमान होते हैं, इस तरह कुल मिलाकर 15 ज्यामितिक समावयवी निर्मित हो सकते हैं। इन 15 समावयवियों में से कोई भी किसी तरह की सममिति नहीं दर्शाता और इस तरह ये केवल अन-अध्यारोपणीय (नॉन-सुपरिम्पोजेबल) दर्पण-प्रतिबिम्ब बना सकते हैं।



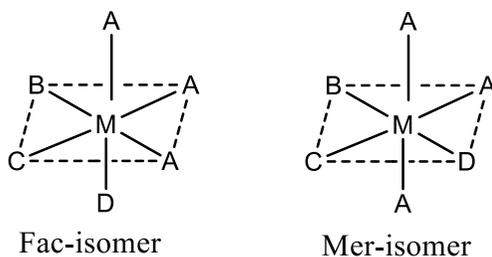
चित्र 2.21: एक अष्टफलकीय जटिल [MABCDEF]

केस 2) [MA₂BCDE]: दो एक-समान लिगेण्ड्स वाले अष्टफलकीय यौगिक दो प्रकार के ज्यामितीय समावयवी निर्मित कर सकते हैं: सिस- और ट्रांस-। ट्रांस- समावयवी में सममिति तल मौजूद होता है इसलिए यह प्रकाशिक रूप से अक्रिय होता है जबकि सिस- समावयवी में सममिति तल मौजूद नहीं होता है इसलिए यह प्रकाशिक रूप से सक्रिय होता है।



चित्र 2.22: एक अष्टफलकीय जटिल [MA₂BCDE] के सिस- और ट्रांस- समावयवी

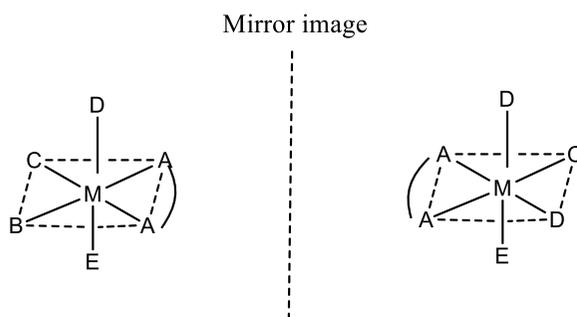
केस 3) [MA₃BCD]: [MA₃BCD] के मेरिडिओनल समावयवी प्रकाशिक रूप से अक्रिय होते हैं, क्योंकि उनमें सममिति का एक काल्पनिक तल मौजूद होता है। लेकिन फेसियल समावयवी में सममिति का ऐसा कोई तल मौजूद नहीं होने की वजह से [MA₃BCD] के तीनों फेसियल समावयवी प्रकाशिक रूप से सक्रिय होते हैं और एनंटीओमर्स की तीन जोड़ियों की रचना करते हैं। यहाँ आप ऐसे समावयवियों की डायस्टेरोमेरिक जोड़े भी देख सकते हैं।



चित्र 2.23: एक अष्टफलकीय जटिल $[MA_3BCD]$ के फेस- और मेर- समावयवी

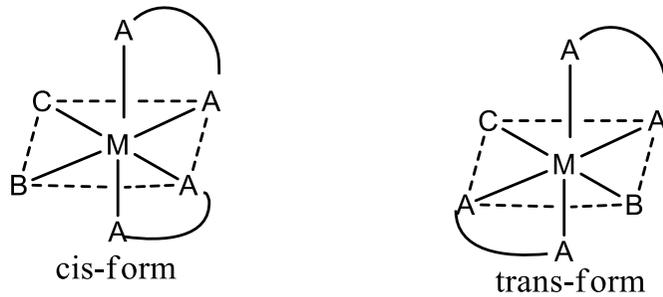
आइए, अब हम बाइडेंटेट लिगेण्ड्स द्वारा निर्मित प्रकाशिक समावयवियों की बात करते हैं।

केस 4) $[M(AA)BCDE]$: यह यौगिक प्रकाशिक रूप से सक्रिय होता है और इसके सभी ज्यामितिक समावयवियों का एक जोड़ा एनंटीओमर होता है।



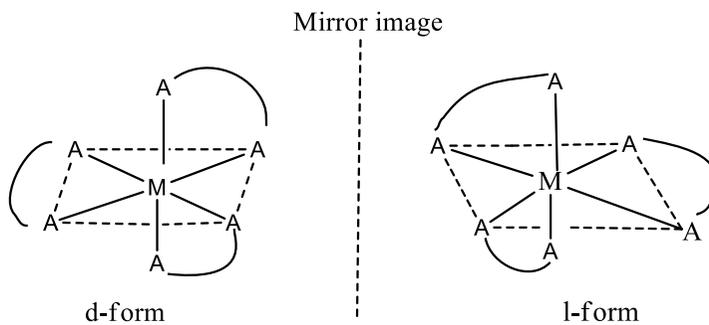
चित्र 2.24: एक अष्टफलकीय जटिल $[M(AA)BCDE]$ के एनंटीओमर्स का जोड़ा

केस 5) $[M(AA)_2BC]$: ऐसे यौगिकों में ज्यामितीय समावयवियों की दो संभावनाएँ हो सकती हैं। B और C या तो एक-दूसरे से सिस- हों या एक-दूसरे से ट्रांस- हों। ट्रांस- की व्यवस्था में सममिति तल की मौजूदगी होने से सममिति होती है जिसकी वजह से ये प्रकाशिक रूप से अक्रिय होते हैं जबकि सिस- समावयवी किसी काल्पनिक तल के सापेक्ष असममित होते हैं और एक जोड़ा एनंटीओमर निर्मित करते हैं।



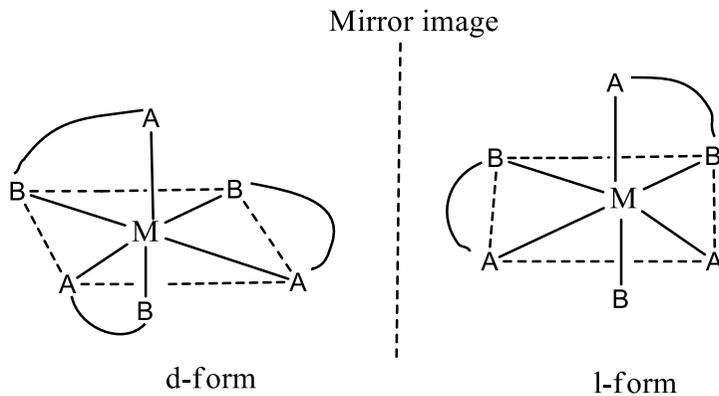
चित्र 2.25: एक अष्टफलकीय जटिल $[M(AA)_2BC]$ के सिस- और ट्रांस- स्वरूप

6) $[M(AA)_3]$: इस प्रकार के यौगिक की त्रिआयामी व्यवस्था में कोई सममिति तल मौजूद नहीं होता है इसलिए ये एनंटीओमर का एक जोड़ा निर्मित करते हैं जो डेक्सट्रो और लिवोरोटेटरी होते हैं।



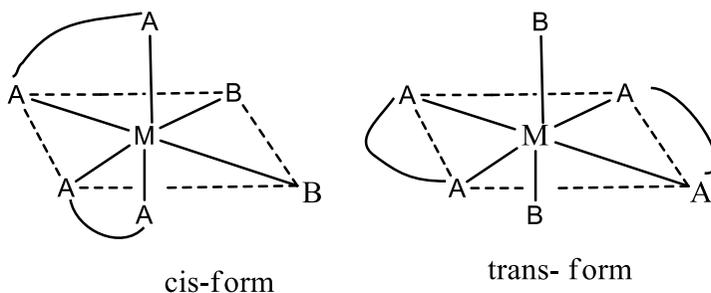
चित्र 2.26: एक अष्टफलकीय जटिल $[M(AA)_3]$ के एनंटीओमर्स का जोड़ा (डेक्सट्रो और लिवोरोटेटरी स्वरूप)

केस 7) $[M(AB)_3]$: यदि बाइडेंटेट लिगेंड असममित हो तो दो तरह के ज्यामितीय समावयवी बन सकते हैं और ऐसे सभी यौगिक एनंटीओमर का एक जोड़ा निर्मित करते हैं।



चित्र 2.27: एक अष्टफलकीय जटिल $[M(AB)_3]$ के एनंटीओमर्स का जोड़ा (डेक्सट्रो और लिवोरोटेटरी स्वरूप)

केस 8) $[M(AA)_2B_2]$: ऐसे यौगिक दो तरह के ज्यामितीय समावयवी बना सकते हैं: B के सापेक्ष B का सिस- और B के सापेक्ष B का ट्रांस-। ट्रांस-समावयवी प्रकाशिक रूप से अक्रिय होता है क्योंकि इनमें सममिति का काल्पनिक तल मौजूद होता है। सिस-समावयवी एनंटीओमर का एक जोड़ा निर्मित करते हैं।



चित्र 2.28: एक अष्टफलकीय जटिल $[M(AA)_2B_2]$ के सिस- और ट्रांस- स्वरूप इसी प्रकार, आप किसी भी आण्विक सूत्र के लिए विभिन्न समावयव बना सकते हैं।

अध्याय 3: उपसहसंयोजक यौगिकों के बंधन सिद्धान्त

परिचय

पिछले अध्याय में आपने उपसहसंयोजक यौगिकों की संरचनात्मक और त्रिविम समावयवता के बारे में जाना। उसमें आपने एक समान आण्विक सूत्र, लेकिन अलग-अलग संरचनाओं वाले यौगिकों का अध्ययन किया। अणुओं के भौतिक, रासायनिक और जैविक गुण उनकी संरचना पर आधारित होती है इसलिए समान आण्विक सूत्र, लेकिन भिन्न संरचना वाले अणुओं का रासायनशास्त्र की दुनिया में विशेष स्थान है। किसी अणु की संरचना विभिन्न परमाणुओं की परमाणु कक्षाओं के साथ अन्योन्यक्रिया का परिणाम होती है। इसलिए किसी यौगिक के रासायनिक बंधनों के बारे में समझना उनके भौतिक और रासायनिक गुणों को समझने के लिए बहुत जरूरी है और उपसहसंयोजक यौगिक भी इसके अपवाद नहीं होते हैं।

संयोजक बंधन सिद्धान्त: उपसहसंयोजक यौगिकों के बंधन समझने के क्रम में कई सिद्धान्तों को प्रस्तावित किया गया। इनमें संयोजक बंधन सिद्धान्त (बैलेंस बॉन्ड थ्योरी), क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (क्रिस्टल फील्ड थ्योरी) और आण्विक कक्षा सिद्धान्त (मॉलेक्युलर ऑर्बिटल थ्योरी) अधिक लोकप्रिय हैं। हालाँकि क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त और आण्विक कक्षा सिद्धान्त उपसहसंयोजक यौगिकों से संबंधित विभिन्न उपयोगों में अधिक उपयुक्त माने जाते हैं, लेकिन संयोजक बंधन सिद्धान्त को समझना इसलिए भी ज्यादा जरूरी है, क्योंकि बाकी सिद्धान्त भी इसी सिद्धान्त के कुछ आधारभूत नियमों का उपयोग करते हैं। संयोजक बंधन सिद्धान्त समझने से पहले आइए हम कुछ और अवधारणाओं को फिर से समझ लें जो हम पहले से जानते हैं। आप जानते हैं कि लिगेंड में इलेक्ट्रॉनों का एक जोड़ा होता है। उदाहरण के लिए अमोनिया में एक जोड़ा, पानी में दो जोड़े, हाइड्रोक्सिल धनायन में 3 जोड़े और क्लोरो- लिगेंड में इलेक्ट्रॉनों के चार जोड़े होते हैं। इलेक्ट्रॉनों के ये जोड़ें एक कक्षा के भीतर उपस्थित होते हैं और यदि ये जोड़े लिगेंड के द्वारा केंद्रीय धातु को सिग्मा बॉन्ड बनाने के लिए प्रदान किए जाते हैं, तो लिगेंड की ऐसी कक्षाओं को सिग्मा कक्षा कहा जाता है।

इसी प्रकार, लिगेंड के साथ बंधन बनाने के लिए संक्रमण धातु रिक्त कक्षाएँ प्रस्तुत करता है। ये रिक्त कक्षाएँ लिगेंड द्वारा प्रदान किए गए इलेक्ट्रॉनों के जोड़े को समुचित स्थान देकर व्यवस्थित करने में सक्षम होती हैं। इस प्रकार इन दोनों के बीच

निर्मित हुआ बंधन उपसहसंयोजक सहसंयोजक बंधन कहा जाता है। ऐसे बंधनों की संख्या केंद्रीय धातु द्वारा प्रदान की गई समुचित ऊर्जा वाली रिक्त कक्षाओं की संख्या पर निर्भर होती है। समुचित ऊर्जा वाली ये कक्षाएँ मिलकर समान ऊर्जा स्तरों वाली कक्षाओं के नए समूह निर्मित करती हैं जिन्हें हाइब्रिड कक्षाएँ कहते हैं। जैसा कि आप जानते हैं s- कक्षा गोलाकार रूप में सममित यानी स्फेरिकली सिमिट्रिकल होती है, p- कक्षाएँ डम्बल आकृति में कार्टेजियन ज्यामिति के X-, Y- और Z- अक्षों की ओर झुकी हुई होती हैं इसलिए ये तीन कक्षाएँ p_x -, p_y - और p_z - कक्षाएँ कहलाती हैं। इसी तरह d-कक्षाएँ डबल डम्बल आकार की होती हैं और ये या तो X- अक्ष, Y- अक्ष और Z- अक्ष की ओर झुकी हुई हो सकती हैं जो $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} कहलाती हैं अथवा ये कक्षाओं के बीच में भी ये झुकी हुई हो सकती हैं जिन्हें d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षाएँ कहते हैं। इस तरह d- कक्षाएँ दो आकारों की मानी जा सकती हैं: अक्ष की तरफ झुकी हुई कक्षाएँ या अक्षों के बीच में झुकी हुई कक्षाएँ। d- कक्षाओं के दो समूह अक्ष की ओर झुके हुए होते हैं जिन्हें $d_{x^2-y^2}$ और d_{z^2} कक्षाएँ कहा जाता है, जबकि d- कक्षाओं के तीन समूह अक्षों के बीच में झुके हुए होते हैं d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} ।

केंद्रीय धातु परमाणु अथवा आयन की कुछ रिक्त कक्षाएँ संयुक्त होकर और हाइब्रिडाइज होकर एक समान ऊर्जा की समान संख्याओं में कक्षाएँ निर्मित कर सकती हैं, ये कक्षाएँ हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ कहलाती हैं। उदाहरण के लिए एक रिक्त s- और तीन रिक्त p- कक्षाओं के संयोजन से हाइब्रीडाइजेशन के बाद चार sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित होती हैं। जबकि एक $(n-1) d_{x^2-y^2}$, एक ns, एक np_x and एक np_y मिलकर चार dsp^2 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित करता है। निश्चित ही किसी एक धातु के लिए चार dsp^2 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाओं की कुल ऊर्जा sp^3 हाइब्रिड कक्षाओं की ऊर्जा से कम होती है क्योंकि dsp^2 में कम ऊर्जा की d-कक्षा संयोजित होती है यानी अन्तिम से ठीक पहले वाली कक्षा (पैनल्टीमेट शेल)। इसी प्रकार समान ऊर्जा वाले एक ns, तीन np और दो nd कक्षाएँ ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) के संयुक्त होने पर हाइब्रिडाइजेशन के बाद छह हाइब्रिडाइज्ड sp^3d^2 कक्षाएँ निर्मित होती हैं। इन छहों हाइब्रिडाइज्ड कक्षाओं की ऊर्जा और आकार एक समान होती है।

sp^3d^2 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ इलेक्ट्रॉनों के विकर्षण के कारण अष्टकोणीय ज्यामिति निर्मित करती हैं। यदि दो nd - कक्षाएँ, एक ns कक्षा और तीन np कक्षाएँ हाइब्रिडाइज होकर छह d^2sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित करती हैं तो भी अष्टकोणीय ज्यामिति का निर्माण होता है। यहाँ सम्मिलित दो d -कक्षाएँ $(n-1)$ ऊर्जा स्तर की होती है यानी अंतिम से ठीक पहले वाली कक्षा (पैनल्टीमेट शेल) की होती हैं। जाहिर तौर पर छह हाइब्रिडाइज्ड d^2sp^3 कक्षाओं की ऊर्जा छह sp^3d^2 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाओं से कम स्तर वाली होती है। उपसहसंयोजक संख्या, हाइब्रिडाइजेशन और आण्विक ज्यामिति को सारणी 6.1 में दर्शाया गया है।

sp हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ उपसहसंयोजकता संख्या 2 और एकरेखीय ज्यामिति निर्मित करती हैं। sp^2 हाइब्रिडाइजेशन से उपसहसंयोजकता संख्या 3 और त्रिकोणीय समतल ज्यामिति, sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ उपसहसंयोजकता संख्या 4 और चतुष्कोणीय ज्यामिति निर्मित करती हैं क्योंकि ये अपनी कक्षाओं को x -, y - and z - अक्षों की ओर झुका लेते हैं। dsp^2 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ, जहाँ d - कक्षा $d_{x^2-y^2}$ की होती है और इसमें शामिल p - कक्षाएँ p_x - और p_y - की होती हैं और ये भी उपसहसंयोजकता संख्या 4 निर्मित करती हैं लेकिन ये द्विआयामी ज्यामिति का निर्माण करती हैं जिनका झुकाव x - और y - दिशाओं में होता है और इसतरह वर्ग-समतलीय ज्यामिति निर्मित होती है। इसी प्रकार, पाँच हाइब्रिडाइज्ड रिक्त धातु कक्षाएँ $(n-1)d_{z^2}$ कक्षा शामिल कर सकती हैं ताकि पाँच हाइब्रिडाइज्ड dsp^3 कक्षा निर्मित कर सकें जिससे त्रिकोणीयद्विपिरामिडी ज्यामिति निर्मित होती है। उपसहसंयोजकता संख्या 5 का निर्माण हाइब्रिडाइज्ड कक्षा sp^3d के निर्माण से भी हो सकता है, जहाँ भागीदार d -कक्षा इसकी संयोजक शेल की होती है जिसका विन्यास $d_{x^2-y^2}$ होता है। ऐसी हाइब्रिडाइज्ड कक्षाओं द्वारा प्रस्तुत ज्यामिति का स्वरूप वर्गपिरामिडी होता है। उपसहसंयोजकता संख्या 6 द्वारा प्रस्तुत हाइब्रिडाइजेशन और आकृति की चर्चा हम पहले ही कर चुके हैं।

सारणी 3.1: सामान्य उपसहसंयोजक ज्यामितियों के लिए हाइब्रिडाइजेशन

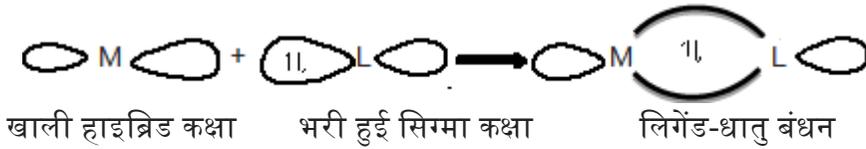
क्रम संख्या	उपसहसंयोजक संख्या	हाइब्रिडाइजेशन	आण्विक ज्यामिति	बंध कोण	उदाहरण
1	2	sp	रेखीय	180°	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺
2	3	sp ²	त्रिकोणीय समतल ज्यामिति	120°	BCl ₃
3	4	sp ³	चतुष्कोणीय	109°28'	[CoCl ₄] ²⁻
4	4	sd ³	चतुष्कोणीय	109°28'	MnO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻
5	4	dsp ²	वर्ग समतल	90°	[Ni(CN) ₄] ²⁻
6	5	dsp ^{3*}	त्रिकोणीयद्विपिरामिडी	90°, 120°	Fe(CO) ₅
7	5	dsp ³	वर्गपिरामिडी	>90°, <90° 0	[Ni(CN) ₅] ³⁻
8	6	d ² sp ³	अन्तः कक्षीय अष्टकोणीय	90°, 90°	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻
9	6	sp ³ d ²	बाह्य कक्षीय अष्टकोणीय	90°, 90°	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [CoF ₆] ⁴⁻

*dsp³ – हाइब्रिडाइजेशन के उपयोग में लायी गयी d कक्षा d_{z²} है।

अब, संयोजक बंध सिद्धान्त के स्वयं सिद्ध प्रमाणों (अभिगृहीतों) से शुरुआत करते हैं:

1. जटिल केन्द्रीय धातु में परमाणु या आयन लिगेण्ड से बंध बनाने के लिए समुचित ऊर्जा वाली कई रिक्त d-कक्षाएँ प्रदान करता है। ऐसी रिक्त कक्षाओं की कुल संख्या ही केन्द्रीय धातु परमाणु या आयन की उपसहसंयोजी संख्या होती है।

2. रिक्त धातु कक्षाएँ हाइब्रिडाइज होकर समान संख्या में समकक्ष ऊर्जा वाली नयी कक्षाएँ निर्मित करती हैं जिन्हें हाइब्रिड कक्षाएँ कहा जाता है। हाइब्रिड कक्षाओं की आकृति ही जटिल की ज्यामिति का निर्धारण करती है। उदाहरण के लिए यदि केन्द्रीय धातु छः d^2sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित करती हैं, तो अणु की आकृति अष्टकोणीय होगी।
3. हरेक लिगेण्ड के पास इलेक्ट्रॉनों के एकाकी जोड़े वाली कम-से-कम एक सिग्मा कक्षा जरूर होनी चाहिए।
4. लिगेण्ड की भरी हुई सिग्मा कक्षा धातु की खाली हाइब्रिड कक्षा पर आच्छादित (ओवरलैप) होकर लिगेण्ड-धातु डेटिव अथवा सहसंयोजक बंधन का निर्माण करती है। ऐसे बंधनों की संख्या केन्द्रीय धातु द्वारा निर्मित खाली कक्षाओं पर निर्भर होती है।



चित्र 3.1: धातु और लिगेण्ड की कक्षीय अंतःक्रिया

5. हाइब्रिडाइजेशन में हिस्सेदार d-कक्षाएँ या तो भीतरी d-कक्षा यानी $(n-1) d$ या बाहरी d-कक्षा यानी nd की हो सकती हैं। इन दो तरीकों से निर्मित जटिल क्रमशः मन्द चक्कर (लो स्पिन) जटिल और तीव्र चक्कर (हाई स्पिन) जटिल कहे जाते हैं।
6. मन्द चक्कर (लो स्पिन) जटिल या तीव्र चक्कर (हाई स्पिन) जटिल बनने का अनुमान जटिल की प्रायोगिक चुम्बकीय पल के मान के साथ चक्कर (केवल) के चुम्बकीय पल के सैद्धान्तिक मान, जिसे निम्नलिखित सूत्र द्वारा निकाला जा सकता है, की तुलना से लगाया जा सकता है:

$$\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} \text{ B.M.}$$

$$\text{Or } \mu_{\text{eff}} = \sqrt{N(N+2)} \text{ B.M.}$$

जहाँ N अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है। यहाँ हमने जानबूझकर अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को कैपिटल N से प्रदर्शित किया है ताकि अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों

की संख्या और प्रमुख क्वांटम संख्या के बीच कोई भ्रम न रहे। B.M. चुम्बकीय पल की इकाई है जिसका पूरा नाम बोर मैग्नेटोन है और इसका मान निम्नलिखित सूत्र से निकाला जा सकता है:

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

यहाँ e इलेक्ट्रॉन का आवेश, h प्लैंक कांस्टेंट, m इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान और c प्रकाश का वेग है।

अब, संयोजक बंधन सिद्धान्त को कुछ उदाहरणों की मदद से विस्तार से समझते हैं:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ एक डायमैग्नेटिक जटिल है यानी इसमें $\mu_{\text{eff}} = 0$ है। क्या आप इस जटिल की हाइब्रिडाइजेशन, ज्यामिति और प्रकार, यानी यह मन्द चक्कर होगा अथवा तीव्र चक्कर, बता पाएँगे?

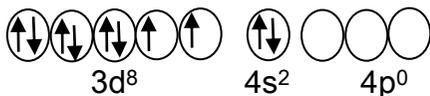
जटिल $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में केन्द्रीय धातु आयन है Ni^{2+}

Ni का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

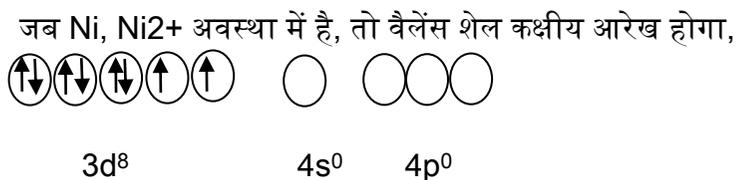
Ni^{2+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$

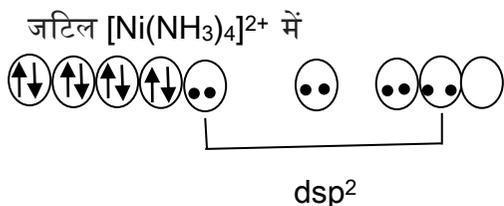
न्यूनतम ऊर्जा अवस्था में उदासीन निकेल की संयोजकता कक्षा निम्नलिखित चित्र की तरह होती है:

जमीनी अवस्था में निकेल का वैलेंस शेल कक्षीय आरेख होगा,



Ni जब Ni^{2+} के रूप में होता है तब संयोजी कक्षा निम्नलिखित चित्र की तरह हो जाएगी:





अमोनिया लिगेंड है जिसके सभी अणु एक जोड़े इलेक्ट्रॉन वाला एक सिग्मा कक्षा प्रदान करते हैं। चूँकि Ni^{2+} से जुड़ने वाले चार लिगेण्ड्स हैं, इसलिए यहाँ निकेल की उपसहसंयोजकता संख्या 4 होगी। इसका अर्थ यह है कि Ni^{2+} ने चार हाइब्रिडाइज्ड रिक्त कक्षाएँ प्रदान की है। उपसहसंयोजकता संख्या 4 की प्राप्ति दो अलग-अलग तरीके के हाइब्रिडाइजेशन से हो सकती है, sp^3 या d_{sp^2} के हाइब्रिडाइजेशन से। sp^3 हाइब्रिडाइजेशन के लिए एक 4s और तीन 4p कक्षाओं को हाइब्रिडाइज होकर चार sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ बनानी चाहिए जो कि जटिल के लिए चतुष्कोणीय ज्यामिति का निर्माण कर सके।

इस उदाहरण में युग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या = 2 और सैद्धान्तिक रूप से

$$\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} = \{2(2+2)\}^{1/2} = 2.83 \text{ B.M.}$$

लेकिन (चुम्बकीय पल का) यह मान जटिल के सही मान या प्रायोगिक मान के बराबर नहीं होता।

उपसहसंयोजकता संख्या 4 के हाइब्रिडाइजेशन की दूसरी सम्भावना d_{sp^2} है, जहाँ आठ 3d-इलेक्ट्रॉनों को सिर्फ चार 3d-कक्षाओं में काबिज होने के लिए मजबूर किया जाता है जिससे एक d-कक्षा यानी $d_{x^2-y^2}$ कक्षा रिक्त रह जाती है। तब चार d_{sp^2} कक्षाएँ अमोनिया की चार सिग्मा कक्षाओं से संयुक्त हो सकती हैं। इस तरीके में हम पाते हैं कि कोई भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपलब्ध नहीं है और इस तरह सैद्धान्तिक चुम्बकीय पल शून्य हो जाता है।

$$\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} = \{0(0+2)\}^{1/2} = 0$$

चुम्बकीय पल का यह मान $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ के प्रायोगिक मान से मेल खाता है। इस प्रकार, दिया गया जटिल एक मन्द चक्कर लगाने वाला वर्ग-समतल ज्यामिति का जटिल है जो Ni^{2+} के dsp^2 हाइब्रिडाइजेशन द्वारा निर्मित होता है।

इसी तरीके का उपयोग करते हुए क्या आप $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ आयन की हाइब्रिडाइजेशन और ज्यामिति का पूर्वानुमान कर सकते हैं?

यहाँ Cu^+ का d^{10} विन्यास है जिससे कि हाइब्रिडाइजेशन के लिए कोई भी d - कक्षा उपलब्ध नहीं है सिवाय एक सम्भावना उपसहसंयोजकता संख्या 4 के यानी sp^3 के। यह विषम चुम्बकीय (डायामैग्नेटिक) जटिल है।

अब उपसहसंयोजकता संख्या 6 के हाइब्रिडाइजेशन की संयोजकता बंधन के तौर-तरीकों को समझने की ओर रुख करते हैं। उपसहसंयोजकता संख्या 6 के सम्भावित हाइब्रिडाइजेशन d^2sp^3 या sp^3d^2 हो सकते हैं जिससे मन्द अथवा तीव्र चक्कर जटिल निर्मित हो सकते हैं। कुछ उदाहरणों के साथ हम इनका अध्ययन करेंगे।

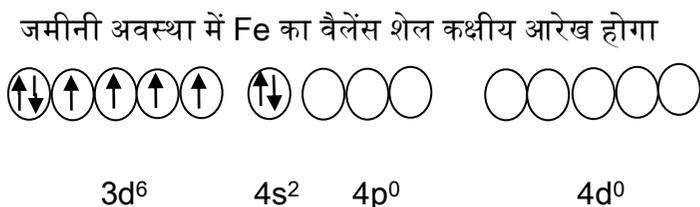
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: यह विषम चुम्बकीय यौगिक है जिसका चुम्बकीय पल करीब 6 B.M. है। बताएँ कि यह जटिल मन्द चक्कर होगा या तीव्र चक्कर?

जटिल $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ का केन्द्रीय धातु आयन Fe^{3+} है।

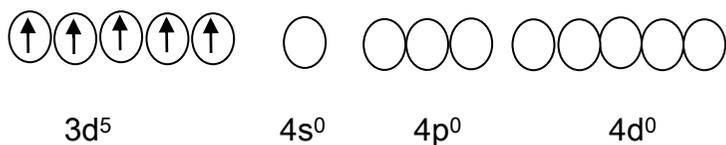
Fe का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ होता है।

Fe^{3+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ होता है।

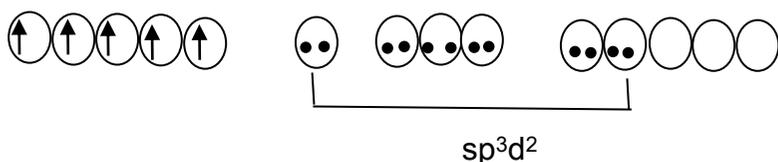
न्यूनतम ऊर्जा अवस्था में Fe की संयोजी कक्षा निम्नलिखित चित्र की तरह होगी:



जब Fe की अवस्था Fe³⁺ की होगी तब संयोजी कक्षा निम्नलिखित चित्र की तरह होगी:



जटिल [Fe(H₂O)₆]³⁺ में



उपसहसंयोजकता संख्या 6 दो अलग-अलग तरीकों से प्राप्त की जा सकती है, या तो **d²sp³** के हाइब्रिडाइजेशन से जहाँ भागीदारी करने वाली d-कक्षाएँ 3d कक्षाएँ होती हैं या **sp³d²** के हाइब्रिडाइजेशन से जो दो 4d-कक्षाओं, 4 d_{x²-y²} और 4d_{z²} कक्षाओं, की भागीदारी का परिणाम होती हैं। अब पहली सम्भावना पर विचार करते हैं। छः **d²sp³** हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित करने के लिए पाँचों d-इलेक्ट्रॉनों को सिर्फ तीन ही कक्षा में भरना होगा जिससे जिससे सिर्फ एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने की वजह से मन्द चक्कर जटिल जटिल का निर्माण होगा। इस तरीके से चुम्बकीय पल का सैद्धान्तिक मान होगा,

$$\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} = \{1(1+2)\}^{1/2} = 1.73 \text{ B.M.}$$

यह मान चुम्बकीय पल के हमारे प्रायोगिक मान से मेल नहीं खाता। अगला विकल्प केन्द्रीय धातु आयन की कक्षाओं द्वारा **sp³d²** हाइब्रिडाइजेशन की है। इस तरीके में पाँच इलेक्ट्रॉनों को पुनर्व्यवस्थित होने की ज़रूरत नहीं पड़ती, क्योंकि इस प्रकार के हाइब्रिडाइजेशन में भाग लेने वाली कक्षाएँ एक 4s, तीन 4p और दो 4d कक्षाएँ होती हैं। इसलिए निर्माण के बाद ऐसे जटिल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या पाँच हो जाती है। इसप्रकार, $\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} = \{5(5+2)\}^{1/2} = 5.92 \text{ B.M.}$

इसप्रकार, $\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} = \{5(5+2)\}^{1/2} = 5.92 \text{ B.M.}$

(चुम्बकीय पल का) यह मान प्रायोगिक मान के नजदीक है और इसलिए पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ sp^3d^2 हाइब्रिडाइजेशन के जरिए $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ तीव्र चक्कर जटिल का निर्माण करता है।

इसी तरह विभिन्न उपसहसंयोजी यौगिकों के लिए भी आप इस अवधारणा को लागू कर सकते हैं। अभ्यास में दिए हुए प्रश्नों को हल करने की कोशिश कीजिए। लेकिन यहाँ मैं आपका विशेष ध्यान एक समुचित भ्रम की ओर दिलाना चाहता हूँ, जहाँ संयोजकता बंधन सिद्धान्त बहुत अनुकूल नहीं बैठता। $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ का उदाहरण लेते हैं। इसके चुम्बकीय पल का प्रायोगिक मान लगभग 1.8 B.M. है। इस जानकारी के आधार पर क्या आप अणु के हाइब्रिडाइजेशन और संरचना के बारे में निष्कर्ष निकाल सकते हैं?

आइए, इस उदाहरण में संयोजकता बंधन सिद्धान्त की अवधारणा का उपयोग करते हैं।

यहाँ केन्द्रीय धातु आयन है Cu^{2+} .

Cu का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Cu^{2+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$

न्यूनतम ऊर्जा अवस्था में कॉपर की संयोजी कक्षा निम्नलिखित चित्र की तरह होगी:



$3d^{10}$

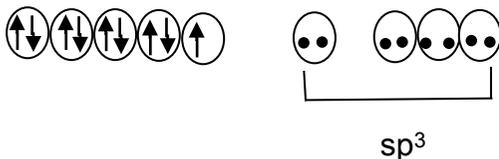
$4s^1$

$4p^0$

Cu जब Cu^{2+} की अवस्था में होता है तो संयोजी कक्षा का चित्र निम्नलिखित तरीके से बदल जाता है:



जटिल $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में



चूँकि केन्द्रीय धातु आयन को चार अमोनिया लिगेण्ड्स ने घेर रखा है, इसलिए Cu^{2+} की उपसहसंयोजी संख्या चार होगी। उपसहसंयोजी संख्या चार होने की वजह से यह केन्द्रीय धातु आयन की चार रिक्त कक्षाओं को दो अलग-अलग तरीकों से हाइब्रिडाइज कर सकता है। या तो एक s और तीन p कक्षाएँ हाइब्रिडाइज होकर चार sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित करेंगी और चतुष्कोणीय संरचना बनाएँगी अथवा एक d, एक s और दो p कक्षाएँ हाइब्रिडाइज होकर चार dsp^2 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाएँ निर्मित करेंगी और वर्ग-समतलीय ज्यामिति की रचना करेंगी।

मीमांसा उत्तर बिन्दु: क्या आप जटिल $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में केन्द्रीय धातु आयन में sp^3 या dsp^2 हाइब्रिडाइजेशन के निर्मित होने की दोनों प्रक्रियाओं में चुम्बकीय पल का मान निकाल सकते हैं?

उत्तर: इन दोनों ही मामलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या 1 ही होगी और चुम्बकीय पल का मान होगा:

$$\mu_{\text{eff}} = \{N(N+2)\}^{1/2} = \{1(1+2)\}^{1/2} = 1.73 \text{ B.M.}$$

कॉपर आयन के पाँच d- कक्षाओं को देखकर एकबारगी ऐसा लगता है कि चार d- कक्षाओं में नौवें इलेक्ट्रॉन को स्थान दे पाना असम्भव है और इस तरह dsp^2 हाइब्रिडाइजेशन या वर्ग-समतल ज्यामिति असम्भव है। हम सिर्फ चतुष्कोणीय संरचना वाली sp^3 हाइब्रिडाइज्ड कक्षाओं के निर्माण की सम्भावना ही व्यक्त कर

पाते हैं। दुर्भाग्य से, एक्स-रे विवर्तन (डिफ्रैक्शन) विश्लेषण में $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ की संरचना वर्ग-समतल पायी गई। लेकिन यदि यौगिक की संरचना वर्ग-समतलीय हो, तो dsp^2 हाइब्रिडाइजेशन के लिए, Cu^{2+} के नौवें इलेक्ट्रॉन को भरी हुई कक्षाओं में से उच्चतम ऊर्जा कक्षा में जाना चाहिए और कम-से-कम ऊर्जा आपूर्ति से ही इस इलेक्ट्रॉन को हटाया जाना भी सम्भव होना चाहिए यानी $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ को आयनीकृत हो जाना चाहिए या यौगिक को आसानी से $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ आयन में ऑक्सीकृत हो जाना चाहिए।

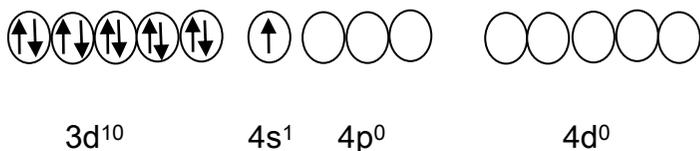


हालाँकि प्रयोगों में यह प्रदर्शित हुआ है कि जैसा ऊपर वर्णित किया गया है $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ का $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ में ऑक्सीकरण नहीं होता है। तब $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ आयन की ज्यामिति को किस तरीके से समझा जा सकता है?

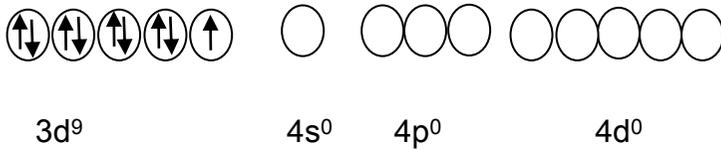
हगिन का सुझाव: हगिन ने सुझाव दिया था कि $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ आयन की ज्यामिति वर्ग-समतलीय होती है और Cu^{2+} आयन sp^2d हाइब्रिडाइज्ड $[(4s)(4p)^2(4d)]$ होता है जैसा कि चित्र 5.14 में दिखाया गया है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉन 3 d कक्षा में अवस्थित रहेगा।

न्यूनतम ऊर्जा अवस्था में संयोजी कक्षा निम्नलिखित चित्र की तरह होगी:

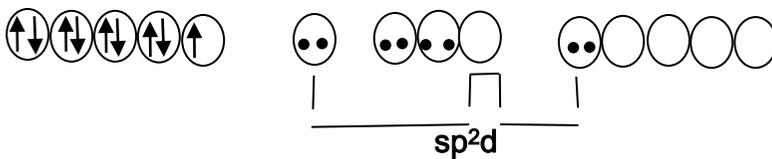
जमीनी अवस्था में संयोजकता शैल कक्षीय आरेख (valence shell orbital picture) होगा:



Cu जब Cu^{2+} की अवस्था में होता है तो संयोजी कक्षा का चित्र निम्नलिखित तरीके का होता है:



जटिल $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में



चित्र 3.2: वर्ग-समतलीय आयन $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ में Cu^{2+} आयन का sp^2d हाइब्रिडाइजेशन जबकि $N=1$ (हगिन के अनुसार)

संयोजकता बंधन सिद्धान्त की सीमाएँ: हालाँकि संयोजकता बंधन सिद्धान्त समझने में बहुत आसान है और जटिल यौगिकों के प्राथमिक (दर्जे का) चित्र दिखा पाने में सक्षम है, लेकिन इसकी कुछ सीमाएँ भी हैं।

1. संयोजकता बंधन सिद्धान्त कई ऐसी मान्यताओं पर आधारित है जिनके ठोस प्रमाण नहीं हैं।
2. मन्द चक्कर और तीव्र चक्कर जटिल की अवधारणा चुम्बकीय पल के आधार पर तय की जाती है। लेकिन यौगिक के चुम्बकीय पल का मान इस सिद्धान्त के उपयोग से नहीं निकाला जा सकता है।
3. यह सिद्धान्त इस प्रश्न का उत्तर नहीं देता है कि धातु और अनेक लिगेण्ड्स संयुक्त होकर जटिल यौगिक क्यों निर्मित करते हैं। इस सिद्धान्त में प्रभावी परमाणु संख्या नियमों में से कई नियमों का उल्लंघन होता है।

4. जटिल का रंग, जो कि उपसहसंयोजी यौगिकों का एक विशिष्ट लक्षण है, बता पाने में यह सिद्धान्त उपयोगी नहीं है।

5. इस सिद्धान्त द्वारा संख्यात्मक अनुमान नहीं लगाया जा सकता है। स्थायित्व जैसे पद, जो कि इसकी प्राथमिक अवधारणा में तुलनात्मक प्रकृति का है, का मान इस सिद्धान्त के उपयोग से नहीं निकाला जा सकता है। इस वक्तव्य को आगे बढ़ते हुए यह कहा जा सकता है कि यह सिद्धान्त जटिल के तापीय और गतिज स्थायित्व के बारे में कुछ बता पाने में असक्षम है।

6. कई मामलों में, अणु की संरचना के बारे में यह सिद्धान्त भ्रमित करता है। यह सिद्धान्त चुम्बकीय पल के मान पर निर्भर है। यदि चुम्बकीय पल कोई निष्कर्ष निकाल पाने में असफल होता है तो इस सिद्धान्त के अनुसार संरचना सम्बन्धी कोई निष्कर्ष प्राप्त करना मुश्किल होता है। उदाहरण के लिए यह सिद्धान्त $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ की ज्यामिति के बारे में ठीक-ठीक कुछ नहीं बता पाता।

7. इस सिद्धान्त में लिगेंड अपनी शक्ति के अनुरूप अलगाया नहीं जा पाता।

संयोजक बंधन सिद्धान्त की सीमित उपयोगिता के चलते किसी नए व बेहतर सिद्धान्त की ज़रूरत थी। इसी ज़रूरत के मद्देनज़र क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त (क्रिस्टल फिल्ड थ्योरी) की अवधारणा का उदय हुआ, जिसकी उपयोगिता और स्वीकार्यता बहुत अधिक साबित हुई। इस मोड्यूल में हम क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अभिगृहीतों के साथ ही इसे विस्तार से समझेंगे।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त

उपसहसंयोजक यौगिकों की संरचना समझने में क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त ने संयोजक बंधन सिद्धान्त को निरस्त कर दिया। इस सिद्धान्त को सबसे पहले 1929 में हंस बेथे (हैंस बेथे) ने प्रस्तावित किया था। फिर 1935 में जे.एच. वान व्लेक ने इसमें कुछ और सुधारों का प्रस्ताव रखा। यह मॉडल पूर्णतया लिगेंड्स और धातु आयन के बीच के स्थिर विद्युत विक्षेप की अंतःक्रिया पर आधारित था यानी उपसहसंयोजक यौगिक को एक आयनिक क्रिस्टल लैटिस की तरह सोचा गया, जहाँ अंतःक्रिया के लिए मुख्य बल, स्थिर विद्युत बल था। जब कोई धातु-आयन क्रिस्टल में ऋणायनों से घिरा होता है, तब ऋणायनों द्वारा स्थिर विद्युत क्षेत्र का निर्माण होता है जिससे धातु आयन में

d कक्षाओं की ऊर्जा परिवर्तित हो जाती है। इस प्रकार से निर्मित हुए (विद्युतीय) क्षेत्र को क्रिस्टल क्षेत्र अथवा क्रिस्टल फील्ड कहा जाता है। इसीलिए इस सिद्धान्त का नाम क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त या क्रिस्टल फील्ड थ्योरी है। यह सिद्धान्त d कक्षाओं के भिन्न ऊर्जाओं वाले विभिन्न समूहों में विखण्डन के क्रम में परिणामी टूटन पर केन्द्रित होती है, जिस (विखण्डन) का उपयोग ऑप्टिकल स्पेक्ट्रा, तापगतिकी स्थिरता और चुम्बकीय गुणों को युक्तियुक्त बनाने और अंतर्संबंधित करने में किया जाता है।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की पूर्वधारणाएँ:

1. जटिल के केन्द्रीय धातु का धनायन लिगेण्ड्स से घिरा होता है।
2. आयनिक लिगेण्ड्स (जैसे: F^- , Cl^- , CN^- आदि) को ऋणात्मक बिन्दु-आवेश माना जाता है, जबकि उदासीन लिगेण्ड्स (जैसे: H_2O , NH_3 आदि) को ऋणात्मक बिन्दु-द्विध्रुवीय माना जाता है जहाँ इस लिगेण्ड द्विध्रुवीय का ऋणात्मक छोर धातु के धनायन की ओर होता है।
3. एक धनावेशित केन्द्रीय धातु को धनात्मक बिन्दु-आवेश माना जाता है, जबकि एक उदासीन केन्द्रीय धातु को धनात्मक बिन्दु-द्विध्रुवीय माना जाता है।
4. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुसार, धनावेशित धातु आयन और ऋणावेशित लिगेण्ड्स के बीच का आकर्षण शुद्ध रूप से विद्युतस्थितिक अथवा कोलम्बिक होता है।
5. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त धातु आयन और लिगेण्ड्स के बीच कक्षाओं के मिश्रण की अवधारणा नहीं मानता है यानी यह कक्षाओं के ओवरलैपिंग को नहीं मानता।
6. जब लिगेण्ड गोलाकार तरीके से केन्द्रीय धातु के नजदीक जाता है, भरी हुई पाँचों d -कक्षाएँ समान विकर्षण महसूस करेंगी। लेकिन निर्मित अणु की ऊर्जा कम-से-कम बनाए रखने के लिए लिगेण्ड्स खुद को अन्य आकार में व्यवस्थित कर लेते हैं जो विभिन्न d -कक्षाओं को अलग-अलग तरीके से प्रभावित करता है जिसकी वजह से d -कक्षाएँ विभाजित हो जाती हैं।

आइए, अष्टकोणीय ज्यामिति का एक उदाहरण लेकर इस सिद्धान्त की व्याख्या करते हैं। आप सभी जानते हैं कि अष्टकोणीय ज्यामिति उपसहसंयोजी संख्या 6 के लिए निर्मित होती है। यानी किसी खास उदाहरण में धातु M छः लिगेण्ड्स L से

घिरा हुआ है। इस तरह हमारा सामान्य उदाहरण हुआ [ML6], जो कि उदासीन प्रजाति का हो भी सकता है या नहीं भी हो सकता है। (चित्र 7.1)

अष्टकोणीय क्षेत्र में क्रिस्टल क्षेत्र का विखण्डन:

इस सिद्धान्त के अनुसार, धातु M एक धनात्मक बिन्दु आवेश या धनात्मक बिन्दु द्विध्रुवीय है, जबकि लिगेण्ड्स ऋणात्मक बिन्दु आवेश या ऋणात्मक बिन्दु द्विध्रुवीय हैं। इन दोनों के बीच का आकर्षण पूरी तरह विद्युतस्थितिक होता है। इसलिए शुरू में हम ऐसा मान लेते हैं कि लिगेण्ड से सभी लिगेण्ड्स अनन्त दूरी पर स्थित हैं। आधारभूत मान्यताओं के अनुसार बलों की रेखाएँ धनायन से निकलकर ऋणायन पर गिरती हैं। यह विद्युतस्थितिक आकर्षण बल ही रासायनिक बंधन बनाने के लिए पूरी तरह जिम्मेदार होता है और बंधन बनने में लगने वाली ऊर्जा का मान निम्नलिखित सूत्र से प्राप्त किया जा सकता है:

$$\text{बंधन ऊर्जा} = q_1q_2/4\pi\epsilon r^2$$

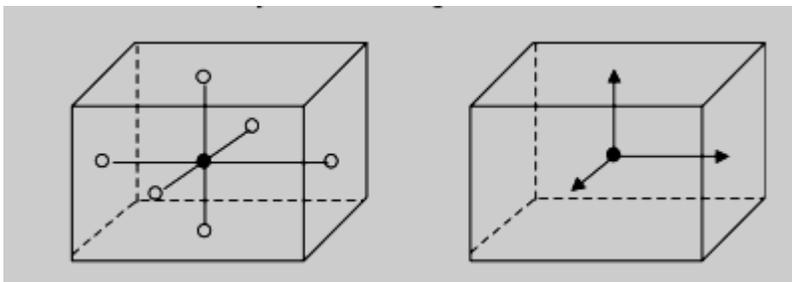
मैं समझता हूँ कि आप सभी इस सूत्र से परिचित हैं। यहाँ q_1 और q_2 क्रमशः धनायन यानी केन्द्रीय धातु का और ऋणायन यानी लिगेण्ड का आवेश है और r धातु और लिगेण्ड के बीच की बंधन दूरी है। हालाँकि बंधन ऊर्जा का इस तरीके से निकाला गया मान बंधन ऊर्जा के प्रायोगिक मान से मेल नहीं खाता, विशेष रूप से तब, जब M कोई संक्रमण धातु परमाणु अथवा आयन हो। धातुओं के मुख्य वर्गों और संक्रमण धातुओं में अन्तर का कारण केवल d -कक्षाएँ ही होती हैं। इसलिए केन्द्रीय धातु आयन की d -कक्षाओं पर विद्युतस्थितिक प्रभाव को विस्तार से समझते हैं।

तो जब धातु से लिगेण्ड अनन्त दूरी पर स्थित होता है, तो यह आकर्षित होता है और इस आकर्षण की वजह से धातु की पाँच d -कक्षाओं की ऊर्जा कम होने लगती है। धातु से एक खास दूरी तक यह आकर्षण हावी रहता है। लेकिन एक निश्चित बिन्दु तक पहुँचने के बाद धातु की कक्षाओं में उपस्थित इलेक्ट्रॉन्स क़रीब आने वाले ऋणात्मक आवेशित लिगेण्ड्स से विकर्षण महसूस करने लगते हैं। इससे पाँच d -कक्षाओं की ऊर्जा बढ़ती है। हालाँकि बराबर मात्रा में बढ़ने वाली ऊर्जा की यह स्थिति परिकल्पना मात्र है (चित्र: 7.2)। अब केन्द्रीय धातु की ऊर्जा कम करने के लिए लिगेण्ड्स खुद को

एक विशेष तरीके से व्यवस्थित करते हैं। ML_6 के मामले में यह व्यवस्था अष्टकोणीय होती है।

अष्टकोणीय ज्यामिति:

एक घनाकार कमरे का विचार करते हुए एक त्रिआयामी मॉडल को समझना बेहतर रहेगा (चित्र: 7.1)। घन के केन्द्र पर, जो तीनों आयामों का केन्द्रबिन्दु भी माना जाता है, धातु स्थित होता है। तीनों अक्ष X-, Y- और Z- समअष्टभुज (समअष्टकोण) के कोनों की दिशा को दर्शाते हैं। एक घन में, आप कल्पना कर सकते हैं कि तीन अक्षों, X-, Y- और Z- के रूप में तीन लम्बवत रेखाएँ केन्द्रीय धातु आयन से होकर गुजर रही हैं। छहों लिगेण्ड्स इन अक्षों की दिशाओं से ही आ रही हैं और ये घन के सभी छः पृष्ठतलों के केन्द्र पर स्थित हो जाती हैं। इस तरह धातु घन के ठीक बीचोंबीच स्थित होता है जबकि लिगेण्ड्स इस घन के पृष्ठतल के बीचोंबीच। इस तरह हरेक अक्ष पर दो लिगेण्ड्स M की ओर आ रहे होते हैं, लेकिन विपरीत दिशाओं से।

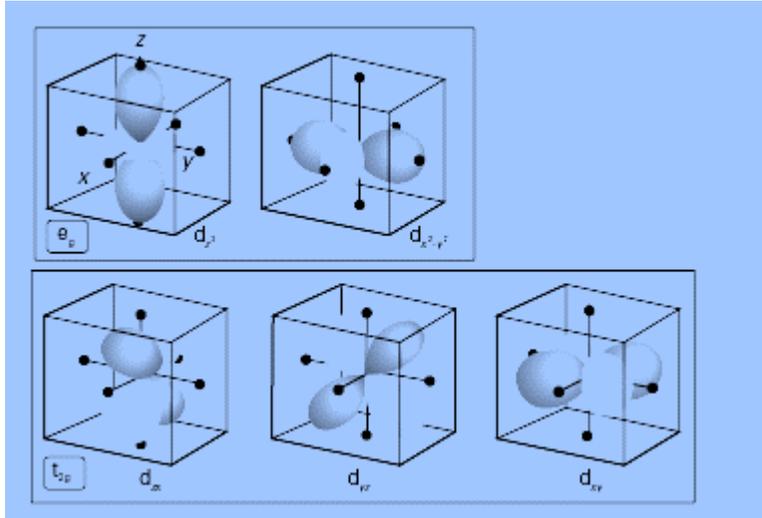


चित्र 3.3: अष्टकोणीय जटिल की अष्टकोणीय ज्यामिति

यहाँ प्रदर्शित मॉडल में आप देख सकते हैं। आप देख सकते हैं कि अष्टकोणीय ज्यामिति में छहों लिगेण्ड्स अक्षीय स्थिति के साथ परस्पर क्रियाशील हैं। जब लिगेण्ड, धातु से एक निश्चित दूरी तक पहुँच जाते हैं, तब इलेक्ट्रॉन धारण की हुई धातु की कक्षाओं को नजदीक आते लिगेण्ड्स से प्रभावी विकर्षण महसूस होने लगता है। कक्षा s गोलाकार होती है, जबकि कक्षा p की अभिमुखता p_x , p_y और p_z अक्षों की ओर होती है और इस तरह इन सभी कक्षाओं की ऊर्जा समान रूप से बढ़ती है। लेकिन d-कक्षाओं के मामले में ऐसा नहीं होता है। d- उपकोश पाँच d-कक्षाओं से बना होता है

यानी d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षाओं से। इन पाँच d-कक्षाओं का आकार चित्र 7.2 में दर्शाया गया है।

➤ अष्टकोणीय क्षेत्र में d-कक्षाओं का विखण्डन :



चित्र 3.4: अष्टकोणीय जटिल में लिगेण्ड्स के सापेक्ष पाँच d-कक्षाओं की अभिमुखता e_g कक्षाएँ और t_{2g} कक्षाएँ

d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन की परलिका अथवा लौ (लोब) अक्षों की दिशा में होती है और ये लिगेण्ड्स के पास ही इकट्ठे रहते हैं, जबकि d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षाओं में ये लिगेण्ड्स के बीच की जगह में एकत्रित होते हैं। इसके परिणामस्वरूप d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ में d कक्षाएँ लिगेण्ड्स के ऋणात्मक आवेश द्वारा अधिक शक्ति से विकर्षित होती हैं और इस तरह इन कक्षाओं की ऊर्जा गोलाकार रूप से सममित व्यवस्था की तुलना में अधिक होती है। जबकि d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षाओं के समूह, जो अक्षों के बीच में अवस्थित होते हैं, गोलाकार रूप से सममित व्यवस्था की तुलना में कम विकर्षित होती हैं। इस तरह अष्टकोणीय ज्यामिति में पाँचों d-कक्षाओं की ऊर्जा अब समान नहीं रह जाती है इसलिए ये कक्षाओं के दो समूह में विभाजित हो जाती हैं। ग्रुप थ्योरी (समूह सिद्धान्त) में दो कक्षाओं के समूह को वर्ण e के द्वारा और तीन कक्षाओं के समूह को वर्ण t के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इनके सममितिक (सिमेट्रिक) प्रदर्शन में, सममिति केन्द्र से सममित अणु को, जिनकी कक्षाएँ भी

सममिति केन्द्र से सममित होती हैं, जेराड (gerade) कहा जाता है और इन्हें सबस्क्रिप्ट g से दर्शाया जाता है। लेकिन यदि ऐसी सममित कक्षाओं वाली कक्षा में कोई सममिति केन्द्र नहीं होता है तो इसे अनजेराड कहते हैं और इसे सबस्क्रिप्ट u से दर्शाते हैं। सबस्क्रिप्ट 1 और 2 के स्रोत का पता आप खुद लगाएँगे। एक अष्टकोणीय अणु में सममिति का केन्द्र मौजूद होता है। चूँकि एक दिशा में लिगेण्ड तक पहुँचने के लिए जितनी दूरी तय करनी होती है, उतनी ही दूरी विपरीत दिशा में अन्य लिगेण्ड तक पहुँचने के लिए भी तय करनी पड़ती है। इसलिए सममिति केन्द्र के सापेक्ष d-कक्षाओं की सममिति प्राप्त करना इच्छित हो सकता है। आप देख सकते हैं सममिति केन्द्र के सापेक्ष d-कक्षाएँ सममित होती हैं। क्योंकि जब हम किसी खास दिशा में जाते हैं, d-कक्षा की परलिका का फेज विपरीत दिशा में जाने पर भी वही रहता है, बदलता नहीं है। इसलिए d-कक्षाओं को दर्शाने के लिए एक सबस्क्रिप्ट g लिखा जाता है। आप इसे चित्र में देख सकते हैं। इस प्रकार, यहाँ कक्षाओं के दो समूह d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ हैं, जिनमें सममिति केन्द्र मौजूद होता है जिसे e_g लिखकर प्रदर्शित किया जाता है, जबकि तीन कक्षाओं के समूह, d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} , जो आने वाले लिगेण्ड्स से कम विकर्षित किए जाते हैं, t_{2g} द्वारा प्रदर्शित किए जाते हैं। इस प्रकार आने वाले लिगेण्ड्स के प्रभाव में पाँच d-कक्षाएँ जो कि मूलतः विकृत होकर धात्विक धनायन में बदल चुकी होती हैं, अब दो स्तरों में विभाजित हो जाती हैं: t_{2g} स्तर, जिनकी ऊर्जा तीन बार स्तरहीन होकर कम हो चुकी होती है, और e_g स्तर जिनकी ऊर्जा दो बार स्तरहीन होने से तुलनात्मक रूप से अधिक होती है। धातु के धनायन के पाँच d-कक्षाओं का विभिन्न ऊर्जा वाले दो समूह में बँटवारे को क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन (क्रिस्टल फील्ड स्प्लिटिंग) कहते हैं।

t_{2g} और e_g समूहों के बीच ऊर्जा के अन्तर को Δ_o या $10 Dq$ के द्वारा दर्शाया जाता है जहाँ Δ_o में सबस्क्रिप्ट O एक अष्टकोणीय क्रिस्टल क्षेत्र को सूचित करता है। ऊर्जा का यह अन्तर केन्द्रीय धातु के धनायन की d-कक्षाओं पर लिगेण्ड्स द्वारा अवकल (अन्तर सम्बन्धी) विद्युतस्थितिक क्षेत्र के प्रभाव से उत्पन्न होता है और इसे क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा (क्रिस्टल फील्ड स्प्लिटिंग एनर्जी) कहते हैं। वह ऊर्जा स्तर जो

काल्पनिक गोलाकार सममितिक परिवेश के समतुल्य होता है, (ऊर्जा) स्तरों की सरणी में बैरी केन्द्र के रूप में परिभाषित किया जाता है। दो e_g कक्षाएँ बैरी केन्द्र के $3/5 \Delta_0$ ऊपर और तीन t_{2g} कक्षाएँ बैरी केन्द्र के $2/5 \Delta_0$ नीचे स्थित हैं (चित्र 3.5). ये मान नीचे दिए गए दो समीकरणों से आसानी से निकले जा सकते हैं:

मान लेते हैं कि प्रत्येक t_{2g} कक्षा की ऊर्जा x है और प्रत्येक e_g कक्षा की ऊर्जा y है। मान लेते हैं कि बैरी केन्द्र हमारा सन्दर्भ बिन्दु है तब x का मान ऋणात्मक और y का मान धनात्मक होगा। चूँकि t_{2g} और e_g के बीच के ऊर्जा के अन्तर को Δ_0 से दर्शाया जाता है। इसलिए t_{2g} और e_g के बीच के ऊर्जा स्तर का अन्तर Δ_0 के बराबर होगा।

इस प्रकार,
$$Y - X = \Delta_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

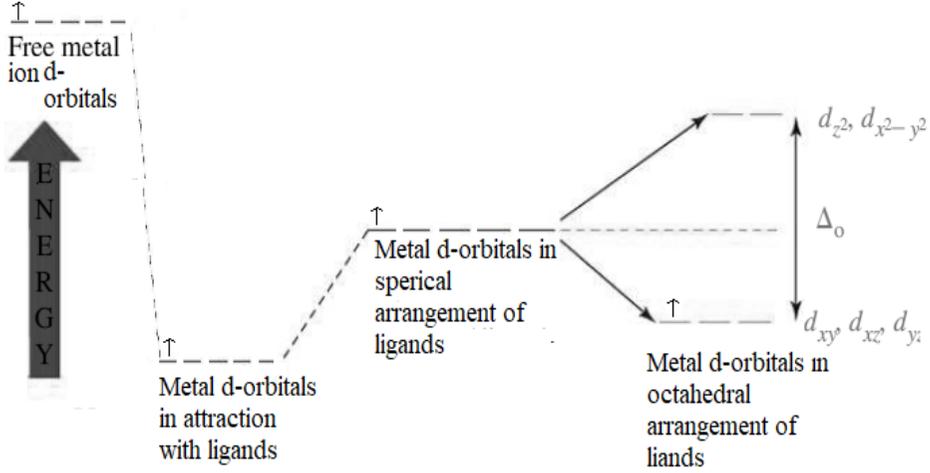
साथ ही, जब d-कक्षा में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता है या सभी पाँच d-कक्षाएँ सममितिक क्षेत्र की होती हैं तो कुल ऊर्जा को बैरी केन्द्र की ऊर्जा के बराबर होना चाहिए। इसलिए d-कक्षाओं में जब सभी 10 इलेक्ट्रॉन अष्टकोणीय सममिति में व्यवस्थित होते हैं, इस पूरे तन्त्र की कुल ऊर्जा शून्य होनी चाहिए। e_g स्तर की ऊर्जा वाले हरेक इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा Y मात्रा में बढ़ जाएगी, जबकि t_{2g} ऊर्जा स्तर वाले हरेक इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का मान पर स्थिर (स्टेबलाइज) रहेगा। इस तरह 10 इलेक्ट्रॉनों के मामले में कुल ऊर्जा होगी

$$4Y + 6X = 0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

उपर्युक्त दोनों समीकरणों को हल करने से Y का मान $+3/5 \Delta_0$ और X का मान $-2/5 \Delta_0$ निकलता है। इसतरह हरेक t_{2g} कक्षा की ऊर्जा बैरी केन्द्र से $0.4\Delta_0$ कम होती है या आप यह भी कह सकते हैं कि हरेक t_{2g} कक्षा की ऊर्जा बैरी केन्द्र से $0.4\Delta_0$ पर स्थिर होती है और e_g कक्षा में मौजूद हरेक इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा $0.6 \Delta_0$ मात्रा में अस्थिर (डिस्टेबलाइज) हो जाती है। इस आधार पर, आइए एक विशेष अष्टकोणीय मामले में स्थिरीकरण ऊर्जा का मान निकालते हैं।

क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा यानी क्रिस्टल फील्ड स्टेबलाइजेशन एनर्जी (सीएफएसइ) = $[-0.4p+0.6q]\Delta_0$ (पेयरिंग की ऊर्जा को छोड़कर)

यहाँ p है t_{2g} समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या, जबकि q है e_g समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या।



चित्र 3.5: d^1 व्यवस्था के लिए क्रिस्टल विखण्डन का चित्र

अष्टकोणीय जटिल में केन्द्रीय धातु आयन के लिए d^x विन्यास ($x = 0$ to 10) की क्रिस्टल फील्ड स्टेबलाइजेशन एनर्जी (सीएफएसइ):

अष्टकोणीय क्रिस्टल क्षेत्र में d इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा और गोलाकार क्रिस्टल क्षेत्र (समस्थानिक क्षेत्र) में d इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा के अन्तर को सीएफएसइ कहते हैं। हम पहले ही देख चुके हैं कि t_{2g} समूह की ऊर्जा घटकर $2/5 \Delta_o$ होती है, जबकि e_g समूह की ऊर्जा बढ़कर $3/5 \Delta_o$ होती है। अब मान लेते हैं कि एक d^x आयन जिसका विन्यास $t_{2g}^p t_{2g}^q e_g^p e_g^q$ है, जहाँ p, t_{2g} समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है और q, e_g समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है, साथ ही $x = p + q$.

विन्यास $t_{2g}^p t_{2g}^q e_g^p e_g^q$ के लिए ऊर्जा में परिवर्तन (Δ_o के प्रारूप में) = t_{2g} समूह में p इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा में कमी + e_g समूह में q इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा में बढ़ोत्तरी

$$= (-0.4p + 0.6q) \Delta_o \quad (\text{पेयरिंग बनाने की ऊर्जा को छोड़कर}) \dots \dots \dots (i)$$

अब, चूँकि $\Delta_o = 10 Dq$,

विन्यास $t_{2g}^p e_g^q$ के लिए ऊर्जा में परिवर्तन (Dq के प्रारूप में)

$$= (-4p + 6q) Dq \quad (\text{पेयरिंग बनाने की ऊर्जा को छोड़कर}) \dots \dots \dots (ii)$$

उपर्युक्त समीकरण में हमने d^x आयन की पेयरिंग बनाने की ऊर्जा, P , को छोड़ दिया है, जिसके बारे में हम अगले मोड्यूल में जानेंगे।

लेकिन उससे पहले आइए हम एक प्रश्न हल करते हैं ताकि सीएफएसइ की अवधारणा को अच्छी तरह समझ सकें।

प्रश्न: $d-d$ संक्रमण की वजह से जटिल $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ पराबैगनी किरणों को $20,300 \text{ cm}^{-1}$ की दर से अवशोषित करता है। इस तन्त्र के लिए क्रिस्टल फील्ड स्प्लिटिंग और क्रिस्टल फील्ड स्टेबलाइजेशन एनर्जी का मान निकालें। दिया गया है कि $1 \text{ kJ/mol} = 83.7 \text{ cm}^{-1}$ ।

उत्तर: जटिल $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ में केन्द्रीय धातु आयन Ti^{3+} है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ होता है। इसतरह d सबशेल को केवल एक इलेक्ट्रॉन मिलता है। ऑफबाउ नियम के अनुसार, यह इलेक्ट्रॉन किसी t_{2g} कक्षा में जाएगा। t_{2g} कक्षा का यह इलेक्ट्रॉन एक फोटोन की $20,300 \text{ cm}^{-1}$ ऊर्जा अवशोषित कर e_g स्तर में पहुँच जाता है। इसप्रकार $20,300 \text{ cm}^{-1}$ ऊर्जा क्रिस्टल फील्ड स्प्लिटिंग यानी Δ_o के मान के बराबर होगा।

इसतरह, $\Delta_o = 20300 \text{ cm}^{-1} = 20300/83.7 \text{ KJ/mol} = 243 \text{ KJ/mol}$.

अब, क्रिस्टल फील्ड स्टेबलाइजेशन एनर्जी यानी सीएफएसइ = $(-0.4p + 0.6q) \Delta_o$

जहाँ p , t_{2g} समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है और q , e_g समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है। आप देख सकते हैं कि यहाँ $p=1$ और $q=0$ है।

इसलिए, सीएफएसइ = $(-0.4 \times 1 + 0.6 \times 0) \Delta_o = -0.4 \Delta_o$

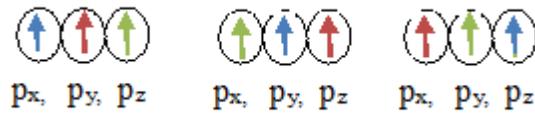
उपर्युक्त परिणाम में Δ_o का मान रखने पर, सीएफएसइ = $-0.4 \times 243 \text{ KJ/mol} = 97.2 \text{ KJ/mol}$.

हमने यह जाना है कि लिगेंड क्षेत्र की वजह से पाँच d -कक्षाएँ अपकर्षित होकर खण्डित हो जाती हैं और d -कक्षाओं के विखण्डन का प्रकार उसकी ज्यामिति के अनुसार अलग-अलग होता है। तो जब पाँच d -कक्षाएँ अपकर्षित होकर खण्डित हो जाती हैं, एक समुचित प्रश्न दिमाग में कौंधता है कि तब ऑफबाउ सिद्धान्त और हुन्ड का नियम किस तरह लागू होगा? उदाहरण के लिए, d^4 व्यवस्था में या तो $t_{2g}^3 e_g^1$ विन्यास हो सकता है या $t_{2g}^4 e_g^0$ विन्यास। ऑफबाउ सिद्धान्त के अनुसार, “सभी ऊर्जा-स्तर और उपस्तर ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में भरे जाते हैं।” इस प्रकार, अणु की कुल ऊर्जा निम्नतम रह सके, इसलिए कमतर ऊर्जा वाले उपस्तर में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने से पहले ऊच्चतर ऊर्जा के उपस्तर में इलेक्ट्रॉनों का भरा जाना बिल्कुल भी नहीं होना चाहिए। इस प्रकार, $2s$ उपस्तर को पूरी तरह भरने के बाद ही इलेक्ट्रॉन $2p$ उपस्तर में जा सकते हैं। हमारे उदाहरण में अपकर्षित कक्षाओं के दोनों समूह एक ही d -उपस्तर के हिस्से हैं।

तब क्या होगा यदि d -कक्षाओं का अपकर्षण रुकेगा? इलेक्ट्रॉन किस तरह से भरे जाएँगे?

साथ ही, अधिकतम गुणकता वाले हुन्ड के नियम के अनुसार, “मूल अवस्था में, अपकर्षित होने वाली कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन इस तरह व्यवस्थित होते हैं जिससे कि अधिकतम इलेक्ट्रॉन गुणकता उत्पन्न हो सके।” यानी कि अपकर्षित कक्षाओं के किसी समूह के लिए, चूँकि इलेक्ट्रॉन का युग्मित होना केवल एक बार ही संभव है, सभी अपकर्षित कक्षाओं में एक-एक इलेक्ट्रॉन ही होंगे। इसलिए प्रश्न उठता है कि क्या हमें t_{2g} और e_g को कक्षाओं का नया समूह मानना चाहिए या इन्हें d -कक्षाओं का ही एक हिस्सा मानकर दोनों नियमों की वैधता सिद्ध करना चाहिए?

इन सवालों के जवाब के लिए हमें फिर से शुरुआती अवधारणाओं को याद करना होगा। दरअसल, कक्षाएँ दो तरह की होती हैं: वे कक्षाएँ जिनमें एक ही इलेक्ट्रॉन होते हैं उन्हें अनुचुम्बकीय (पैरामैग्नेटिक) कक्षाएँ कहते हैं और जिन कक्षाओं में दो (युग्मित) इलेक्ट्रॉन होते हैं वे प्रति-चुम्बकीय कक्षाएँ कही जाती हैं। सभी अनुचुम्बकीय कक्षाएँ खुद को इस प्रकार से अनुस्थापित करती हैं ताकि बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र को सहयोग प्राप्त हो यानी ये बाह्य चुम्बकीय क्षेत्र के प्रति आकर्षण प्रदर्शित करती हैं। असल में सभी इलेक्ट्रॉनों का यह कार्य है कि वे अणु के केन्द्र के चारों ओर स्थित गोलाकार स्थान को पूरी तरह दखल कर के रखें। इस प्रकार, अपकर्षित कक्षाओं के इलेक्ट्रॉन आपस में अपने स्थान की अदला-बदली करते रहते हैं ताकि अणु के केन्द्र के चारों ओर स्थित गोलाकार स्थान को पूरी तरह दखल कर सकें। एक ही दिशा में घूर्णन काटने वाले दो या दो से अधिक इलेक्ट्रॉन जब आपस में स्थान का विनिमय (अदला-बदली) करते हैं, जिसके फलस्वरूप अणु में इलेक्ट्रॉनों की इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था में कुल बदलाव कुछ भी नहीं होता है, तब इस प्रक्रिया में अणु स्थिर हो जाता है और थोड़ी मात्रा में ऊर्जा निर्मित होती है। इस ऊर्जा को विनिमय-ऊर्जा कहते हैं और जैसा कि मैंने कहा यह अणु को स्थिर बनाता है। उदाहरण के लिए एक p^3 व्यवस्था में स्थान का विनिमय निम्नलिखित कक्षा व्यवस्था में देखा जा सकता है (चित्र 3.6)। विभिन्न कक्षाओं में तीन इलेक्ट्रॉनों के चक्करों (स्पिन) को नीले, लाल और हरे रंग से दर्शाया गया है। इस तरह, इलेक्ट्रॉनों के स्थान-विनिमय के कारण उन्मुक्त हुई ऊर्जा को विनिमय-ऊर्जा कहते हैं।

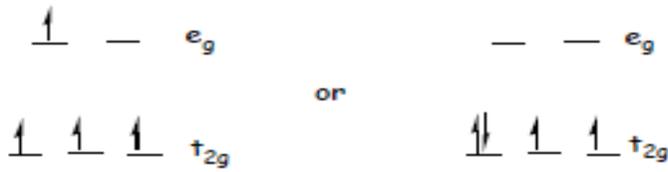


चित्र 3.6: p^3 विन्यास में इलेक्ट्रॉनों के विनिमय का प्रदर्शन

दूसरी ओर, युग्मित इलेक्ट्रॉन धारित कक्षाओं में कुल चुम्बकीय पल नहीं पाया जाता है और ये सभी बाह्य क्षेत्रों को विकर्षित करती हैं। इस प्रकार, युग्मित इलेक्ट्रॉन धारित सभी कक्षाएँ स्वभाविक रूप से इस व्यवस्था की ऊर्जा को बढ़ा देती हैं। साथ ही, किसी कक्षा में इलेक्ट्रॉनों का युग्म बनने से इलेक्ट्रॉनिक विकर्षण उत्पन्न होता है। इसलिए इलेक्ट्रॉनों का युग्म बल लगाकर ही बनता है। युग्मिक-ऊर्जा वह ऊर्जा है जो इन कक्षाओं को बलपूर्वक युग्म बनाने के लिए अणु प्रदान

करता है। इलेक्ट्रॉनों के बीच का विकर्षण बल जितना अधिक होगा, युग्मिक-ऊर्जा भी उतनी ही अधिक होगी। हुन्ड के नियम की वैधता के आधार में ये दो प्रकार की ऊर्जाएँ ही हैं: विनिमय-ऊर्जा और युग्मिक-ऊर्जा। अब फिर से अष्टकोणीय क्रिस्टल क्षेत्र में d^4 व्यवस्था पर आते हैं। पहले तीन इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने में कोई भी संदेह नहीं है। स्वभाविक रूप से t_{2g} उपस्तर में वे एक-एक कर भरेंगे और अर्द्ध-पूरित सी व्यवस्था बनाएँगे। अब चौथा इलेक्ट्रॉन e_g कक्षाओं के समूह में जा सकता है, लेकिन इसके लिए इस तन्त्र को क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन Δ_o के बराबर ऊर्जा की जरूरत होगी। साथ ही, चौथा इलेक्ट्रॉन किसी t_{2g} कक्षा में भी जा सकता है। लेकिन इसके लिए इस तन्त्र को अतिरिक्त ऊर्जा की जरूरत होगी जिसकी मात्रा युग्मिक-ऊर्जा P के बराबर होगी। इसप्रकार ऐसी सभी व्यवस्थाओं में Δ_o और P के बीच समुचित प्रतियोगिता चलती है। जिस व्यवस्था में ऊर्जा की कम मात्रा लगती है, इलेक्ट्रॉन उसी में दाखिल होता है। d^4 व्यवस्था के मामले में यदि $\Delta_o > P$ होता है तब इलेक्ट्रॉन e_g स्तर में कूद नहीं जाता है बल्कि t_{2g} समूह की किसी कक्षा में युग्मित होना पसन्द करता है। इससे निम्न घूर्णन वाले जटिल यानी 'लो स्पिन कॉम्प्लेक्स' का निर्माण होता है। इसी प्रकार, जब $\Delta_o < P$ होता है तब इलेक्ट्रॉन t_{2g} समूह की किसी कक्षा में जाने की बजाएँ किसी e_g कक्षा में जाना पसन्द करता है। इससे उच्च घूर्णन वाले जटिल यानी 'हाई स्पिन कॉम्प्लेक्स' का निर्माण होता है। इस अवधारणा का सामान्यीकरण करते हुए यह कहा जा सकता है कि उन सभी व्यवस्थाओं में जिनमें $\Delta_o > P$ होता है, इलेक्ट्रॉन t_{2g} समूह की किसी कक्षा में युग्मित होता है और निम्न घूर्णन वाले जटिल यानी 'लो स्पिन कॉम्प्लेक्स' का निर्माण करता है। दूसरी ओर, ऐसी व्यवस्थाओं में जिनमें $\Delta_o < P$ होता है, पाँच d -कक्षाएँ (तीन t_{2g} कक्षाएँ और दो e_g कक्षाएँ) पहले एक-एक इलेक्ट्रॉन से भरी जाती हैं तब युग्म बनने की शुरुआत होती है। इस तरह उच्च घूर्णन वाले जटिल यानी 'हाई स्पिन कॉम्प्लेक्स' का निर्माण करती हैं। नीचे दिए गए चित्र में कक्षा के इस वर्णन का सारांश है:

Cr^{2+} के d^4 का उदाहरण लेते हैं। इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने की यहाँ दो सम्भावनाएँ हैं:



$t_{2g}^3 e_g^1$ - 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन

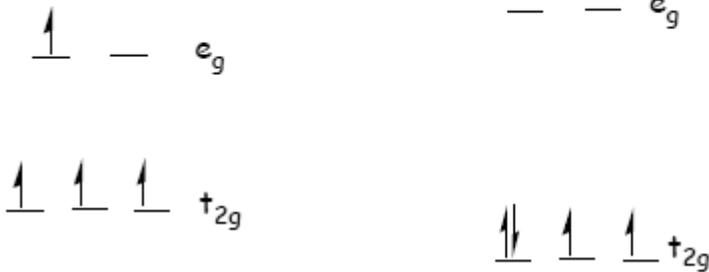
$t_{2g}^2 e_g^2$ - 2 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन

चित्र 3.7: अष्टकोणीय क्रिस्टल क्षेत्र परिवेश में d4 विन्यास में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने की सम्भावनाएँ

यह याद रखना चाहिए कि किसी e_g कक्षा में इलेक्ट्रॉन के जाने में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा खर्च होती है लेकिन t_{2g} कक्षाओं में भी इलेक्ट्रॉन के युग्मित होने में ऊर्जा की ज़रूरत होती है। किसी धातु आयन के लिए युग्मिक ऊर्जा, P, लिगेण्ड्स के प्रकार से लगभग स्वतन्त्र होता है (लेकिन यह धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था पर ज़रूर निर्भर होता है)। हालाँकि, लिगेण्ड के साथ Δ_o परिवर्तित होता है।

HIGH SPIN

LOW SPIN



उदाहरण 1: कम Δ_o ; $\Delta_o < P$

उदाहरण 2: अधिक Δ_o ; $\Delta_o > P$

चित्र 3.8: अष्टकोणीय क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के पैटर्न में किसी d4 विन्यास में निम्न और उच्च घूर्णन की व्यवस्था का कक्षा चित्र

एक आयन का उदाहरण लेते हैं जिसमें $t_{2g}^p e_g^q$ विन्यास हो, जिसमें p और q क्रमशः है t_{2g} समूह और e_g समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है और $x = p + q$.

$t_{2g}^p e_g^q$ विन्यास के लिए ऊर्जा में परिवर्तन (Δ_o के पदों में) = t_{2g} समूह में p इलेक्ट्रॉनों के कारण आई ऊर्जा में कमी + e_g समूह में q इलेक्ट्रॉनों के कारण हुई ऊर्जा में वृद्धि

$$= (-0.4p + 0.6q) \Delta_o \text{ (युग्मिक ऊर्जा को छोड़कर)} \dots\dots\dots(i)$$

इस समीकरण में हमने d^x आयन की युग्मिक ऊर्जा, P , को ध्यान में नहीं रखा है।

युग्मिक ऊर्जा में दो पदों का समावेश होता है:

अ) इलेक्ट्रॉनों के युग्म बनने के कारण विनिमय-ऊर्जा में कमी होती है।

ब) स्पिन-युग्मित इलेक्ट्रॉनों के बीच कोलम्बिक विकर्षण।

यदि आयन की युग्मिक ऊर्जा भी शामिल हो, तो आयन के सीएफएससी (CFSE) का मान नीचे दी गई अभिव्यक्ति से निकाला जा सकता है:

$$CFSE = (-0.4p + 0.6q) \Delta_o + mP \dots\dots\dots(iii)$$

अब, चूँकि $\Delta_o = 10 Dq$

$$= (-4p + 6q) Dq + mP \dots\dots\dots(iv)$$

यहाँ m का अर्थ है कक्षाओं के विखण्डन से निर्मित होने वाले इलेक्ट्रॉन युग्मों की कुल संख्या और

P = युग्मिक ऊर्जा का माध्य

समीकरण (iii) और (iv) का उपयोग सीएफएससी का मान (क्रमशः Δ_o और Dq के पदों में) निकालने में किया जाता है।

उच्च घूर्णन यानी कमजोर क्षेत्र वाले अष्टकोणीय जटिल के लिए सीएफएससी का मान निकालना:

ऐसा पाया गया है कि कुछ लिगेण्ड्स (जिन्हें कमजोर लिगेण्ड्स कहा जाता है) के प्रभाव में t_{2g} और e_g समूह की कक्षाओं के बीच ऊर्जा में बहुत कम अन्तर होता है।

इसलिए ऐसा माना जाता है कि इन दोनों समूहों में पाँचों d-कक्षाओं के इलेक्ट्रॉन हुन्ड के नियम के अनुसार t_{2g} और e_g समूह में वितरित होते हैं, जिसके अनुसार इलेक्ट्रॉनों का जोड़ा तभी बनेगा जब सभी पाँच d-कक्षाओं में एक-एक इलेक्ट्रॉन मौजूद हो। इस प्रकार कमजोर लिगेण्ड्स के क्रिस्टल क्षेत्र में पहले तीन इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर में, चौथा और पाँचवाँ इलेक्ट्रॉन e_g स्तर में, छठा, सातवाँ व आठवाँ इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर में, और आखिरी दो इलेक्ट्रॉन यानी नौवाँ और दसवाँ इलेक्ट्रॉन e_g समूह में प्रवेश करता है। कमजोर लिगेण्ड्स वाले अष्टकोणीय जटिल यौगिकों को कमजोर क्षेत्र या उच्च घूर्णन वाला जटिल कहा जाता है। उच्च घूर्णन या कमजोर क्षेत्र वाले अष्टकोणीय जटिलों के लिए d-कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने की प्रक्रिया और सीएफएससी का मान निम्नलिखित सूत्र के उपयोग से निकाला जा सकता है:

$$CFSE = (-0.4p + 0.6q) \Delta_o + mP$$

$$= (-4p + 6q) Dq + mP$$

यहाँ m d-कक्षाओं की विखण्डित और अखण्डित अवस्था में युग्मित इलेक्ट्रॉनों (की संख्या) का अन्तर है। d^0 से d^{10} की व्यवस्था के लिए सीएफएससी का मान सारणी 8.1 में दिया गया है। d^1 के मामले में एकमात्र इलेक्ट्रॉन t_{2g} में दाखिल होता है जो इस तन्त्र को $-0.4\Delta_o$ ऊर्जा से स्थिर करता है। d^2 में दो इलेक्ट्रॉन t_{2g} में दाखिल होते हैं और वे इस तन्त्र को $-0.8\Delta_o$ ऊर्जा से स्थिर करते हैं। कमजोर क्षेत्र परिवेश में d^3 व्यवस्था के लिए तीन इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षाओं में दाखिल होते हैं और वे इस तन्त्र को $-1.2\Delta_o$ ऊर्जा से स्थिर करते हैं। d^4 व्यवस्था के लिए तीन इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षाओं के समूह में दाखिल होते हैं और वे इस तन्त्र को $-0.4 \times 3 = -1.2\Delta_o$ ऊर्जा से स्थिर करते हैं लेकिन चौथा इलेक्ट्रॉन e_g कक्षाओं के समूह में दाखिल होता है और यह पूरे तन्त्र को $+0.6\Delta_o$ ऊर्जा से अस्थिर करता है। इसतरह सीएफएससी का कुल मान हो जाता है: $-1.2\Delta_o + 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o$.

सारणी 3.1: कमजोर क्षेत्र जटिलों में केन्द्रीय धातु आयन के dx विन्यास (जहाँ x = 1 से 10) में सीएफएससी का मान

d ^x विन्यास	t _{2g} और e _g कक्षाओं में d ^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण		m	CFSE = (-0.4p+0.6q) Δ _o + mP = (-4p+6q) Dq + mP
d ⁰	t _{2g} ⁰	e _g ⁰	0	0.0 Δ _o
d ¹	t _{2g} ¹	e _g ⁰	0	-0.4 Δ _o
d ²	t _{2g} ²	e _g ⁰	0	-0.8 Δ _o
d ³	t _{2g} ³	e _g ⁰	0	-1.2 Δ _o
d ⁴	t _{2g} ³	e _g ¹	0	-0.6 Δ _o
d ⁵	t _{2g} ³	e _g ²	0	0.0 Δ _o
d ⁶	t _{2g} ⁴	e _g ²	1	-0.4 Δ _o
d ⁷	t _{2g} ⁵	e _g ²	2	-0.8 Δ _o
d ⁸	t _{2g} ⁶	e _g ²	3	-1.2 Δ _o
d ⁹	t _{2g} ⁶	e _g ³	4	-0.6 Δ _o
d ¹⁰	t _{2g} ⁶	e _g ⁴	5	0.0 Δ _o

d⁵ के केस में, कमजोर क्षेत्र व्यवस्था में d⁵ का विन्यास t_{2g}³e_g² होगा। इसमें t_{2g} समूह का हरेक इलेक्ट्रॉन -0.4Δ_o से स्थिर होगा, जबकि e_g समूह का हरेक इलेक्ट्रॉन +0.6Δ_o से अस्थिर होगा। इसतरह सीएफएससी का कुल मान होगा: -1.2Δ_o+1.2Δ_o = 0 यानी d⁵ के मामले में अष्टकोणीय कमजोर क्षेत्र व्यवस्था में तन्त्र की कुल ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता है, क्योंकि पाँच d-कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन सममित तरीके से भरे हुए होते हैं। इसी प्रकार अन्य सभी विन्यासों के लिए सीएफएससी का मान निकला जा सकता है जो निम्नलिखित सारणी 3.1 में वर्णित है।

आप देख सकते हैं कि सीएफएससी का मान शून्य या ऋणात्मक है। इसका अर्थ यह है कि हरेक मामले में अष्टकोणीय ज्यामिति में अणु या तो और अधिक स्थायित्व प्रदान करता है अथवा कम-से-कम छः लिगेण्ड्स की गोलाकार व्यवस्था के सापेक्ष बराबर स्थायित्व बनाए रखता है और इसीलिए अणु खुद को गोलाकार व्यवस्था के बजाए अष्टकोणीय ज्यामिति में व्यवस्थित करते हैं।

मीमांसा बिन्दु: किसी d^{10} व्यवस्था में इलेक्ट्रॉनों के पाँच जोड़े होते हैं और कक्षाओं के विखण्डन से कोई ऊर्जा निर्मित नहीं होती है। तो क्या d^{10} की अष्टकोणीय व्यवस्था अणु को अस्थिर करती है?

उत्तर: मैं फिर आपसे कहूँगा कि आप समूचे चित्र की कल्पना करें। d^{10} व्यवस्था में परमाणु(ओं) के पास खुद ही पाँच जोड़े इलेक्ट्रॉन होते हैं और इस तरह बैरी केन्द्र परमाणु या आयन में स्वतः $+5P$ ऊर्जा होती है। इसलिए गोलाकार व्यवस्था और अष्टकोणीय व्यवस्था की ऊर्जा की तुलना करने पर यह पाया गया कि अष्टकोणीय अणु न तो (अधिक) स्थिर हो पाते हैं न ही अस्थिर।

निम्न घूर्णन वाले अष्टकोणीय जटिल (octahedral complex) के लिए सीएफएससी का मान निकालना:

मजबूत लिगेण्ड्स वाले अष्टकोणीय जटिल में d -इलेक्ट्रॉनों के t_{2g} और e_g कक्षाओं में बँटवारा हुण्ड के नियम के अनुसार नहीं होता है (यदि हम पाँच d -कक्षाओं को एक कक्षा-समूह मानें)। पहले छः इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षाओं में जाते हैं और बाकी बचे चार इलेक्ट्रॉन e_g कक्षाओं में। मजबूत लिगेण्ड्स वाले अष्टकोणीय जटिल निम्न घूर्णन वाले या मजबूत क्षेत्र वाले जटिल का निर्माण करते हैं। सीएफएससी के मान में d^1 से d^3 विन्यास तक और d^8 से d^{10} विन्यास तक कोई परिवर्तन नहीं होता है। Δ_o के मान को छोड़कर, यदि आप निम्न घूर्णन वाले जटिल के सीएफएससी मान की तुलना उच्च घूर्णन वाले जटिल के सीएफएससी मान से करेंगे तो पाएँगे कि निम्न घूर्णन यानी मजबूत क्षेत्र वाले जटिल में सीएफएससी का मान अधिक होता है, जबकि उच्च घूर्णन वाले यानी कमजोर क्षेत्र वाले जटिल में सीएफएससी का मान कम होता है। d^4 व्यवस्था में चौथा इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर में प्रवेश करता है क्योंकि यहाँ क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन की ऊर्जा युग्मिक-ऊर्जा से बहुत ज्यादा होती है। इस प्रकार, यहाँ चार

इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षाओं के समूह में दाखिल होते हैं जो इस पूरी व्यवस्था को $4 \times (-0.4\Delta_0) = -1.6\Delta_0$ से स्थिर करता है। साथ ही, यहाँ चौथा इलेक्ट्रॉन d-कक्षाओं की विखण्डित अवस्था में युग्मित होता है, जबकि d-कक्षाओं की अखण्डित अवस्था में यहाँ एक भी युग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है। इसलिए, इस व्यवस्था में +P ऊर्जा देनी पड़ती है ताकि स्तर में बलपूर्वक इलेक्ट्रॉन का जोड़ा बनाया जा सके। परिणामतः सीएफएससी का मान $-1.6\Delta_0 + P$ हो जाता है। इसी प्रकार, d^6 व्यवस्था में छः इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर में प्रवेश करते हैं जो $6 \times (-0.4\Delta_0) = -2.4\Delta_0$ ऊर्जा मुक्त कर स्थिरता प्रदान करते हैं। इसी समय में इस व्यवस्था में t_{2g} स्तर में इलेक्ट्रॉनों के तीन युग्म (जोड़े) होते हैं, जो d-कक्षाओं की अखण्डित अवस्था की तुलना में दो युग्म अधिक है। परिणामस्वरूप इस पूरे तन्त्र की कुल ऊर्जा $-2.4\Delta_0 + 2P$ हो जाती है। इसी प्रकार आप मजबूत क्षेत्र यानी निम्न घूर्णन वाली व्यवस्था में d^1 से d^{10} तक सभी विन्यासों की ऊर्जा का मान निकाल सकते हैं। निम्न घूर्णन यानी मजबूत क्षेत्र वाले अष्टकोणीय जटिल में d-कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने और सीएफएससी के मान का आकलन सारणी 8.2 में दिया गया है।

इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने के सन्दर्भ में निम्न बिन्दुओं पर ध्यान देना चाहिए:

दोनों सारणियों (सारणी 8.1 और सारणी 8.2) की तुलना करने पर निम्नलिखित निष्कर्ष दिए जा सकते हैं।

- लिगेंड मजबूत हो या कमजोर, d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 और d^{10} विन्यासों के लिए इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था समान होती है,
- सभी d^4 , d^5 , d^6 और d^7 विन्यासों के लिए निम्न घूर्णन और उच्च घूर्णन व्यवस्था में इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था अलग-अलग होती है। इन सभी मामलों में, निम्न घूर्णन वाले जटिल के सीएफएससी का मान अधिक होता है इसलिए इन्हें अधिक स्थायित्व प्राप्त होता है।

निम्न घूर्णन और उच्च घूर्णन जटिलों का निर्माण Δ_0 और P के मान की तुलना से सुनिश्चित होता है। किसी धातु अणु अथवा आयन की युग्मिक ऊर्जा इसकी विखण्डित अथवा अखण्डित अवस्था में अपरिवर्तित रहती है। इसप्रकार Δ_0 का मान ही निर्णायक भूमिका निभाता है कि निर्मित हुआ जटिल निम्न घूर्णन वाला होगा या उच्च घूर्णन वाला। इसलिए यह प्रश्न उठता है कि क्या हम उन कारणों की तलाश कर

सकते हैं जिनका प्रभाव क्रिस्टल क्षेत्र के विखण्डन पर पड़ता है, जो कि प्रकारान्तर से यह बताने में मदद कर सके कि निर्मित होने वाला जटिल निम्न घूर्णन वाला होगा या उच्च घूर्णन वाला?

सारणी 3.2: मजबूत क्षेत्र जटिलों में केन्द्रीय धातु आयन के d^x विन्यास (जहाँ $x = 1$ से 10) में सीएफएससी का मान

d^x विन्यास	t_{2g} और e_g कक्षाओं में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण		m	CFSE = $(-0.4p + 0.6q)\Delta_o + mP$ = $(-4p + 6q)Dq + mP$
d^0	t_{2g}^0	e_g^0	0	$0.0 \Delta_o$
d^1	t_{2g}^1	e_g^0	0	$-0.4 \Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	e_g^0	0	$-0.8 \Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	e_g^0	0	$-1.2 \Delta_o$
d^4	t_{2g}^4	e_g^0	1	$-1.6 \Delta_o + P$
d^5	t_{2g}^5	e_g^0	2	$-2.0 \Delta_o + 2P$
d^6	t_{2g}^6	e_g^0	3	$-2.4 \Delta_o + 2P$
d^7	t_{2g}^6	e_g^1	3	$-1.8 \Delta_o + P$
d^8	t_{2g}^6	e_g^2	3	$-1.2 \Delta_o$
d^9	t_{2g}^6	e_g^3	4	$-0.6 \Delta_o$
d^{10}	t_{2g}^6	e_g^4	5	$0.0 \Delta_o$

किसी क्रिस्टल क्षेत्र में अपकर्षित होती हुई d -कक्षाएँ खण्डित हो जाती हैं। उदाहरण के लिए, अष्टकोणीय तन्त्र में ये t_{2g} और e_g कक्षा समूहों में विभक्त हो जाती हैं। t_{2g} और e_g कक्षा समूहों के बीच ऊर्जा के अन्तर को क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा कहते हैं। इस प्रकार, e_g कक्षा समूहों में इलेक्ट्रॉनों के भरने के दौरान इस तन्त्र को क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा, Δ_o , के बराबर ऊर्जा की ज़रूरत होती है। निम्न घूर्णन या उच्च घूर्णन वाले जटिलों का निर्माण Δ_o और P के बीच की प्रतियोगिता का परिणाम होता

है। यदि $\Delta_o > P$, तो निम्न घूर्णन वाले जटिल बनते हैं जबकि $\Delta_o < P$ होने पर उच्च घूर्णन वाले जटिल। दोनों प्रकार, यानी निम्न घूर्णन और उच्च घूर्णन, के जटिलों में d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 और d^{10} के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास एकसमान होते हैं। d^4 , d^5 , d^6 और d^7 विन्यासों में निम्न घूर्णन वाले जटिलों के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा का मान (और इस तरह क्रिस्टल क्षेत्र स्थायित्व ऊर्जा यानी सीएफएसई) तदनु रूप उच्च घूर्णन जटिलों के मान से अधिक होता है। चूँकि युग्मिक ऊर्जा का मान विखण्डित या अखण्डित अवस्था में लगभग एकसमान ही होता है, तो केवल Δ_o के मान से ही यह निर्णय होता है कि निर्मित होने वाला जटिल निम्न घूर्णन का होगा या उच्च घूर्णन का।

सारणी 3.3: निम्न घूर्णन या उच्च घूर्णन वाले जटिल में सीएफएससी के मान की तुलना

d^x	निम्न घूर्णन वाले जटिल में क्रिस्टल क्षेत्र स्थायित्व ऊर्जा				उच्च घूर्णन वाले जटिल में क्रिस्टल क्षेत्र स्थायित्व ऊर्जा			
	t_{2g} और e_g कक्षाओं में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण	m	CFSE = $(-0.4p + 0.6q)\Delta_o + mP$	t_{2g} और e_g कक्षाओं में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण	m	CFSE = $(-0.4p + 0.6q)\Delta_o + mP$		
d^0	t_{2g}^0 e_g^0	0	$0.0 \Delta_o$	t_{2g}^0 e_g^0	0	$0.0 \Delta_o$		
d^1	t_{2g}^1 e_g^0	0	$-0.4 \Delta_o$	t_{2g}^1 e_g^0	0	$-0.4 \Delta_o$		
d^2	t_{2g}^2 e_g^0	0	$-0.8 \Delta_o$	t_{2g}^2 e_g^0	0	$-0.8 \Delta_o$		
d^3	t_{2g}^3 e_g^0	0	$-1.2 \Delta_o$	t_{2g}^3 e_g^0	0	$-1.2 \Delta_o$		
d^4	t_{2g}^4 e_g^0	1	$-1.6 \Delta_o + P$	t_{2g}^3 e_g^1	0	$-0.6 \Delta_o$		
d^5	t_{2g}^5 e_g^0	2	$-2.0 \Delta_o + 2P$	t_{2g}^3 e_g^2	0	$0.0 \Delta_o$		
d^6	t_{2g}^6 e_g^0	3	$-2.4 \Delta_o + 2P$	t_{2g}^4 e_g^2	1	$-0.4 \Delta_o$		
d^7	t_{2g}^6 e_g^1	3	$-1.8 \Delta_o + P$	t_{2g}^5 e_g^2	2	$-0.8 \Delta_o$		
d^8	t_{2g}^6 e_g^2	3	$-1.2 \Delta_o$	t_{2g}^6 e_g^2	3	$-1.2 \Delta_o$		
d^9	t_{2g}^6 e_g^3	4	$-0.6 \Delta_o$	t_{2g}^6 e_g^3	4	$-0.6 \Delta_o$		
d^{10}	t_{2g}^6 e_g^4	5	$0.0 \Delta_o$	t_{2g}^6 e_g^4	5	$0.0 \Delta_o$		

युग्मिक ऊर्जा का परिमाण: ऑक्सीकरण अवस्था +2 और +3 के लिए युग्मिक ऊर्जा का मान सारणी 3.4 में सूचीबद्ध किया गया है। आप देख सकते हैं कि उन मामलों में युग्मिक ऊर्जा का मान ज़्यादा है जिनमें इलेक्ट्रॉन अनुचुम्बकीय तरीके से यानी एकमात्र इलेक्ट्रॉन भरे हुए हैं। उदाहरण के लिए P का मान सबसे अधिक वहाँ है, जहाँ सभी कक्षाओं में एकमात्र इलेक्ट्रॉनों की ही उपस्थिति है।

सारणी 3.4: विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में कुछ धातु आयनों के लिए युग्मिक ऊर्जा का मान

विन्यास	धातु आयन का संकेत	P का मान (KJ/mol)	धातु आयन का संकेत	P P का मान (KJ/mol)
d ⁴	Cr ²⁺	244.3	Mn ³⁺	301.6
d ⁵	Mn ²⁺	285.0	Fe ³⁺	357.4
d ⁶	Fe ²⁺	229.1	Co ³⁺	282.6
d ⁷	Co ²⁺	250		

यहाँ आप तीन महत्वपूर्ण बिन्दुओं को देख सकते हैं:

1. P का मान d⁵ विन्यास में अधिकतम है।
2. इसी तरह आप देख सकते हैं कि Cr²⁺ के P का मान Fe²⁺ के P के मान से अधिक है, जबकि दोनों आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या चार ही है।
3. साथ ही, धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था में वृद्धि के साथ युग्मिक ऊर्जा के मान में वृद्धि होती है।

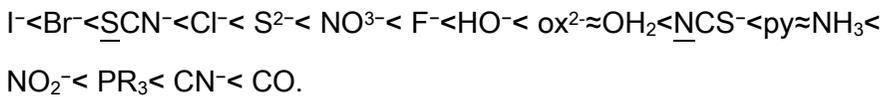
जैसे-जैसे इलेक्ट्रॉनों के जोड़ों की संख्या बढ़ती है, युग्मिक ऊर्जा भी बढ़ती है जिसकी वजह से स्थायित्व कम होता है और साथ ही कम होता है नाभिक और इलेक्ट्रॉनों के बीच का आकर्षण बल। आपने मोड्यूल 2 में संक्रमण धातुओं की परमाणु-त्रिज्या की अवधारणा के बारे में पढ़ा था। आपने देखा था कि एक आवर्त (पीरियड) में बाएँ से दाहिनी ओर जाते हुए स्कैंडियम से मैंगनीज तक परमाणु-

त्रिज्या कम होती जाती है। ऐसा विनियम ऊर्जा के बढ़ने से स्थायित्व में वृद्धि के कारण होता है। लेकिन मैंगनीज के बाद आकार का कम होना रुक जाता है। आयरन, कोबाल्ट और निकेल की त्रिज्याओं में शायद ही कोई बदलाव होता है और फिर कॉपर और जिंक का आकार बढ़ता है। यहाँ त्रिज्याओं के बढ़ने के कारणों में युग्मिक ऊर्जा को नजरअंदाज नहीं किया जा सकता है। युग्मिक ऊर्जा के बढ़ने के साथ ही, परमाणु का स्थायित्व कम होता जाता है जिसके परिणामस्वरूप परमाणु अथवा आयन का आकार बढ़ जाता है।

क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा (क्रिस्टल फील्ड स्प्लिटिंग एनर्जी) के मान को प्रभावित करने वाले कारक:

स्वतन्त्र रूप में या लिगेण्ड्स से घिरे होने पर या d-कक्षाओं के विखण्डित अथवा अखण्डित अवस्था में किसी धातु आयन के लिए युग्मिक ऊर्जा लगभग निश्चित होती है। इसलिए निम्न घूर्णन और उच्च घूर्णन वाले जटिल का निर्माण Δ_0 के मान पर निर्भर होता है। किसी जटिल का तन्त्र धातु आयन और लिगेण्ड्स से बनता है। इसलिए, जाहिरन हमें इन्हीं पदों में से संकेत तलाशना होगा। इसलिए, अन्य सभी पैरामीटरों को अचल मानते हुए, एकमात्र पैरामीटर के प्रभाव का आकलन किया जा सकता है।

1) लिगेण्ड की प्रकृति: क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुसार लिगेण्ड वह प्रजाति होता है जो धातु की d-कक्षा के सामने ऋणात्मक आवेश का घनत्व बढ़ाता है। इसलिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन को प्रभावित करने वाला पहला कारक है लिगेण्ड का प्रकार। धातु आयन को निश्चित रखते हुए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन पर विभिन्न प्रकार के लिगेण्ड्स के प्रभाव जानने के लिए अनेक प्रयोग किए गए। जिसके परिणामस्वरूप कुछ लिगेण्ड्स का क्रम यहाँ दिया जा रहा है:



यहाँ लिगेण्ड्स को किसी निश्चित धातु आयन के साथ क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा निर्मित करने में बढ़ते हुए क्रम में रखा गया है। इस शृंखला को स्पेक्ट्रोकेमिकल शृंखला कहा जाता है। वे लिगेण्ड्स जो कम विखण्डित ऊर्जा निर्मित करते हैं, जैसे, I-, Br-, Cl-, F आदि, वे कमजोर लिगेण्ड कहलाते हैं। वे लिगेण्ड्स जो सार्थक मात्रा में

क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा पैदा करते हैं, लेकिन यह युग्मिक ऊर्जा के मान से अधिक नहीं होता (जैसे HO^- , ox^{2-} , OH_2 आदि) तो उन्हें औसत दर्जे का कमजोर लिगेंड कहा जाता है। वे लिगेंड्स, जो युग्मिक ऊर्जा को पार कर जाने लायक पर्याप्त ऊर्जा निर्मित कर लेते हैं, औसत दर्जे का मजबूत लिगेंड कहलाते हैं, जैसे $\text{NCS}^- < \text{py} \approx \text{NH}_3$ । जबकि काफी मात्रा में ऊर्जा पैदा करने वाले लिगेंड्स, जो आसानी से युग्मिक ऊर्जा को पार कर जाते हैं, जैसे PR_3 , CN^- , NO^+ , CO आदि, मजबूत लिगेंड्स कहलाते हैं। अष्टकोणीय ज्यामिति में Cr^{3+} के साथ कुछ लिगेंड्स के लिए एबजोर्पशन स्पेक्ट्रा द्वारा प्राप्त क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान सारणी 9.2 में प्रदर्शित किया गया है।

सारणी 3.5: अष्टकोणीय ज्यामिति में Cr^{3+} के साथ विभिन्न लिगेंड्स के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान

जटिल का सूत्र	क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान (KJ/mol)
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	163
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)]^{3+}$	213
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	259
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	314

सारणी 3.5 के दिए गए डेटा से आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि Cl^- एक कमजोर लिगेंड है, OH_2 औसत कमजोर लिगेंड, अमोनिया औसत मजबूत लिगेंड और CN^- एक मजबूत लिगेंड है। मजबूत लिगेंड के प्रभाव में अणु निम्न घूर्णन वाले जटिल का निर्माण करता है। इसप्रकार, निम्न घूर्णन वाले जटिल को मजबूत क्षेत्र जटिल भी कहा जाता है तथा उच्च घूर्णन वाले जटिल को कमजोर क्षेत्र जटिल भी कहा जाता है।

हालाँकि क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त लिगेंड की शक्ति के बारे में गुणात्मक और संख्यात्मक चित्र उकेरने में सफल है, लेकिन इसके आउटपुट के बारे में यह संदेहास्पद हो जाता है। उदाहरण के लिए I^- एक ऋणात्मक लिगेंड है, इसलिए इसे CO जैसे किसी उदासीन अणु की तुलना में इलेक्ट्रोस्टैटिक विकर्षण की ज़्यादा मात्रा निर्मित करना चाहिए। इसी तरह, इलेक्ट्रोनेगेटिविटी, द्विध्रुवीय पल और लिगेंड के आकार आदि

की क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन में महत्वपूर्ण भूमिका होनी चाहिए। लेकिन स्पेक्ट्रोकेमिकल शृंखला में यह देखने को नहीं मिलता। उदाहरण के लिए OH_2 की तुलना में OH^- एक कमजोर लिगेंड है। पानी की तुलना में अमोनिया एक मजबूत लिगेंड है जबकि पानी का द्विध्रुवीय पल अमोनिया से कहीं ज़्यादा है। प्रयोगों के आधार पर प्राप्त इस शृंखला (स्पेक्ट्रोकेमिकल शृंखला) के क्रम को समझने के लिए कोई समुचित कारण नहीं मिल पाता। बाद में आण्विक कक्षा सिद्धान्त ने इनकी व्याख्या की। लेकिन यह आपके पाठ्य-क्रम में नहीं है।

2) केन्द्रीय धातु के आवेश/ऑक्सीकरण अवस्था का प्रभाव: केन्द्रीय धातु आयन पर धनात्मक आवेश जितना ज़्यादा होगा, लिगेंड ज़्यादा आकर्षण बल अनुभव करेगा जिसके परिणामस्वरूप क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन भी ज़्यादा होगा। प्रथम संक्रमण शृंखला के विभिन्न धातुओं के लिए धातु-एक्वा जटिलों $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ का ऑक्सीकरण अवस्था +2 और +3 के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के मान को सारणी 9.3 में दर्शाया गया है।

सारणी 3.6: प्रथम संक्रमण शृंखला के धातु-एक्वा जटिलों $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ का ऑक्सीकरण अवस्था +2 और +3 के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान

अणु	केन्द्रीय धातु विन्यास	Δ_o का मान (KJ/mol)	अणु	केन्द्रीय धातु विन्यास	Δ_o का मान (KJ/mol)
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	d^3	151	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	d^2	211
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	d^4	166	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	d^3	208
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	d^5	93	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	d^4	251
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	d^6	124	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	d^5	164

सारणी 3.6 में आप देख सकते हैं कि प्रथम संक्रमण शृंखला के धातु जटिलों में धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था के +2 से +3 होने में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान 20% से 30 % तक बढ़ रहा है लेकिन मैंगनीज के मामले में यह वृद्धि बहुत अधिक है। इसका कारण Mn^{2+} के d^5 विन्यास का अतिरिक्त स्थायित्व है। कुछ अन्य मामलों में ऑक्सीकरण अवस्था के +2 से +3 होने में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान 50%

से 100 % तक बढ़ जाता है। जैसे कोबाल्ट के उदाहरण में, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का 122 KJ/mol मान है, जो $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ के लिए बढ़कर 272 KJ/mol हो जाता है। इस प्रकार यह कहा जा सकता है कि औसत रूप से मजबूत लिगेंड के साथ +3 ऑक्सीकरण अवस्था में धातु अधिकांशतः निम्न घूर्णन जटिल बनाते हैं।

3) धातु आयन की प्रकृति: क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन पर धातु आयन के आकार का बहुत प्रभाव पड़ता है। धातु आयन का आकार बड़ा होने पर उनमें अधिक कक्षाएँ होने की वजह से इनका प्रभाव भी लिगेंड्स के बाह्य-क्षेत्र के प्रभाव के साथ जुड़ जाता है जिससे क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का मान बढ़ जाता है। सामान्यतः संक्रमण शृंखला में ऊपर से नीचे आते हुए समान विन्यास (d^n) और समान ऑक्सीकरण अवस्था हो तो क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के मान में 30%-50% तक की वृद्धि होती है। कुछ धातु जटिलों के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के मान सारणी 3.7 में दिए गए हैं।

सारणी 3.7: कुछ धातु जटिलों के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के मान

अणु	क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन Δ_o (KJ/mol)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	285
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	406
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	490

कुछ मामलों में शृंखला में ऊपर से नीचे आते हुए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के मान में 100% तक की वृद्धि होती है। क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के इस उच्च मान के चलते ऐसा देखा गया है कि द्वितीय और तृतीय संक्रमण समूह के लगभग सभी जटिल निम्न घूर्णन जटिल निर्मित करते हैं।

4) जटिलों की ज्यामिति: क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा पर जटिल की ज्यामिति का भी प्रभाव पड़ता है। समान धातु आयन में समान लिगेंड द्वारा अष्टकोणीय व्यवस्था की तुलना में चतुष्कोणीय व्यवस्था में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा का मान केवल 45% होता है। वर्ग समतलीय व्यवस्था में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा का मान

अष्टकोणीय व्यवस्था और चतुष्कोणीय व्यवस्था में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा के मानों के बीच में होता है। इस प्रकार चतुष्कोणीय व्यवस्था में अणु लगभग हर बार उच्च घूर्णन वाले जटिल का निर्माण करते हैं।

अबतक हमने क्रिस्टल क्षेत्र स्थायित्व ऊर्जा (सीएफएसई) का मान निकालने सम्बन्धी लगभग सभी अवधारणाओं को समझ लिया है इसलिए आइए अब हम इससे सम्बन्धित कुछ प्रश्न हल करते हैं।

प्रश्न 1. जटिल $[\text{CoX}_6]^{3-}$ में X एक मोनोडेंटेट और एकदिशऋणात्मक (यूनीनेगेटिव) लिगेंड है। तो निम्नलिखित उदाहरणों के लिए सीएफएसई का मान निकालें:

केस A): यदि क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा 15000 cm^{-1} और युमिक ऊर्जा 18000 cm^{-1} हो, और

Bकेस B): यदि क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा 21000 cm^{-1} और युमिक ऊर्जा 18000 cm^{-1} हो.

उत्तर: प्रश्न की शुरुआत अणु $[\text{CoX}_6]^{3-}$ के बारे में सूचना से होती है कि इसमें X लिगेंड है जो मोनोडेंटेट और यूनीनेगेटिव है। इसलिए X की ऑक्सीकरण अवस्था = -1. यहाँ कोबाल्ट केन्द्रीय धातु है और मान लेते हैं कि इसकी ऑक्सीकरण अवस्था n है। चूँकि अणु के आयन पर कुल आवेश -3 है, जो बताता है कि यह जटिल पर कुल आवेश की मात्रा है, जो सभी आयनों के आवेशों का कुल योग है। इसलिए

$$n + 6 \times (-1) = -3$$

$$\text{इसतरह, } n = +3$$

यानी यहाँ कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था है +3

उदासीन अवस्था में Co का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $3d^7 4s^2$

तीन इलेक्ट्रॉनों के निकल जाने यानी कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था +3 होने से अब Co^{3+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास = $3d^6$

अब छः x लिगेण्ड्स के अष्टकोणीय परिवेश में, d कक्षाओं के पाँच अपकर्षित समूह कक्षाओं के दो समूहों यानी t_{2g} और e_g में विभक्त हो जाते हैं।

केस A): यहाँ युग्मिक ऊर्जा P का मान 18000 cm^{-1} दिया गया है जो क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा 15000 cm^{-1} से अधिक है, इसलिए यह जटिल उच्च घूर्णन वाली व्यवस्था निर्मित करेगा। यहाँ इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने की व्यवस्था $t_{2g}^4 e_g^2$ होगी। इस केस में, युग्मित कक्षा की कुल संख्या = 1. क्रिस्टल क्षेत्र के विखण्डन से पहले युग्मित कक्षा की कुल संख्या = 1. अर्थात् युग्मिक ऊर्जा के कुल मान में यहाँ कोई अन्तर नहीं है। साथ ही, चूँकि अष्टकोणीय ज्यामिति में t_{2g} स्तर में हरेक इलेक्ट्रॉन $-0.4\Delta_o$ मात्रा से स्थिर (स्टेबिलाइज) और e_g स्तर में हरेक इलेक्ट्रॉन $+0.6\Delta_o$ मात्रा से अस्थिर (डिस्टेबिलाइज) होता है, इसलिए

$$\text{CFSE} = 4 \times (-0.4\Delta_o) + 2 \times (+0.6\Delta_o) = -0.4\Delta_o = -0.4 \times 15000 = 6000 \text{ cm}^{-1} = 71.68 \text{ KJ/mol}$$

केस B): इस केस में Δ_o का मान 24000 cm^{-1} दिया गया है जो युग्मिक ऊर्जा के दिए गए मान 18000 cm^{-1} से अधिक है, इसलिए निर्मित हुआ जटिल निम्न घूर्णन वाला होगा। यहाँ d कक्षाओं का विखण्डित स्वरूप $t_{2g}^6 e_g^0$ होगा। यहाँ युग्मित कक्षाओं की संख्या तीन है जबकि d^6 व्यवस्था में विखण्डन के बिना युग्मित कक्षाओं की संख्या केवल एक है।

इसलिए युग्मिक ऊर्जा की वजह से स्थायित्व में कमी = $3P - P = 2P$

अब CFSE का मान निकालते हैं

$$\text{CFSE} = 6 \times (-0.4\Delta_o) + 0 \times (+0.6\Delta_o) + 2P = -2.4\Delta_o + 2P$$

उपर्युक्त समीकरण में Δ_o और P का मान रखने पर,

$$\text{CFSE} = -2.4 \times 24000 + 2 \times 18000 = -21600 \text{ cm}^{-1} = 258 \text{ KJ/mol}$$

मीमांसा बिन्दु: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ निम्न घूर्णन वाला जटिल होगा या उच्च घूर्णन वाला? टिपण्णी करें।

उत्तर: यहाँ अमोनिया एक औसत दर्जे का मजबूत लिगेण्ड है, जो नजदीकी क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा का युग्मिक ऊर्जा को दिए जाने का संकेत करता है जो कि निम्न घूर्णन वाला जटिल बनाने के लिए पर्याप्त हो भी सकता है या नहीं भी हो सकता है। केन्द्रीय धातु कोबाल्ट प्रथम संक्रमण समूह का तत्व है जो कि निम्न और उच्च दोनों तरह के जटिलों का निर्माण करता है। साथ ही कोबाल्ट की +2 और +3 दोनों प्रकार की ऑक्सीकरण अवस्था हो सकती है। यहाँ हमें दिए गए जटिल में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है यानी यह उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में है। चूँकि ऑक्सीकरण अवस्था में वृद्धि के साथ ही क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा में भी वृद्धि होती है। इस प्रकार, सभी पहलुओं पर विचार करने के बाद आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि यह जटिल निम्न घूर्णन का होगा और इसमें विखण्डन का तरीका $t_{2g}^6e_g^0$ होगा।

अष्टकोणीय धातु के छः कोनों की ओर से जब लिगेण्ड नजदीक आते हैं तो ये केन्द्रीय धातु आयन की d-कक्षाओं को विकर्षित करते हैं जिसके परिणामस्वरूप d-कक्षाएँ दो भिन्न समूहों में विभक्त हो जाती हैं: t_{2g} (जो कि d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षाओं से बनती हैं) और e_g कक्षाएँ (जो कि $d_{x^2-y^2}$ और d_{z^2} कक्षाओं से बनती हैं)। इस प्रकार केन्द्रीय धातु और लिगेण्ड के बीच विकर्षण उत्पन्न होता है। इस तरह अष्टकोणीय व्यवस्था में यदि d-कक्षाओं के दोनों समूह, t_{2g} और e_g , में यदि इलेक्ट्रॉनों का भराव सममित हो, तो अणु की आकृति समअष्टकोणीय होगी, लेकिन d-कक्षाओं में यदि इलेक्ट्रॉनों का भराव असममित हो, तो आकृति ऐसी नहीं होगी।

आइए पहले यह जान लेते हैं कि इलेक्ट्रॉनों का भराव असममित किस तरह होता है?

यदि सभी अपकर्षित कक्षाएँ एकसमान तरीके से भरी जाएँ, यानी या तो उन सभी में एक-एक इलेक्ट्रॉन हों

या उन सभी में दो-दो इलेक्ट्रॉन हों, तो इन कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों के भराव को सममित कहा जाता है। यदि

d-कक्षाएँ अखण्डित हों, तो पाँचों कक्षाओं की ऊर्जा एक बराबर होती है, यानी यदि ये अपकर्षित हों तो d^5 या d^{10} की व्यवस्था को सममित व्यवस्था कहा जाता है। d-कक्षाओं के अन्य सभी विन्यासों में इलेक्ट्रॉनों का भराव असममित होगा। इसी तरह अष्टकोणीय व्यवस्था में पाँच अपकर्षित d-कक्षाएँ विखण्डित होकर कक्षाओं के दो समूह निर्मित करती हैं जिन्हें t_{2g} और e_g कहा जाता है। अष्टकोणीय ज्यामिति में उच्च घूर्णन वाले जटिल में आप सममित भराव (चित्र 3.9) देख सकते हैं:

1. d^3 विन्यास में तीनों t_{2g} कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों का भराव सममित होता है।
2. d^5 विन्यास में तीन t_{2g} और दो e_g स्तर एक-एक इलेक्ट्रॉन से भरे जाते हैं। d^5 विन्यास में पाँच d-कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों का भराव सममित होता है।
3. d^8 विन्यास में तीन t_{2g} स्तर में दो-दो इलेक्ट्रॉन और दो e_g स्तर में एक-एक इलेक्ट्रॉन भरे होते हैं और इस तरह ये इलेक्ट्रॉनों के भराव को सममित बनाते हैं।
4. d^{10} विन्यास में तीन t_{2g} और दो e_g स्तर पूरी तरह भरे हुए होते हैं और इलेक्ट्रॉनों का भराव सममित होता है।

इसी प्रकार, निम्न घूर्णन वाली व्यवस्था में d^3 , d^6 , d^8 और d^{10} विन्यासों में इलेक्ट्रॉनों का भराव सममित होता है। अन्य सभी इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों में इलेक्ट्रॉनों का भराव असममित होता है।

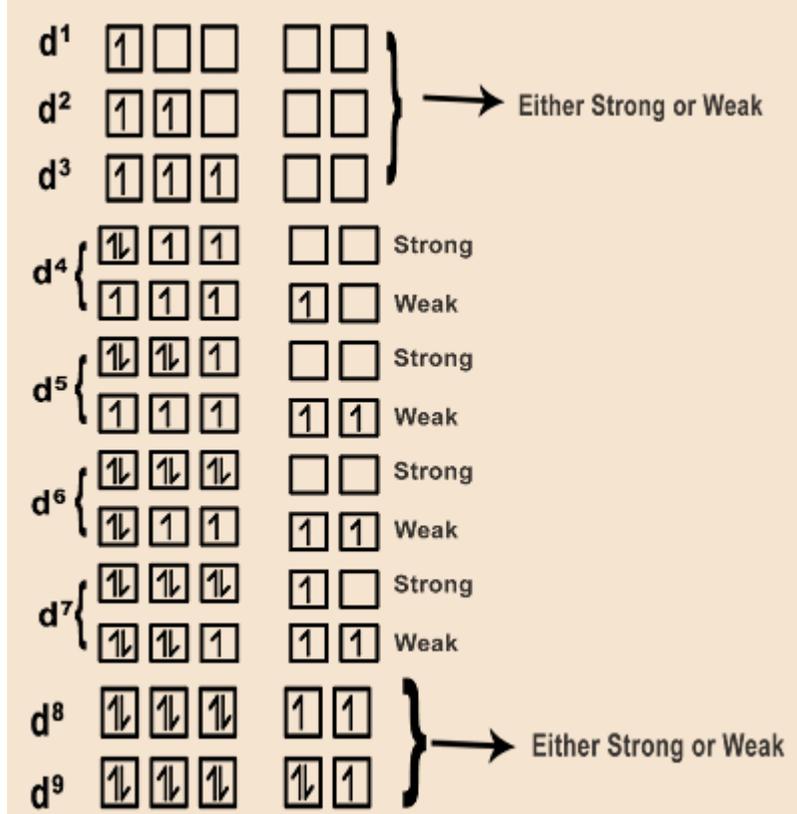
d^0	$\square \square \square \square \square$	Strong or Weak	$[\text{TiCl}_6]^{2-}$
d^3	$\boxed{1} \boxed{1} \boxed{1} \square \square$	Strong or Weak	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
d^5	$\boxed{1} \boxed{1} \boxed{1} \boxed{1} \boxed{1}$	Weak	$[\text{FeF}_6]^{3-}$
d^6	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \square \square$	Strong	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
d^8	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{1} \boxed{1}$	Strong or Weak	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
d^{10}	$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	Strong or Weak	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

चित्र 3.9: कमजोर और मजबूत क्रिस्टल क्षेत्र के अनुसार कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों के सममित भराव के विन्यास

अब अगले सवाल पर आते हैं: t_{2g} या e_g स्तर में इलेक्ट्रॉनों का असममित भराव, क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के पैटर्न को किस तरह प्रभावित करता है?

जैसा कि आप जानते हैं, लिगेंड और केन्द्रीय धातु की d -कक्षाओं में उपस्थित इलेक्ट्रॉन दोनों एक-दूसरे को विकर्षित करते हैं। इसलिए कम इलेक्ट्रॉन वाली कक्षाओं की तुलना में वे कक्षाएँ लिगेंड को ज़्यादा विकर्षित करेंगी जिनमें अधिक इलेक्ट्रॉन होंगे। उदाहरण के लिए, d^1 व्यवस्था में यदि एक इलेक्ट्रॉन d_{xy} कक्षा में भरा हो, तो Z -अक्ष की ओर से आने वाले लिगेंड की तुलना में X - और Y -अक्ष की ओर से आने वाला लिगेंड ज़्यादा विकर्षित होगा। जिसके फलस्वरूप सभी बंध-दूरियाँ बराबर नहीं होंगी। इसप्रकार आकृति समभुज (रेगुलर) नहीं होगी क्योंकि कुछ लिगेण्ड्स को अन्य लिगेण्ड तक पहुँचने में अधिक रुकावटों का सामना करना पड़ता है और इससे संरचना में विकृति पैदा हो जाती है। इस प्रकार की विकृति को जान-टेलर विकृति कहते हैं। जाहिर है कि असममित तरीके से भरी कक्षाएँ यदि लिगेण्ड की दिशा में होती हैं, तब इसे अधिकतम विकृति पैदा करने वाला कहा जाता है। इसलिए अष्टकोणीय इलेक्ट्रॉनिक भराव में, यदि e_g स्तर में इलेक्ट्रॉन असममित तरीके से भरे जाते हैं, और साथ ही उनकी कक्षाएँ यदि लिगेण्ड की दिशा की ओर हों तो इस तरह पैदा हुई विकृति को मजबूत जान-टेलर विकृति कहते हैं। इसके उलट, t_{2g} कक्षाएँ पास आते हुए लिगेण्ड की दिशा के सीध में नहीं आती हैं,

क्योंकि ये अक्षों के बीच में स्थित होती हैं, इसलिए ये कमजोर जान-टेलर विकृति पैदा करती हैं। लिगेण्ड्स के कमजोर और मजबूत क्षेत्र के प्रभाव में सभी इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्थाओं को चित्र 3.10 में दर्शाया गया है।

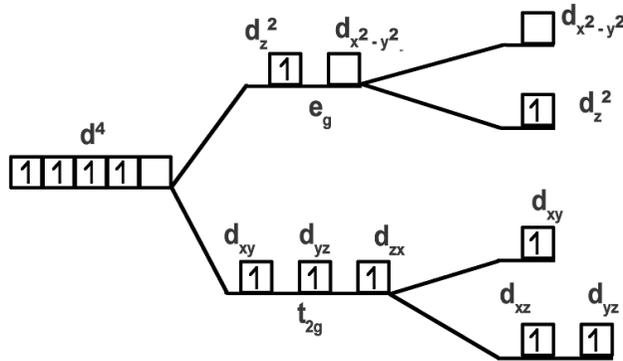


चित्र 3.10: मजबूत और कमजोर क्षेत्र के अष्टकोणीय व्यवस्थाओं में इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्थाएँ

आइए, अब e_g स्तर में असममित तरीके से इलेक्ट्रॉनों के भरे होने की वजह से उत्पन्न जान-टेलर विकृति के बारे जानते हैं।

जान-टेलर बढ़ाव/खिंचाव: यदि e_g कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन असममित तरीके से भरे हों और d_{z²} कक्षा में d_{x²-y²} कक्षा से एक इलेक्ट्रॉन ज़्यादा हो तो X- और Y- अक्षों की ओर से आने वाले लिगेण्ड की तुलना में Z-अक्ष की ओर से आने वाला लिगेण्ड ज़्यादा विकर्षित होगा। इसलिए X- और Y- अक्षों की ओर से आने वाले लिगेण्ड की तुलना में Z-अक्ष की ओर से आने वाला लिगेण्ड ज़्यादा दूरी पर स्थित होगा क्योंकि धातु व X- और Y- अक्षों की ओर से आने वाले लिगेण्ड के बीच की बंधन-लम्बाई (बॉन्ड

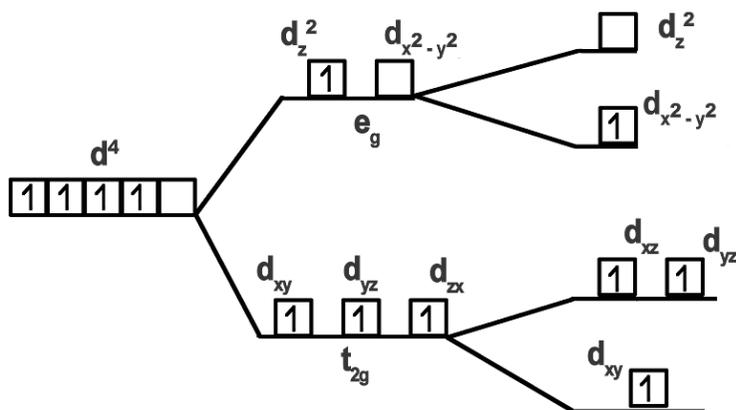
लेंथ) की तुलना में धातु और Z-अक्ष की ओर से आने वाले लिगेंड के बीच की बंधन-लम्बाई कुछ बढ़ी हुई होगी। इस प्रकार की विकृति को जान-टेलर विकृति कहते हैं। जान-टेलर बढ़ाव/खिंचाव की अवधारणा को क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन पैटर्न पर लागू करें तो यह जाहिर होता है कि लिगेंड सभी d-कक्षाओं को समान रूप से विकर्षित नहीं करता है, बल्कि Z-अक्ष की दिशा में आने वाली उपकक्षाएँ कम विकर्षित होंगी क्योंकि Z-दिशा में लिगेंड ज़्यादा दूर स्थित है। इसलिए t_{2g} उपकक्षा दो भागों में खण्डित होगी: d_{xz} और d_{yz} से सूचित होने वाली समान ऊर्जा की दो उपकक्षाएँ जो सबसे कम विकर्षित होंगी और इस तरह इनकी ऊर्जा सबसे कम होगी। उपकक्षा d_{xy} अधिक विकर्षित होगी क्योंकि X- और Y-अक्षों की ओर से आने वाले लिगेंड Z-अक्ष की ओर से आने वाले लिगेंड की तुलना में नजदीक होते हैं। इसी प्रकार, e_g उपकक्षा दो भागों में खण्डित होगी। $d_{x^2-y^2}$ उपकक्षाओं की तुलना में d_{z^2} कम विकर्षित होगा। d^4 विन्यास में जान-टेलर बढ़ाव/खिंचाव के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का पैटर्न चित्र 3.11 में प्रदर्शित है।



चित्र 3.11: d^4 विन्यास की अष्टकोणीय व्यवस्था में जान-टेलर बढ़ाव के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का पैटर्न

जान-टेलर संकुचन: e_g कक्षाओं में इलेक्ट्रॉनों के असममित तरीके से भरे होने की दूसरी विधि यह हो सकती है कि $d_{x^2-y^2}$ में d_{z^2} से एक अधिक इलेक्ट्रॉन हों। इस केस में X- और Y-अक्षों की ओर से आने वाले लिगेंड Z-अक्ष की ओर से आने वाले लिगेंड से ज़्यादा विकर्षित होंगे। चूँकि ग्रुप थ्योरी की z-दिशा को ही हमने सन्दर्भ दिशा (रेफरेंस डायरेक्शन) माना है, इसलिए X- और Y-अक्षों में धातु-लिगेंड के बीच के बंधन की तुलना में Z-अक्ष में धातु-लिगेंड के बीच का बंधन संकुचित होगा। इस प्रकार की विकृति को जान-टेलर संकुचन कहा जाता है। इसलिए यह स्पष्ट है

कि Z-अक्ष की ओर से आने वाले लिगेण्ड्स नजदीक होंगे इसलिए Z-अक्ष की दिशा में आने वाली उपकक्षाओं में या Z-अक्ष के करीब स्थित उपकक्षाओं में अधिक विकर्षण होगा। इस प्रकार एक विकृत परिवेश में, जहाँ d_{z^2} उपकक्षा के इलेक्ट्रॉनों की तुलना में $d_{x^2-y^2}$ उपकक्षा में एक इलेक्ट्रॉन अधिक होता है, d-कक्षाओं की ऊर्जा का क्रम $d_{xy} < d_{xz} = d_{yz} < d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$ होता है जिसे चित्र 3.12 में दर्शाया गया है।



चित्र 3.12: d^4 विन्यास की अष्टकोणीय व्यवस्था में जान-टेलर संकुचन के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन पैटर्न

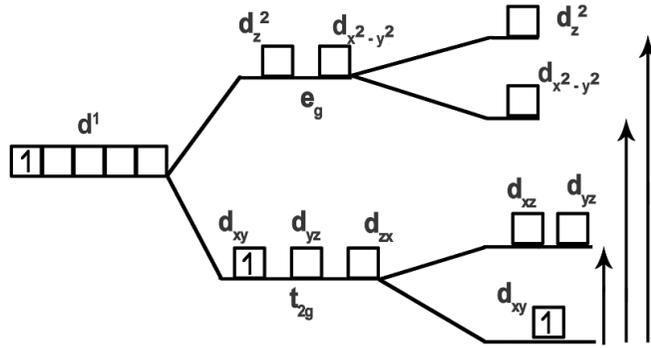
t_{2g} स्तर में विकृति को समझने के लिए आइए एक प्रश्न हल करते हैं।

प्रश्न: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ के लिए d-d संक्रमण का अवशोषण शिखर (एब्जोर्बेशन पीक)

20300 cm^{-1} के करीब होता है जो अन्य d-d संक्रमण शिखरों से अधिक चौड़ा होता है। इस चौड़ाई की व्याख्या करें।

इस प्रश्न के एक हिस्से पर हमने मोड्यूल 7 में चर्चा की थी, जहाँ हमने जटिल $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन और क्रिस्टल क्षेत्र स्थायित्व ऊर्जा का मान ज्ञात किया था। अब आपके पास एक और सूचना है कि 20300 cm^{-1} के करीब शिखर अधिक चौड़ा होता है। तो, आप क्या सोचते हैं? इसका क्या कारण हो सकता है? आइए, शुरुआत से आरम्भ करते हैं। केन्द्रीय धातु आयन, Ti^{3+} , का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है: $[\text{Ar}]3s^23p^63d^1$.

इस प्रकार d-उपकक्षा में केवल एक ही इलेक्ट्रॉन मौजूद है। किसी अष्टकोणीय परिवेश में उपकक्षा, जो कि पाँच अपकर्षित ऑर्बिटलों से बना होता है, दो ऑर्बिटलों, t_{2g} और e_g , के समूह में विखण्डित हो जाता है जिनमें से t_{2g} ऑर्बिटल की संरचना d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} ऑर्बिटल की होती है और एकमात्र इलेक्ट्रॉन इन तीनों में से किसी भी एक ऑर्बिटल में जा सकता है। मान लेते हैं कि एकमात्र इलेक्ट्रॉन d_{xy} ऑर्बिटल में स्थित है। इसलिए XY तल की ओर से आने वाले लिगेंड अधिक विकर्षित होंगे इसलिए अधिक दूरी पर होंगे। परिणामस्वरूप, XY तल में आने वाले धातु आयन के ऑर्बिटल कम विकर्षण महसूस करेंगे और इसतरह t_{2g} ऑर्बिटल सबसे कम ऊर्जा वाले d_{xy} व दो अपकर्षित ऑर्बिटल d_{zx} और d_{yz} में विखण्डित होगा। इसी तरह, e_g ऑर्बिटल दो भिन्न ऊर्जाओं वाले ऑर्बिटलों में खण्डित होगा, जहाँ d_{z^2} ऑर्बिटल की ऊर्जा की तुलना में $d_{x^2-y^2}$ की ऊर्जा कम होती है (चित्र 3.13)। इस प्रकार पाँच d-ऑर्बिटल चार ऊर्जा-स्तरों में खण्डित होते हैं: $d_{xy} < d_{yz} = d_{zx} < d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$.



चित्र 3.13: d^1 विन्यास की अष्टकोणीय व्यवस्था में जान-टेलर विकृति के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन पैटर्न

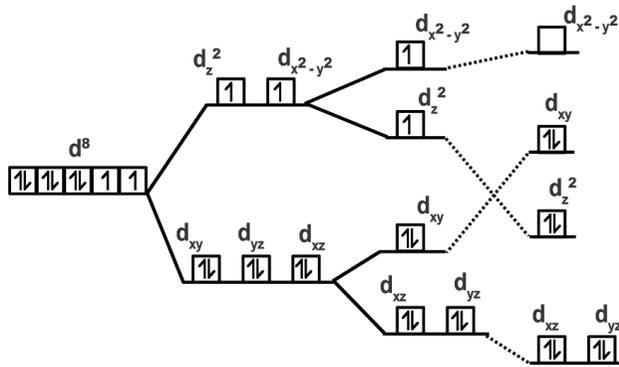
अब, इलेक्ट्रॉन d_{xy} ऑर्बिटल में स्थित है, तो यदि इस इलेक्ट्रॉन को पर्याप्त ऊर्जा मिलती है तो उत्तेजित होकर यह तीन उच्च ऊर्जा-स्तरों तक पहुँच सकता है यानी उत्तेजित इलेक्ट्रॉन u_1 बारम्बारता की ऊर्जा अवशोषित कर $d_{yz} = d_{zx}$ स्तर तक, u_2

बारम्बारता की ऊर्जा अवशोषित कर $d_{x^2-y^2}$ स्तर तक और u_3 बारम्बारता की ऊर्जा अवशोषित कर d_{z^2} स्तर तक पहुँच सकता है। इन तीनों बारम्बारताओं में से u_1 इन्फ्रारेड क्षेत्र में पड़ता है जिसके कारण यह UV-vis स्पेक्ट्रम में दिखलाई नहीं पड़ता है। में विखण्डन बहुत ही कम होता है क्योंकि वह ऑर्बिटल जिसमें इलेक्ट्रॉन स्थित होता है, यानी d_{xy} , वह सीधे-सीधे लिगेंड की दिशा में नहीं पड़ता है। इसलिए अवशोषित ऊर्जा की बारम्बारताएँ u_2 और u_3 एक-दूसरे के बेहद करीब होती हैं। इसलिए दो संक्रमण बहुत नजदीक होने से दो अलग-अलग शिखर की बजाएँ UV- vis स्पेक्ट्रम में हमें एक चौड़ा शिखर दिखायी देता है।

वर्ग समतलीय व्यवस्था में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन: चतुष्कोणीय विकृत जटिलों में क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के पैटर्न के अध्ययन से प्राप्त अनुभवों को हम किसी जटिल में लिगेण्ड्स की वर्ग-समतलीय व्यवस्था में d -ऑर्बिटलों के क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के पैटर्न पर लागू कर सकते हैं। आप चतुष्कोणीय फैलाव के एक मामले की कल्पना कर सकते हैं जहाँ अक्षीय समूहों को हटा दिया गया हो। सबसे पहले t_{2g} और e_g स्तर की बात करते हैं। चूँकि अब Z-अक्ष की ओर से कोई लिगेण्ड नहीं आ रहा है। इसलिए d_{xy} ऑर्बिटल की ऊर्जा d_{xz} और d_{yz} ऑर्बिटलों की ऊर्जा से काफ़ी ज़्यादा होती है, क्योंकि ये दोनों तुलनात्मक रूप से Z-अक्ष के करीब होते हैं। d_{xz} और d_{yz} दोनों ऑर्बिटल केवल अक्ष (या तो X- अथवा Y-) की ओर से आने वाले लिगेण्ड्स से विकर्षित होते हैं। जैसे कि d_{xz} ऑर्बिटल में X-अक्ष से आने वाला लिगेण्ड ही कुछ विकर्षण उत्पन्न कर सकता है (Z-अक्ष की ओर से कोई विकर्षण नहीं होगा क्योंकि इस दिशा की ओर से कोई लिगेण्ड नहीं आ रहा है)। जबकि d_{xy} ऑर्बिटल दोनों अक्षों X और Y-अक्ष से का 45° कोण बनाती है और इसलिए d_{xz} या d_{yz} की तुलना में अधिक विकर्षित होती है। e_g ऑर्बिटलों में, इस दिशा में आ रहे चार लिगेण्ड्स के कारण $d_{x^2-y^2}$ अधिक विकर्षित होगा।

अब, क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का चित्र बनाने के दौरान आपको संशय हो सकता है। ऑर्बिटल d_{xy} दोनों अक्षों X- और Y- द्वारा ऑर्बिटल स्थिति से 45° का कोण बनाते हुए विकर्षित होता है। तो क्या d_{xy} ऑर्बिटल की ऊर्जा d_{z^2} ऑर्बिटल की ऊर्जा से

अधिक होगी? हाँ, बिल्कुल होगी। XY तल से चार लिगेण्ड्स के आने की वजह से d_{xy} ऑर्बिटल की ऊर्जा का स्तर d_{z^2} ऑर्बिटल की ऊर्जा-स्तर से अधिक हो जाता है। चूँकि यह सही है तो इसके समानान्तर दूसरा प्रश्न उठता है कि d_{z^2} ऑर्बिटल की ऊर्जा d_{xz} और d_{yz} ऑर्बिटलों की ऊर्जा से अधिक क्यों होगी? अब यहाँ एक नयी अवधारणा के खुलने का मौक़ा है। किसी d_{z^2} ऑर्बिटल का अस्तित्व होता ही नहीं है बल्कि यह $d_{z^2-x^2}$ और $d_{z^2-y^2}$ का सम्मेल (सम्मिलित स्वरूप) होता है। तो इन दोनों के मिलने से d_{z^2} ऑर्बिटल का स्वरूप दरअसल $d_{z^2-(x^2+y^2)}$ होता है। इस तरह इस ऑर्बिटल के दो-तिहाई भाग का झुकाव z-दिशा की ओर और एक-तिहाई भाग का झुकाव XY तल की ओर हो जाता है। इसीलिए d_{z^2} ऑर्बिटल की ऊर्जा d_{xz} और d_{yz} ऑर्बिटलों की ऊर्जा से अधिक होती है। इस प्रकार, वर्ग-समतलीय जटिल $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन के पैटर्न की पूरी तस्वीर यहाँ दी गयी है (चित्र 3.14):



चित्र 3.14: वर्ग-समतलीय व्यवस्था में $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन पैटर्न

उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले किसी जटिल के लिए यदि केन्द्रीय धातु आयन के d^8 या d^9 विन्यास के साथ मजबूत लिगेण्ड अप्रोच करता है तो आमतौर से वर्ग-समतलीय जटिल का निर्माण होता है। द्वितीय और तृतीय संक्रमण शृंखला में उपसहसंयोजकता संख्या 4 वाले किसी जटिल द्वारा निर्मित लगभग सभी जटिल वर्ग-समतलीय होते हैं चाहे लिगेण्ड मजबूत हो या कमजोर। उदाहरण के लिए $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ एक वर्ग-समतलीय जटिल है। $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन का पैटर्न तैयार करना आपके लिए गृहकार्य है।

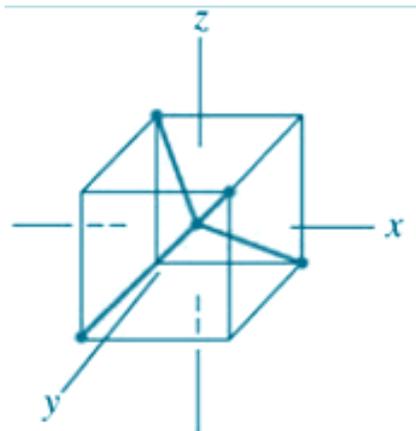
चतुष्फलकीय ज्यामिति:

एक चतुष्फलक को एक घन से बना हुआ माना जा सकता है। घन का केंद्र ही चतुष्फलक का केंद्र है जिस पर

केंद्रीय धातु आयन स्थित है। घन के चार वैकल्पिक कोने चतुष्फलक के चार कोने हैं जिस पर चार लिगेंड

स्थित हैं। चार लिगेंड तीन अक्षों, x , y , z के बीच स्थित होते हैं और वे घन के छह फलकों के केंद्र से होकर

गुजरते हुए घन के केन्द्र से गुजरते हैं। इसे निम्नलिखित चित्र: 3.15 में दर्शाया गया है:



चित्र 3.15: चतुष्फलकीय जटिल का चित्र

चतुष्फलकीय क्षेत्र में d-ऑर्बिटलों का विभाजन: क्रिस्टल-क्षेत्र सिद्धांत पर आधारित तर्कों को इन प्रजातियों पर भी लागू किया जा सकता है जैसा कि हमने अष्टफलकीय जटिलों के लिए किया था। मान लें कि जिस कमरे में आप बैठे हैं वह घन के आकार का है और प्रत्येक वैकल्पिक कोने में एक लिगेंड रखा गया है। तो, कुल चार लिगेंड को किया जा सकता है। साथ ही, मान लें कि कमरे के केंद्र में धातु स्थित है और लिगेंड इस केंद्रीय धातु आयन से बंधे हैं। केंद्र से आप तीन अक्षों X-, Y और Z- को गुजरता हुआ मान सकते हैं। अब, निम्नलिखित स्थिति की कल्पना करें:

क्या अक्षों पर चार लिगेंड हैं?

उत्तर है 'नहीं'। वे बहुत दूर हैं।

ठीक है। अगला प्रश्न: क्या लिगेंड्स किन्हीं दो अक्षों के ठीक बीचोंबीच में हैं?

उत्तर: नहीं, बिल्कुल नहीं।

तो, अंतिम प्रश्न: क्या लिगेंड अक्षों (X-, Y- और Z-) के करीब हैं या अक्षों के बीच की रेखा यानी XY, YZ

और ZX के करीब हैं?

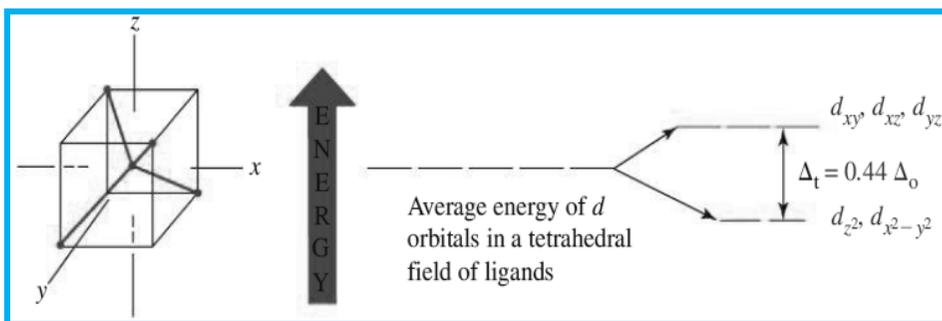
ध्यान से सोचने पर, आप इस निष्कर्ष पर पहुंचेंगे कि लिगेंड अक्षों के बीच की रेखा के निकट हैं। अब, इस

अवधारणा का सामान्यीकरण करें।

मान लीजिए कि चार लिगेंड जो X, Y और Z अक्षों के बीच स्थित हैं, वे जटिल बनाने के लिए धातु के धनायन

की ओर आ रहे हैं। अब, चूंकि t_2 ऑर्बिटल (d_{xy} , d_{yz} और d_{xz}) के लोब अक्षों के बीच स्थित हैं अर्थात् लिगेंड के मार्ग के निकट हैं, इसलिए ये ऑर्बिटल e ऑर्बिटलों (d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$) की तुलना में लिगेंड से अधिक विकर्षण बल का अनुभव करेंगे जिनके लोब अक्षों के साथ स्थित हैं। इस प्रकार t_2 ऑर्बिटल की ऊर्जा बढ़ जाएगी जबकि e कक्षकों की ऊर्जा कम हो जाएगी। नतीजतन, d ऑर्बिटल्स फिर से दो समूह (चित्र: 11.2), t_2 और e में विखण्डित हो जाते हैं, हालाँकि ऊर्जा का क्रम उल्टा होता है जैसा कि अष्टफलक जटिलों के मामले में देखा जाता है। बैरी सेंटर के बरक्स ऊर्जा गणना भी वही होगी, जैसा कि हमने मॉड्यूल 7 में किया है, यानी e समूह की ऊर्जा में $0.6\Delta_t$ की कमी होगी और t_2 समूह की ऊर्जा में $0.4\Delta_t$ की वृद्धि होगी (चित्र 3.16)। केवल विभाजन की प्राथमिक तस्वीर दिखाने के लिए हमने आरेख में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं भरा है। लेकिन, हमें इसे इलेक्ट्रॉनों से भरना होगा। साथ ही, आप देख

सकते हैं, दोनों कक्षकों (t_2 और e) में, हमने सबस्क्रिप्ट g को शामिल नहीं किया है। ऐसा इसलिए है क्योंकि चतुष्फलकीय ज्यामिति में सममिति का केंद्र नहीं होता है। इसलिए, इस तथ्य के बावजूद कि कक्षीय समरूपता का केंद्र है या नहीं, गैरेड और अनगैरेड पर विचार करने का कोई मतलब नहीं है।



चित्र 3.16: लिगेंड की चतुष्फलकीय व्यवस्था में केन्द्रीय धातु के पाँच d-ऑर्बिटलों का विखण्डन

इन विभाजित ऑर्बिटल्स में इलेक्ट्रॉनों को भरने से पहले, आइए एक महत्वपूर्ण बिंदु पर ध्यान दें कि लगभग सभी चतुष्फलकीय जटिल उच्च घूर्णन वाले हैं।

क्या आप उत्तर दे सकते हैं कि लगभग सभी चतुष्फलकीय जटिल उच्च घूर्णन के क्यों होते हैं?

1. चतुष्फलकीय जटिल में केवल चार लिगेंड होते हैं और इसलिए लिगेंड क्षेत्र अष्टफलक क्षेत्र की तुलना में लगभग $2/3$ होता है।
2. चतुष्फलकीय जटिल में लिगेंड के आने की दिशा d-ऑर्बिटल्स के साथ मेल नहीं खाती है। इस वजह से लिगेंड क्षेत्र $2/3$ अंश कम हो जाता है।

इसप्रकार मोटे तौर पर $\Delta_t = 2/3 \times 2/3 = \Delta_o$ का $4/9$ (3.1)

नतीजतन, सभी चतुष्फलकीय जटिल उच्च घूर्णन वाले होते हैं क्योंकि Δ_t सामान्य रूप से युग्मिक ऊर्जा से छोटा होता है। इसलिए, निम्न घूर्णन विन्यास शायद ही कभी देखे जाते हैं। आमतौर पर, यदि एक बहुत

मजबूत क्षेत्र लिगेंड मौजूद है, तो वर्ग समतल ज्यामिति का रख किया जाएगा।

चतुष्फलकीय जटिल में केंद्रीय धातु आयन के d^x विन्यास ($x = 0$ से 10) की क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (क्रिस्टल फील्ड स्टेबिलाइजेशन एनर्जी- सीएफएसई CFSE): हमने देखा है कि केवल उच्च घूर्णन चतुष्फलकीय जटिल ही ज्ञात हैं। इन जटिलों के मामले में, हुन्ड के नियम के अनुसार e और t_2 ऑर्बिटलों में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण होता है। इलेक्ट्रॉनों का भरा जाना e -ऑर्बिटलों से शुरू होगा, क्योंकि इन ऑर्बिटलों में t_2 ऑर्बिटल की तुलना में कम ऊर्जा होती है। चतुष्फलकीय वातावरण में e और t_2 ऑर्बिटलों के बीच ऊर्जा अंतराल को Δ_t द्वारा निरूपित किया जाता है, जो $0.45\Delta_0$ के बराबर होता है। e ऑर्बिटलों की ऊर्जा $0.6 \Delta_t (0.27\Delta_0)$ से कम हो जाती है और t_2 ऑर्बिटलों की ऊर्जा $0.4 \Delta_t (0.18 \Delta_0)$ बढ़ जाती है, जो विखण्डित अवस्था से पहले की ऊर्जा के सापेक्ष होती है।

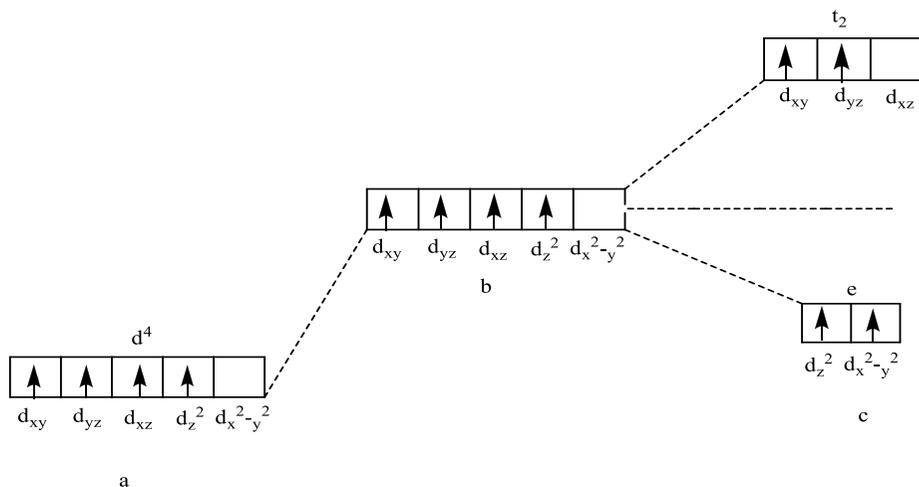
आइए अब एक d^x आयन पर विचार करें जिसका विन्यास $e_g^p t_{2g}^q$ है, जिसमें p है e समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या, q है t_{2g} समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या और $x = p + q$.

(Δ_t के पद में) $e_g^p t_{2g}^q$ विन्यास के लिए

$$CFSE = (-0.6 \times p + 0.4 \times q) \Delta_t \dots \dots \dots (3.2)$$

उदाहरण के लिए, d^4 व्यवस्था के मामले में, चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र के वातावरण में इलेक्ट्रॉनों का भरा जाना नीचे दिए गए चित्र द्वारा दिखाया जा सकता है (चित्र: 3.17)।

- a- केंद्रीय धातु धनायन पर पाँच पतित डी-ऑर्बिटल जो किसी भी लिगेंड क्षेत्र से मुक्त होते हैं
- b- उच्च ऊर्जा स्तर पर परिकल्पित पतित d-ऑर्बिटल
- c- चतुष्फलकीय जटिल में चार लिगेंड के प्रभाव में d-ऑर्बिटलों का e और t_2 ऑर्बिटलों में विखण्डन



चित्र 3.17: $[\text{MnCl}_4]^{3-}$ (एक चतुष्फलकीय जटिल) में पाँच d-ऑर्बिटलों का विखण्डन

चूँकि चतुष्फलकीय व्यवस्था के लिए क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन का मान युग्मन ऊर्जा से हमेशा छोटा होता है, इसलिए सभी पाँच d-ऑर्बिटल विभाजित रूप में भी पहले एक-एक इलेक्ट्रॉनों से भरेंगे और उसके बाद ही युग्म बनना शुरू होगा। यह पाया गया है कि दो इलेक्ट्रॉन e समूह के ऑर्बिटल में भरे हुए हैं, जिनमें से प्रत्येक $0.6\Delta_t$ द्वारा स्थिर है और दो इलेक्ट्रॉन t_2 समूह के ऑर्बिटल में भरे जाएंगे, जिनमें से प्रत्येक $+0.4\Delta_t$ द्वारा अस्थिर है। तो, उपरोक्त लिखित सूत्र 11.2 के अनुसार:

$$\text{CFSE} = (-0.6 \times p + 0.4 \times q) \Delta_t = (-0.6 \times 2 + 0.4 \times 2) \Delta_t = -0.4 \Delta_t.$$

इसी तरह, d^1 - d^{10} विन्यासों के लिए भी CFSE मानों के निर्धारण के लिए गणना विधि का सामान्यीकरण किया जा सकता है। यहाँ तालिका 11.1 में, CFSE के मान को चतुष्फलकीय व्यवस्था में सभी विन्यासों के लिए सारांशित किया गया है।

अब, सूत्र 11.1, $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$, का प्रयोग करते हुए हम Δ_o के संदर्भ में d^1 - d^{10} तक सभी विन्यासों के लिए CFSE मान की गणना कर सकते हैं; ताकि अष्टफलकीय व्यवस्था में समान विन्यास के CFSE के साथ इनकी वास्तविक तुलना की जा सके। लेकिन उसके लिए Δ_t को Δ_o से बदल देना चाहिए।

$$\begin{aligned}
 e^p t_2^q \text{ विन्यास के लिए CFSE का मान } (\Delta_t \text{ के सन्दर्भ में}) &= (-0.6 \times p + 0.4 \times q) \Delta_t \\
 &= (-0.27 \Delta_o \times p + 0.18 \Delta_o \times q) \\
 &= (-0.27 \times p + 0.18 \times q) \Delta_o
 \end{aligned}$$

अब, आप लिगेण्ड्स की चतुष्फलकीय व्यवस्था में प्राप्त CFSE के मान की तुलना अष्टफलकीय वातावरण की उच्च घूर्णन की अवस्था में स्थित इलेक्ट्रॉनों के CFSE के मान से कर सकते हैं।

तालिका 3.8: लिगेण्ड्स की चतुष्फलकीय व्यवस्था में विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों (d^1 - d^{10}) के लिए CFSE का मान

d^x विन्यास	d^x इलेक्ट्रॉनों का t_{2g} और e_g ऑर्बिटल वितरण		CFSE = $(-0.6 \times p + 0.4 \times q)$ Δ_t	CFSE = $(-0.27 \times p + 0.18 \times q) \Delta_o$
d^0	e^0	t_2^0	0	$0.0 \Delta_o$
d^1	e^1	t_2^0	$-0.6 \Delta_t$	$-0.27 \Delta_o$
d^2	e^2	t_2^0	$-1.2 \Delta_t$	$-0.54 \Delta_o$
d^3	e^2	t_2^1	$-0.8 \Delta_t$	$-0.36 \Delta_o$
d^4	e^2	t_2^2	$-0.4 \Delta_t$	$-0.18 \Delta_o$
d^5	e^2	t_2^3	0	$0.0 \Delta_o$
d^6	e^3	t_2^3	$-0.6 \Delta_t$	$-0.27 \Delta_o$
d^7	e^4	t_2^3	$-1.2 \Delta_t$	$-0.54 \Delta_o$
d^8	e^4	t_2^4	$-0.8 \Delta_t$	$-0.36 \Delta_o$
d^9	e^4	t_2^5	$-0.4 \Delta_t$	$-0.18 \Delta_o$
d^{10}	e^4	t_2^6	0	$0.0 \Delta_o$

तो, आप चतुष्फलकीय व्यवस्था में CFSE के मान को अष्टफलकीय व्यवस्था में उच्च घूर्णन जटिल के लिए CFSE मान की तुलना में देख सकते हैं (तालिका 11.2)। दोनों व्यवस्थाओं के लिए d^0 , d^5 या d^{10} विन्यास के लिए CFSE में अंतर शून्य है। d^1 और d^6 व्यवस्था में अंतर छोटा ($-0.13 \Delta_o$) है, लेकिन d^3 , d^4 , d^8 और d^9 के लिए

चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय व्यवस्था में CFSE के मान में अंतर बहुत अधिक है। यह भी ज्ञात है कि अधिकांश मामलों में उच्च घूर्णन अवस्था में CFSE का मान निम्न घूर्णन अवस्था में CFSE के मान की तुलना में कम होता है। तो, एक और वैध सवाल उठता है,

यदि लिगेंड को केंद्रीय धातु आयन के चारों ओर व्यवस्थित किया जाना है और चतुष्फलकीय व्यवस्था कम स्थिरता देती है, तो एक चतुष्फलकीय जटिल क्यों निर्मित होता है? यहाँ कुछ महत्वपूर्ण मामले दिए गए हैं जहाँ चतुष्फलकीय व्यवस्था को प्राथमिकता दी जाती है:

1. अधिक भारी लिगेंड को अधिक स्थान की आवश्यकता होती है। चूँकि चतुष्फलकीय ज्यामिति में आबंध कोण $109^{\circ}28'$ होता है जो अष्टफलकीय या वर्ग समतलीय व्यवस्था के आबंध कोण से अधिक होता है। इसलिए, भारी लिगेंड के मामले में चतुष्फलकीय व्यवस्था को प्राथमिकता दी जाती है।
2. जब लिगेंड कमजोर होते हैं, तो वे एक-दूसरे से दूर रहकर आपसी विकर्षण को कम करने का प्रयास करते हैं। उदाहरण के लिए, यदि किसी जटिल का निर्माण एक कमजोर लिगेंड और किसी ऐसे धातु आयन के बीच होना है जिसकी उपसहसंयोजकता संख्या 4 हो तो यह अणु वर्गसमतलीय व्यवस्था की तुलना में चतुष्फलकीय व्यवस्था को प्राथमिकता देगा क्योंकि लिगेंड्स के बीच इलेक्ट्रॉनिक विकर्षण की तुलना में CFSE की हानि कम महत्वपूर्ण हो जाती है।
3. सामान्यतः ऑक्सीकरण अवस्था में वृद्धि के साथ, Δ का मान बढ़ता है। लेकिन, यदि धातु की ऑक्सीकरण अवस्था कम या शून्य होती है, तो अणु वर्ग समतलीय व्यवस्था की तुलना में चतुष्फलकीय व्यवस्था बनाना पसंद करते हैं।
4. इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^0 , d^5 और d^{10} में CFSE का मान शून्य है और चतुष्फलकीय व्यवस्था के गठन से जटिल की स्थिरता प्रभावित नहीं होगी। इन विन्यासों के अधिकांश जटिल वर्ग समतलीय व्यवस्था की तुलना में चतुष्फलकीय व्यवस्था पसंद करते हैं।

तालिका 3.9: तुलनात्मक अध्ययन के लिए कमजोर क्षेत्र जटिलों में केंद्रीय धातु आयन के d^x विन्यास ($x= 1-10$) के लिए चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय व्यवस्थाओं में CFSE का मान

d^x विन्यास	d^x इलेक्ट्रॉनों का t_{2g} और e_g ऑर्बिटलों में वितरण (चतुष्फलकी य व्यवस्था)		CFSE= ($-0.6 \times p$ + $0.4 \times q$) Δ_t	CFSE= (- $0.27 \times p$ + $0.18 \times q$) Δ_o	d^x इलेक्ट्रॉनों का t_{2g} और e_g ऑर्बिटलों में वितरण (अष्टफलकी य व्यवस्था)		O_h उच्च घूर्णन परिवेश में समान विन्यास के लिए CFSE : ($-0.4p$ + $0.6q$) Δ_o
d^0	e^0	t_2^0	0	$0.0 \Delta_o$	t_{2g}^0	e_g^0	$0.0 \Delta_o$
d^1	e^1	t_2^0	$-0.6 \Delta_t$	$-0.27 \Delta_o$	t_{2g}^1	e_g^0	$-0.4 \Delta_o$
d^2	e^2	t_2^0	$-1.2 \Delta_t$	$-0.54 \Delta_o$	t_{2g}^2	e_g^0	$-0.8 \Delta_o$
d^3	e^2	t_2^1	$-0.8 \Delta_t$	$-0.36 \Delta_o$	t_{2g}^3	e_g^0	$-1.2 \Delta_o$
d^4	e^2	t_2^2	$-0.4 \Delta_t$	$-0.18 \Delta_o$	t_{2g}^3	e_g^1	$-0.6 \Delta_o$
d^5	e^2	t_2^3	0	$0.0 \Delta_o$	t_{2g}^3	e_g^2	$0.0 \Delta_o$
d^6	e^3	t_2^3	$-0.6 \Delta_t$	$-0.27 \Delta_o$	t_{2g}^4	e_g^2	$-0.4 \Delta_o$
d^7	e^4	t_2^3	$-1.2 \Delta_t$	$-0.54 \Delta_o$	t_{2g}^5	e_g^2	$-0.8 \Delta_o$
d^8	e^4	t_2^4	$-0.8 \Delta_t$	$-0.36 \Delta_o$	t_{2g}^6	e_g^2	$-1.2 \Delta_o$
d^9	e^4	t_2^5	$-0.4 \Delta_t$	$-0.18 \Delta_o$	t_{2g}^6	e_g^3	$-0.6 \Delta_o$
d^{10}	e^4	t_2^6	0	$0.0 \Delta_o$	t_{2g}^6	e_g^4	$0.0 \Delta_o$

5. कभी-कभी नियमित आकार की पूर्ति महत्वपूर्ण होती है। विशेषकर तब जब चतुष्फलकीय व्यवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सममित हो जाता है। चतुष्फलकीय संरचना में विन्यास d^0 , d^2 , d^5 , d^7 और d^{10} नियमित है। उदाहरण के लिए $TiCl_4$ और MnO_4^- में d^0 विन्यास है जिसमें विभाजन पैटर्न $e^0 t_2^0$ है;

FeO_4^{2-} में d^2 विन्यास है जिसमें विभाजित अवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $e^2t_2^0$ के रूप में होगा; $[\text{FeCl}_4]^{3-}$ में d^5 विन्यास है जिसकी चतुष्फलकीय व्यवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $e^2t_2^3$ के रूप में होगा; d^7 विन्यास के तहत $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ की चतुष्फलकीय व्यवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास Co^{2+} के सामान $e^2t_2^3$ होगा और $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ में d^{10} विन्यास है जिसमें चतुष्फलकीय व्यवस्था में Zn^{2+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $e^4t_2^6$ होगा।

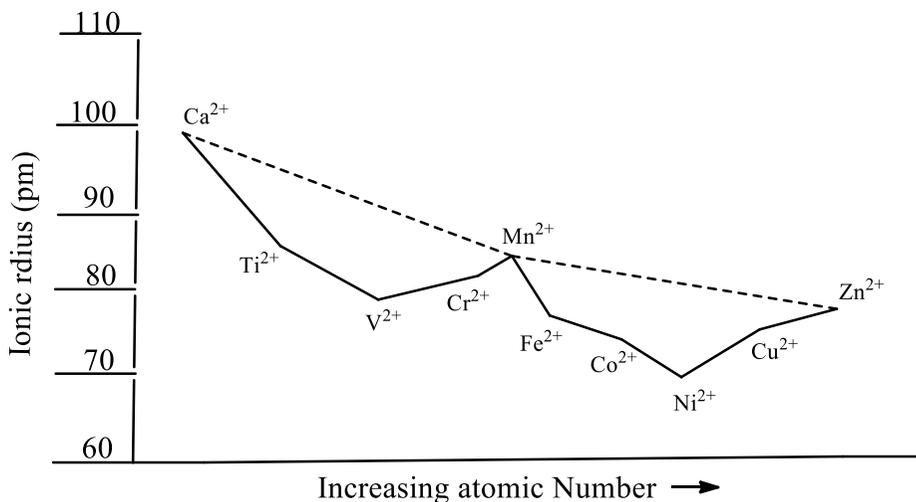
6. कभी-कभी सीएफएसई में बहुत कम मात्रा में कमी होती है, जब अणु एक चतुष्फलकीय व्यवस्था बनाते हैं। उदाहरण के लिए d^1 या d^6 विन्यास के लिए CFSE का मान चतुष्फलकीय व्यवस्था में $-0.27\Delta_0$ और अष्टफलकीय व्यवस्था में $-0.4\Delta_0$ है। इस प्रकार चतुष्फलकीय जटिल के बननेमें $0.13\Delta_0$ ऊर्जा की हानि होती है। इसी प्रकार, d^2 या d^7 व्यवस्था के मामले में CFSE की हानि $0.27\Delta_0$ है। चूँकि CFSE की हानि अधिक नहीं होती है, अणु कभी-कभी इस व्यवस्था में चतुष्फलकीय जटिल बनाते हैं।

हमने धातु के जटिलों (Complexes) की अष्टफलक, वर्ग समतलीय और चतुष्फलकीय व्यवस्था के लिए क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को लागू किया है। लेकिन क्या सिद्धान्त मान्य है? क्या यह उपसहसंयोजक यौगिकों के विभिन्न गुणों और अनुप्रयोगों की व्याख्या करने में सक्षम है? क्या संक्रमण धातु जटिलों के गुणों को समझने में क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है? यहाँ हम संक्रमण धातु आयनों या उपसहसंयोजक यौगिकों की असामान्य प्रवृत्तियों को समझने में क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को लागू करेंगे।

आइए हम संक्रमण धातु यौगिकों के विभिन्न गुणों और उनके क्रिस्टल क्षेत्र की व्याख्या की चर्चा करें:

1. M(II) धातु जटिल के लिए अष्टफलकीय आयनिक त्रिज्या: अष्टफलकीय वातावरण में ऑक्सीकरण अवस्था दो के लिए संक्रमण धातुओं की आयनिक त्रिज्या की प्रवृत्ति को चित्र में दिखाया गया है। $12.1d^2$ से d^3 विन्यास के लिए आकार घटता है और फिर d^4 और d^5 विन्यास के लिए बढ़ता है। फिर d^6 से d^8 विन्यास के आकार में कमी होती है लेकिन यह लगभग स्थिर हो जाता है। विन्यास d^9 और d^{10} के लिए

अष्टफलकीय धातु हाइड्रेट्स के आकार में तेज वृद्धि हुई है। कृपया ग्राफ देखें (चित्र 3.18)।



चित्र 3.18: कमजोर क्षेत्र लिगेण्ड्स की उपस्थिति में संक्रमण धातु आयनों की आयनिक त्रिज्या

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को लागू करने से पहले, आइए पहले आयनिक त्रिज्या में प्रवृत्ति की हमारी मूल व्याख्या का विश्लेषण करें। नाभिक में जैसे-जैसे प्रोटॉनों की संख्या बढ़ती है, उसी तरह नाभिक और सबसे बाहरी कोश के इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षण बल बढ़ना चाहिए। इसलिए, एक आवर्त में जब हम बायें से दायें जाते हैं, तो आवर्त में आयनिक त्रिज्या घटने की आशा की जाती है। क्रमशः आधे भरे और पूरी तरह से भरे हुए d-ऑर्बिटल्स द्वारा प्राप्त अतिरिक्त स्थिरता के कारण d⁵ और d¹⁰ विन्यास के लिए आयनिक त्रिज्या और भी छोटी होनी चाहिए। लेकिन, जलीय घोल में संक्रमण धातु आयनों की आयनिक त्रिज्या का पैटर्न इस अवधारणा के साथ स्थिर नहीं है। तो, कौन-सी अवधारणा हम भूल रहे हैं? हम जलीय घोल में एक धातु आयन को हेक्साएक्वामेटल(II) जटिल मान सकते हैं और क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के प्रकाश में इस प्रवृत्ति को देख सकते हैं।

जैसा कि आप जानते हैं कि पानी एक कमजोर लिगेंड है। तो, एक उच्च घूर्णन अष्टफलकीय जटिल के लिए क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त को लागू करने पर, आप देख सकते हैं कि d^2 और d^3 विन्यासों के लिए सीएफएसइ क्रमशः $-0.8\Delta_0$ और $-1.2\Delta_0$ हैं। d^4 व्यवस्था के मामले में सीएफएसइ $-0.6\Delta_0$ हो जाता है, जो d^2 और d^3 और d^3 दोनों विन्यासों के सीएफएसइ की तुलना में कम है (तालिका 12.1 देखें)। और d^5 विन्यास के लिए सीएफएसइ शून्य हो जाता है यानी कोई अतिरिक्त स्थिरता नहीं होती है। जैसा कि आप जानते हैं, स्थिरता में वृद्धि के साथ, आयन का आकार घटता जाता है। तो, $-1.2\Delta_0$ के साथ विन्यास d^3 सबसे स्थिर है और इसलिए आयनिक आकार न्यूनतम होना चाहिए, फिर d^2 विन्यास की त्रिज्या के बाद d^4 विन्यास की त्रिज्या और अंत में उच्च घूर्णन अष्टफलकीय आयनिक त्रिज्या d^5 विन्यास के साथ अधिकतम होगी, क्योंकि इसके सीएफएसइ का मान शून्य है। d^6 से d^8 विन्यासों के बीच आयनिक आकार में कमी तो पायी जाती है, लेकिन यह कमी बहुत तेज नहीं है। यह सीएफएसइ मान के अनुरूप है। वैसे तो, इलेक्ट्रॉनों की जोड़ी के साथ, ऑर्बिटल्स को आने वाले लिगेण्ड्स द्वारा अधिक पीछे हटाना चाहिए और आकार में वृद्धि होनी चाहिए। लेकिन नए इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर में प्रवेश कर रहे हैं, जो सीधे लिगेण्ड्स के सामने नहीं आ रहे हैं और इसलिए आकार में कोई वृद्धि नहीं हुई है। जबकि, d^9 विन्यास के मामले में सीएफएसइ मान घट रहा है और लिगेण्ड की दिशा में नया इलेक्ट्रॉन आ रहा है जो विकर्षण का कारण बनता है और बाद में धातु आयन के आकार में वृद्धि करता है। d^{10} विन्यास में सीएफएसइ का मान शून्य होता है तथा t_{2g} और e_g दोनों ऑर्बिटल युग्मित होते हैं, जो आकार में वृद्धि के लिए पर्याप्त कारण भी देते हैं।

निम्न घूर्णन अष्टफलकीय व्यवस्था का आयनिक आकार भिन्न होता है। जहाँ, आयनिक त्रिज्याएँ d^1 से d^6 विन्यास में घटती हैं और फिर बढ़ने लगती हैं। कृपया इस व्यवहार को क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के आलोक में समझाने का प्रयास करें।

सारणी 3.10: कमजोर क्षेत्र अष्टफलकीय वातावरण में d^1 से d^{10} विन्यास के लिए सीएफएसइ

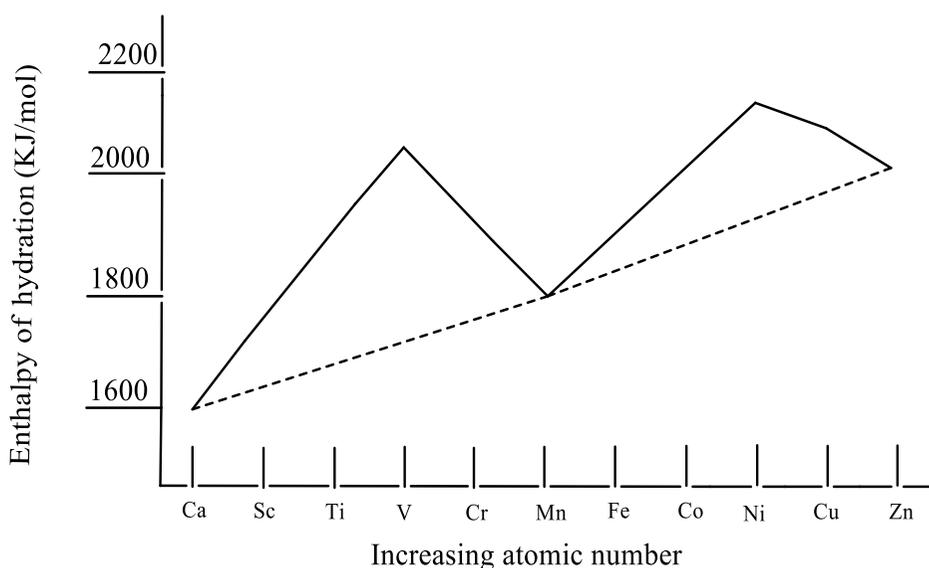
d^x विन्यास	d^x इलेक्ट्रॉनों का t_{2g} और e_g ऑर्बिटलों में वितरण		m	सीएफएसइ = $(-0.4p+0.6q) \Delta_o +$ mP $= (-4p+6q) Dq + mP$
d^0	t_{2g}^0	e_g^0	0	$0.0 \Delta_o$
d^1	t_{2g}^1	e_g^0	0	$-0.4 \Delta_o$
d^2	t_{2g}^2	e_g^0	0	$-0.8 \Delta_o$
d^3	t_{2g}^3	e_g^0	0	$-1.2 \Delta_o$
d^4	t_{2g}^3	e_g^1	0	$-0.6 \Delta_o$
d^5	t_{2g}^3	e_g^2	0	$0.0 \Delta_o$
d^6	t_{2g}^4	e_g^2	1	$-0.4 \Delta_o$
d^7	t_{2g}^5	e_g^2	2	$-0.8 \Delta_o$
d^8	t_{2g}^6	e_g^2	3	$-1.2 \Delta_o$
d^9	t_{2g}^6	e_g^3	4	$-0.6 \Delta_o$
d^{10}	t_{2g}^6	e_g^4	5	$0.0 \Delta_o$

2. हाइड्रेशन (जलयोजन) की एन्थैल्पी की प्रवृत्ति में विचलन की व्याख्या जलयोजन :
की एन्थैल्पी गैसीय आयन के एक मोल को हाइड्रेट करने के लिए जारी ऊर्जा की मात्रा है। जब एक मोल गैसीय धातु आयन पानी की अधिक मात्रा में घुल जाते हैं तो यह जलयोजित हो जाता है।



जलयोजन की एन्थैल्पी एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रिया है और धातु व लिगेंड के बीच आकर्षण में वृद्धि के साथ इसमें वृद्धि होनी चाहिए। चूँकि लिगेंड के रूप में धातु और पानी की ऑक्सीकरण अवस्था निश्चित होती है इसलिए जलयोजन की एन्थैल्पी धनायन के आकार पर निर्भर होनी चाहिए। धनायन का आकार जितना छोटा होगा,

धातु और लिगेंड के बीच आकर्षण उतना ही मजबूत होगा। यदि हम क्रिस्टल क्षेत्र के व्यवहार पर विचार नहीं कर रहे हैं, तो संक्रमण शृंखला में बायें से दायें जाने पर जलयोजन की एन्थैल्पी धनायन के आकार में कमी के साथ बढ़नी चाहिए। जलयोजन एन्थैल्पी और प्रथम संक्रमण श्रेणी के परमाणु क्रमांक के बीच का ग्राफ बेतुका लगता है। हम यहाँ दिखाए गए ग्राफ (चित्र 3.19) में दो उभार देख सकते हैं। चूँकि पानी एक कमजोर लिगेंड है, इसलिए प्रवृत्ति में विचलन को उच्च घूर्णन अष्टफलकीय जटिल के लिए सीएफएसइ की अवधारणा के उपयोग द्वारा समझाया जा सकता है। मैं इस प्रयोग को आपके अभ्यास के लिए छोड़ता हूँ।



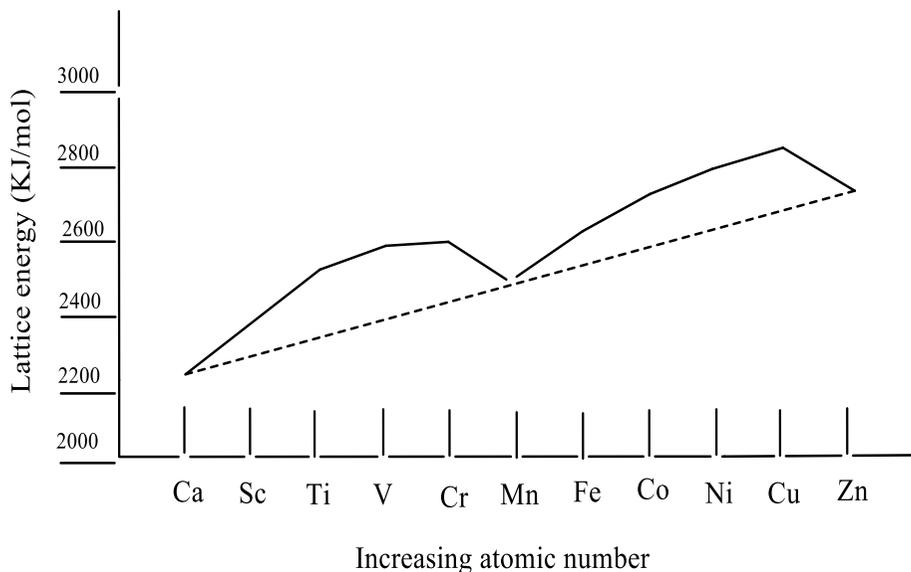
चित्र 3.19: संक्रमण धातु के लिए जलयोजन की एन्थैल्पी

3. धातु जटिलों की जालक ऊर्जा में असामान्य प्रवृत्ति की व्याख्या: पृथक किए गए गैसीय अवस्था के आयनों से आयनिक ठोस के एक मोल के निर्माण में निकलने वाली ऊर्जा को जालक ऊर्जा कहते हैं। सैद्धांतिक रूप से, जालक ऊर्जा निम्नलिखित सूत्र द्वारा निर्धारित की जाती है:

$$\Delta U = \frac{A.N.q_1.q_2e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

जहाँ, ΔU जालक ऊर्जा का प्रतिनिधित्व करता है, q_1 और q_2 क्रमशः धनायनों और आयनों के आवेश हैं, N एवोगाड्रो संख्या है, r निकटतम आयनों की दूरी है, ϵ_0 मुक्त स्थान के लिए परावैद्युतांक स्थिरांक है और n बोर्न घातांक है।

जालक ऊर्जा का प्रायोगिक निर्धारण आपने इंटरमीडिएट कक्षाओं में बॉर्न-हैबर चक्र के माध्यम से सीखा है। धातु को धनात्मक बिंदु आवेश और क्लोराइड को ऋणात्मक बिंदु आवेश मानकर यदि हम उपसहसंयोजक यौगिकों के लिए भी यही प्रयोग करते हैं तो उनके बीच का आकर्षण पूरी तरह से विद्युतस्थितिक (इलेक्ट्रोस्टैटिक) प्रकृति का होता है। इसतरह प्राप्त मान पहली संक्रमण शृंखला के लिए अपेक्षित प्रवृत्ति के अनुरूप नहीं हैं। पहली संक्रमण शृंखला के समान प्रकार के धातु जटिलों के लिए परमाणु संख्या में वृद्धि और KJ/mol इकाई में जालक ऊर्जा के मान के बीच एक ग्राफ (चित्र 3.20) को यहाँ दर्शाया गया है।



चित्र 3.20: संक्रमण धातु के लिए जालक ऊर्जा

आइए पहले अपेक्षित ग्राफ पर ध्यान दें। चूँकि, धनायन और ऋणायन पर आवेश पूरी शृंखला में लगभग समान होते हैं, हम उम्मीद करते हैं कि केवल आयनिक त्रिज्या में परिवर्तन ही महत्वपूर्ण भूमिका निभा सकता है। इसके अलावा, संक्रमण शृंखला में बायें से दायें जाने पर आयनिक त्रिज्या घटने की उम्मीद है। इसलिए, यह

माना जा सकता है कि एक निश्चित लिगेंड और धातु की निश्चित ऑक्सीकरण अवस्था के साथ संक्रमण शृंखला में बायें से दायें जाने पर, जालक ऊर्जा में रैखिक रूप से वृद्धि होनी चाहिए। सूत्र के अनुसार, जालक ऊर्जा, धनायन और आयनों के बीच की आंतरिक दूरी के व्युत्क्रमानुपाती होती है। लेकिन, हम कई अपवाद देखते हैं। केवल, d^0 , d^5 और d^{10} विन्यास इस क्रम का पालन करते हैं। इसलिए, ग्राफ से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि हम कुछ महत्वपूर्ण भूल गए हैं। वह क्या है?

पहली संक्रमण शृंखला के विन्यास d^5 को छोड़कर, विन्यास d^1 से d^9 द्वारा कमजोर लिगेंड क्लोरिडो के साथ निर्मित यौगिक, किसी द्विसंयोजक धातु लवण की तुलना में हमारी उम्मीद से अधिक स्थिर लगता है। दरअसल, ये सभी क्लोराइड अपने क्रिस्टल (क्रिस्टल) रूप में, अष्टफलकीय व्यवस्था बनाते हैं और इसलिए ये जटिल क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा द्वारा स्थिर हो जाते हैं। d^3 और d^8 विन्यासों के लिए सीएफएसइ का मान अधिकतम होता है। d^0 , d^5 और d^{10} विन्यासों में उच्च घूर्णन जटिलों के लिए सीएफएसइ का मान शून्य है और इसलिए इन विन्यास वाले धातु आयन, जालक ऊर्जा की अपेक्षित प्रवृत्ति से कोई विचलन नहीं देते हैं। तो, यहाँ सीएफएसइ के मानों सहित, पहली संक्रमण शृंखला के लिए द्विसंयोजक धातु क्लोराइड के लिए जालक ऊर्जा के ग्राफ में विचलन को सफलतापूर्वक समझाया जा सकता है।

सामान्य स्पिनेल और व्युत्क्रम स्पिनेल में स्थान का भराव : स्पिनेल खनिज का एक वर्ग है जिसका सामान्य सूत्र AB_2X_4 होता है। क्षारीय धनायन X के साथ वे घनीभूत घनाकार संरचना बनाते हैं, जबकि A और B क्रमशः चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय रिक्तियों को भरते हैं। सामान्यतः A और B की ऑक्सीकरण अवस्था क्रमशः $2+$ और $3+$ होती है। हालाँकि $4+$ जैसी ऑक्सीकरण अवस्था भी सम्भव है। यहाँ X सामान्य रूप से ऑक्सीजन या सल्फर जैसे काल्कोजन हैं, और A और B मुख्य समूह धनायन या संक्रमण धातु आयन हैं।

मुझे आशा है कि आपको याद होगा कि बंद संरचना में भी, इकाई सेल के कुछ हिस्से खाली रहते हैं या आप कह सकते हैं कि उनमें रिक्तियाँ होती हैं। क्रिस्टल को अतिरिक्त स्थिरता प्रदान करने के लिए ये रिक्तियाँ कभी-कभी छोटे आयनों से भर

जाती हैं। कुछ मामलों में रिक्तियों को स्वाभाविक रूप से छोटे धनायनों से भरा जाता है, जबकि कुछ अन्य मामलों में कुछ आवश्यकताओं को पूरा करने के लिए क्रिस्टल जालक में कुछ दोषों को कृत्रिम रूप से शामिल किया जाता है। स्पिनेलों के मामले में, जब X, ऑक्सीजन की तरह एक घनीभूत घन संरचना बनाता है, तो यह आठ चतुष्फलकीय और चार अष्टफलकीय रिक्तियाँ उत्पन्न करता है। सामान्य स्पिनेल में, A की ऑक्सीकरण अवस्था 2+होती है, जो चतुष्फलकीय रिक्तियों के 1/8 वें भाग को भरती है और B ऑक्सीकरण अवस्था 3+के साथ अष्टफलकीय रिक्तियों के आधे हिस्से को भर लेती है।

चूँकि हमारे पास प्रति इकाई सेल में कुल आठ चतुष्फलकीय छिद्र हैं, और चतुष्फलकीय रिक्तियों का एक बड़ा आठवाँ भाग A द्वारा भरा जाता है। इसलिए, चार ऑक्सीजन ऋणायनों के विपरीत, $8 \times 1/8 = 1$ स्थान पर A का कब्जा है।

इसके अलावा, हमारे पास प्रति यूनिट सेल में चार अष्टफलकीय रिक्तियाँ हैं, जिनमें से $4 \times 1/2 = 2$ साइटों पर B का कब्जा है। चूँकि, प्रत्येक इकाई सेल में X के 4 ऋणायन होते हैं, इसलिए सामान्य स्पिनेल का सामान्य सूत्र AB_2X_4 हो जाता है। मुख्य समूह तत्वों द्वारा निर्मित स्पिनेल आम तौर पर सामान्य स्पिनेल होते हैं।

यदि या तो A या B या दोनों ही संक्रमण धातु हैं, तो हमें सामान्य और व्युत्क्रम दोनों तरह के स्पिनेल मिलते हैं। व्युत्क्रम स्पिनेल एक ऐसा मामला है जिसमें ऑक्सीकरण अवस्था 3+वाला एक तत्व जिसे सामान्य रूप से अष्टफलकीय रिक्ति में रखा जाना चाहिए, चतुष्फलकीय रिक्ति में मौजूद तत्व के साथ अपनी स्थिति को बदल लेता है। इस प्रकार, चतुष्फलकीय रिक्ति ऑक्सीकरण अवस्था 3+के साथ B द्वारा आच्छादित हो जाती है और दो अष्टफलकीय रिक्तियाँ ऑक्सीकरण अवस्था 2+के साथ A द्वारा और ऑक्सीकरण अवस्था 3+के साथ B द्वारा भर दी जाती हैं। प्रश्न उठता है कि संक्रमण धातुएँ दोनों प्रकार के स्पिनेल यानी सामान्य और व्युत्क्रम क्यों बनाती हैं? क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुप्रयोग से स्थिति को समझना आसान है। आइए, एक उदाहरण लेकर स्थिति को हल करें।

प्रश्न: Mn_3O_4 सामान्य स्पिनेल बनाता है लेकिन Fe_3O_4 व्युत्क्रम स्पिनेल संरचना बनाता है। समझाइए क्यों?

आगे बढ़ने से पहले मैं आपको बता दूँ कि, चूँकि संक्रमण धातुओं में एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्था हो सकती है, इसलिए स्पिनेल या व्युत्क्रम स्पिनल की संरचना में एक ही तत्व A और B दोनों की स्थिति ले सकता है।

Mn_3O_4 के निर्माण में, आइए पहले मान लें कि अणु एक सामान्य स्पिनेल संरचना बना रहा है। तो, Mn^{2+} चतुष्फलकीय रिक्त स्थान पर पर स्थित हो रहा है और दो Mn^{3+} आयन ऑक्सीजन द्वारा निर्मित जालक के अष्टफलकीय रिक्ति को भर रहे हैं। चूँकि अष्टफलकीय व्यवस्था में भी ऑक्सीजन एक कमजोर लिगेंड है इसलिए उच्च घूर्णन जटिल निर्मित होगा।

इस प्रकार, Mn^{2+} जो एक चतुष्फलकीय रिक्ति पर स्थित होता है, उसका विन्यास $e^2t_2^3$ है।

$$\text{तो, सीएफएसड का मान} = 2 \times (-0.6\Delta_t) + 3 \times (+0.4\Delta_t) = 0$$

इसका अर्थ यह है कि Mn^{2+} के चतुष्फलकीय रिक्ति पर स्थित होने से कोई अतिरिक्त स्थिरता प्राप्त नहीं होगी।

जब दो Mn^{3+} अष्टफलकीय रिक्तियों पर स्थित होते हैं: Mn^{3+} में d-ऑर्बिटल में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं तो क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन पर इसका विन्यास $t_{2g}^3e_g^1$ होगा, इसलिए

$$\text{प्रत्येक } Mn^{3+} \text{ द्वारा प्राप्त सीएफएसड} = 3 \times (-0.4\Delta_o) + 1 \times (+0.6\Delta_o) = -0.6\Delta_o$$

अब, सीएफएसड में परिवर्तन का मान निकलते हैं यदि Mn_3O_4 व्युत्क्रम स्पिनेल संरचना बनाता है।

सबसे पहले हमें यह ध्यान रखना होगा कि Mn^{2+} एक d^5 विन्यास है। यह चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय उच्च घूर्णन अवस्था में दोनों में से किसी को भी सीएफएसड नहीं देगा। इसलिए, जब अष्टफलकीय रिक्ति से Mn^{3+} को Mn^{2+} आयन द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है, तो $0.6\Delta_o$ स्थिरता की हानि होगी जब Mn^{3+}

सामान्य स्पिनेल संरचना के अष्टफलकीय रिक्ति में स्थित हो गया था तो यह $-0.6\Delta_0$ ऊर्जा दे रहा था जिसकी हमने अभी गणना की है। अब, देखते हैं कि जब यह Mn^{3+} चतुष्फलकीय रिक्ति पर स्थित होता है तो क्या ऊर्जा की इस मात्रा की भरपाई होती है?

चतुष्फलकीय व्यवस्था में d^4 अर्थात् $e^2t_2^2$ विन्यास के लिए

$$\text{सीएफएसइ} = 2 \times (-0.6\Delta_t) + 2 \times (+0.4\Delta_t) = -0.4\Delta_t$$

सही तुलना के लिए Δ_t को Δ_0 में बदलने पर:

$$\text{चतुष्फलकीय व्यवस्था में } d^4 \text{ विन्यास के लिए सीएफएसइ} = -0.4 \times 4/9 \Delta_0 = -0.18\Delta_0$$

$-0.6\Delta_0$ के सन्दर्भ में यह मान बहुत ही कम है। इसलिए, सीएफएसइ में नुकसान की भरपाई नहीं हो पा रही है यदि Mn^{2+} और Mn^{3+} आपस में अपनी स्थिति बदलते हैं। इसलिए, Mn_3O_4 एक सामान्य स्पिनेल संरचना बनाता है।

अब, Fe_3O_4 का मामला देखते हैं।

परिभाषा के अनुसार सामान्य स्पिनेल Fe को $2+$ ऑक्सीकरण अवस्था के साथ यूनिट सेल की चतुष्फलकीय रिक्तियों में से एक को भरना चाहिए।

Fe^{2+} के लिए d- ऑर्बिटल का विन्यास $3d^6$ है।

चतुष्फलकीय व्यवस्था में, d ऑर्बिटल e और t_2 स्तर में विभाजित हो जाता है और विन्यास $e^3t_2^3$ हो जाता है।

यह $-0.6\Delta_t \times 4/9 = -0.27\Delta_0$ के समान होगा।

$3+$ ऑक्सीकरण अवस्था में आयरन उच्च घूर्णन अष्टफलकीय रिक्ति में भरा होता है। इस स्थिति में Fe^{3+} के पाँच d इलेक्ट्रॉन सममित रूप से विन्यास $t_{2g}^3e_g^2$ में भरे हुए होते हैं। परिणामस्वरूप सीएफएसइ का मान शून्य हो जाता है। कुल मिलाकर स्पिनेल संरचना में, प्रत्येक इकाई सेल $-0.27\Delta_0$ तक स्थिर हो जाएगी।

अब, मान लें कि Fe^{2+} अपनी स्थिति को किसी एक Fe^{3+} आयन के साथ बदल कर व्युत्क्रम स्पिनेल संरचना बनाता है। तो,

चतुष्फलकीय व्यवस्था, जिसमें अब $3d^5$ विन्यास के साथ Fe^{3+} आयन होते हैं, द्वारा सीएफएसइ में लाभ

$$2 = 1 \times (-0.6\Delta_t) + 3 \times (+0.4\Delta_t) = 0$$

उच्च स्पिन अवस्था में इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था $t_{2g}^4 e_g^2$ के साथ Fe^{2+} द्वारा अष्टफलकीय रिक्ति को भरने के कारण सीएफएसइ में लाभ

$$= 4 \times (-0.4\Delta_o) + 2 \times (-0.6\Delta_o) = -0.4\Delta_o$$

चूँकि व्युत्क्रम स्पिनल व्यवस्था में Fe_3O_4 द्वारा सीएफएसइ $(-0.4\Delta_o)$ में सामान्य स्पिनेल व्यवस्था के सीएफएसइ $(-0.27\Delta_o)$ की तुलना में लाभ होता है इसलिए Fe_3O_4 व्युत्क्रम स्पिनल व्यवस्था बनता है।

उपसहसंयोजक यौगिकों का रंग और उनका विश्लेषण:

मुख्य समूह के यौगिकों से इतर उपसहसंयोजक यौगिक दिखने में रंगीन होते हैं। आइये समझते हैं की ऐसा क्यों है? जब प्रकाश या विद्युतचुम्बकीय विकिरण किसी वस्तु पर पड़ता है, तो यह प्रकाश को परावर्तित करता है। जब हमारी आँखों का रेटिना परावर्तित विकिरण को देखता है तो हमारा मस्तिष्क वस्तु की एक छवि बनाता है। तो, वास्तव में हम वस्तु को नहीं देखते हैं, हम प्रकाश या विद्युतचुम्बकीय विकिरण का एक निश्चित भाग देख सकते हैं। विद्युतचुम्बकीय विकिरण एक विशिष्ट आवृत्ति या तरंगदैर्घ्य का प्रकाश नहीं है, लेकिन यह आवृत्तियों या तरंगदैर्घ्य के स्पेक्ट्रम का प्रतिनिधित्व करता है। यह स्पेक्ट्रम 3×10^8 मीटर/सेकेण्ड के निश्चित वेग के साथ अमूमन 10^{-18} मीटर से 100 किलोमीटर की तरंगदैर्घ्य के रेंज का हो सकता है। इन विद्युतचुम्बकीय विकिरणों को आम तौर पर बढ़ती ऊर्जा के सात क्षेत्रों में विभाजित किया जाता है, जिन्हें रेडियो तरंग, सूक्ष्म तरंग, अवरक्त तरंग, दृश्य तरंग, पराबैंगनी तरंग, एक्स-किरण और Y-किरण कहा जाता है। हम इन सभी विकिरणों को नहीं देख सकते हैं। हम केवल दृश्य प्रकाश को देख सकते हैं जिनका तरंगदैर्घ्य 380 to 760 एनएम के बीच होता है। इसलिए, कोई भी कण जिसका आकार 100

नैनोमीटर से कम होता है, हमारे लिए नग्न आँखों से देखना मुश्किल है। इसीलिए हम बैक्टीरिया और वायरस नहीं देख सकते हैं। जब विद्युत चुम्बकीय विकिरण किसी वस्तु पर हमला करता है, तो इनका कुछ हिस्सा वस्तु द्वारा अवशोषित किया जा सकता है। इलेक्ट्रॉन अपने क्वांटाइज्ड (मात्राबद्ध) इलेक्ट्रॉनिक स्तरों में चलते हैं। तो, क्वांटाइज्ड (मात्राबद्ध) ऊर्जा स्तरों के ऊर्जा अंतराल के बराबर ऊर्जा ही वस्तु द्वारा अवशोषित की जा सकती है (न तो इससे कम और न ही इससे अधिक ऊर्जा)। दो क्वांटाइज्ड (मात्राबद्ध) ऊर्जा स्तरों के ऊर्जा अंतराल के बराबर एक विशिष्ट आवृत्ति के विद्युतचुम्बकीय विकिरण को अवशोषित किया जा सकता है। इसके अलावा, प्रकाश का अवशोषण मूल रूप से वस्तु द्वारा उत्पादित विद्युत या चुम्बकीय क्षेत्र के साथ विद्युतचुम्बकीय विकिरण के विद्युत या चुम्बकीय क्षेत्र की अंतःक्रिया के कारण होता है। तो, विद्युतचुम्बकीय विकिरण को तभी अवशोषित किया जा सकता है, जब वस्तु में एक निश्चित प्रकार का विद्युत या चुम्बकीय क्षेत्र हो। जिस तरह घूर्णी और कंपन स्तर क्वांटाइज्ड (मात्राबद्ध) होते हैं, उसी तरह इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर भी क्वांटाइज्ड (मात्राबद्ध) होता है (जैसा कि हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में आपने देखा है जो कि आप कक्षा 11 से पढ़ रहे हैं)। किसी परमाणु या अणु का इलेक्ट्रॉन पराबैंगनी या दृश्य प्रकाश को अवशोषित कर क्वांटाइज्ड इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा के उच्च स्तरों में पहुँच सकता है। मुख्य समूह तत्व के यौगिकों के अधिकांश मामलों में एक ही परमाणु के उच्च इलेक्ट्रॉनिक स्तरों तक पहुँचने के लिए इलेक्ट्रॉन को पराबैंगनी विकिरण की आवश्यकता होती है।

हम केवल दृश्य विकिरणों को ही देख सकते हैं। तो, यह बहुत स्पष्ट है कि सभी रंग दृश्य सीमा का हिस्सा हैं और ये 380 nm से 760 nm के बीच की सीमा में आते हैं। इन सभी तरंगों के संयोजन से सफेद रंग की व्यवस्था होती है। जब कोई वस्तु किसी भी रंग को अवशोषित नहीं करती है, तो परावर्तित प्रकाश की सीमा में सभी तरंगदैर्घ्यों का संयोजन इसे सफेद बनाता है। अर्थात्, वस्तु सफेद दिखती है। इसी तरह, जब दृश्य प्रकाश का सारा विकिरण वस्तु द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है, तो कुछ भी परावर्तित नहीं होता है और वस्तु काले रंग की दिखती है। लेकिन, किसी वस्तु द्वारा जब दृश्य सीमा की एक निश्चित आवृत्ति की विद्युतचुम्बकीय विकिरण अवशोषित होती है और बाकी सभी विकिरण परावर्तित

होती है, तो ऐसी सभी आवृत्तियों के संयोजन से सफेद रंग नहीं बनता है। इसके बजाय, हमारा मस्तिष्क अनुपूरक रंग देख सकता है, जो अवशोषित विकिरण को छोड़कर बाकी सभी दृश्य विकिरण के संयोजन से बनता है। इसे आप कलर व्हील मॉडल का उपयोग करके समझ सकते हैं। जब वस्तु द्वारा हरे क्षेत्र के अंतर्गत आने वाले रंग की कोई आवृत्ति अवशोषित होती है और प्रकाश हमारी आँखों में आता है तब हमारा मस्तिष्क वस्तु को हरा नहीं बल्कि लाल के रूप में देखता है।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की व्याख्या: जब किसी अणु का इलेक्ट्रॉन ऊर्जा को अवशोषित करता है तो वह उच्च ऊर्जा स्तर तक उत्तेजित हो जाता है, लेकिन अवशोषित ऊर्जा पराबैंगनी प्रकाश के अंतर्गत आती है। यही कारण है कि मुख्य समूह तत्वों द्वारा बनाए गए अधिकांश यौगिक रंगहीन होते हैं। मणिभ क्षेत्र सिद्धान्त के अनुसार, लिगेंड क्षेत्र की उपस्थिति में, d-ऑर्बिटल विभिन्न ऊर्जा स्तरों में टूट जाता है। उदाहरण के लिए, लिगेंड्स के एक अष्टफलकीय वातावरण में, d-ऑर्बिटल t_{2g} और e_g स्तरों में टूट जाता है। t_{2g} ऊर्जा स्तर का एक इलेक्ट्रॉन, जब मणिभ क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा के समतुल्य ऊर्जा को अवशोषित करता है, तो इलेक्ट्रॉन e_g स्तर तक पहुँच जाता है (चित्र 3.5)। यह अवशोषित ऊर्जा दृश्य क्षेत्र में आती है। इसलिए, अधिकांश उपसहसंयोजी यौगिक रंगीन होते हैं। उदाहरण के लिए, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ सफेद प्रकाश के हरे-पीले रंग को अवशोषित करता है। जिसका पूरक रंग बैंगनी है और इसलिए यौगिक का रंग बैंगनी दिखता है। तो, यौगिक का रंग अवशोषित विकिरण की ऊर्जा या मणिभ क्षेत्र विखण्डन ऊर्जा पर निर्भर करता है। लेकिन, इलेक्ट्रॉन हमेशा इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण से नहीं गुजर सकते। इसे अवश्य ही कुछ नियमों का पालन करना होता है जिन्हें चयन नियम कहा जाता है।

इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए दो नियमों का पालन करना अवश्यम्भावी होता है, जिन्हें चयन नियम कहते हैं। पहला नियम घूर्णन चयन नियम और दूसरा नियम लैपॉर्ट चयन नियम कहलाता है।

1. **घूर्णन चयन नियम :** घूर्णन चयन नियम के अनुसार, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान, यौगिक का समग्र घूर्णन स्थिर रहेगा। यानी इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान उत्तेजित इलेक्ट्रॉन के घूर्णन में कोई बदलाव नहीं होगा। यही कारण है कि

(+2) ऑक्सीकरण अवस्था में मैंगनीज और जस्ता (जिंक) के यौगिक अधिकतर रंगहीन होते हैं। मुझे लगता है कि आपको थोड़ा विस्तार से समझाना चाहिए। आइए, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ का उदाहरण लें। अष्टफलकीय लिगेंड क्षेत्र पानी में, Mn^{2+} का d-ऑर्बिटल t_{2g} और e_g के स्तरों में विभाजित हो जाएगा। चूँकि Mn^{2+} के d-ऑर्बिटल में पाँच इलेक्ट्रॉन होते हैं, और जल एक दुर्बल लिगेंड है। तो, विभाजित स्तर में इलेक्ट्रॉनों को भरने पर, तीन इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर पर और दो इलेक्ट्रॉन e_g स्तर पर जाते हैं जिससे $t_{2g}^3e_g^2$ की इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था बनती है। अतः सभी : ऑर्बिटल आधे भरे हुए हैं। इसलिए, मणिभ क्षेत्र विभाजन ऊर्जा के बराबर ऊर्जा को अवशोषित करके, t_{2g} स्तर के इलेक्ट्रॉन e_g स्तर तक पहुँच सकते हैं। लेकिन, e_g स्तर के एक ऑर्बिटल में एक ही घूर्णन के दो इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते हैं और साथ ही, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान घूर्णन चयन नियम के अनुसार, इलेक्ट्रॉन का घूर्णन नहीं बदल सकता है। इसलिए, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ अणु में t_{2g} स्तर का इलेक्ट्रॉन e_g स्तर तक पहुँचने के लिए विकिरण को अवशोषित नहीं कर सकता है।

घूर्णन-ऑर्बिट युग्मन होने पर घूर्णन चयन नियम में छूट दी जाती है। हालाँकि, यह आपके पाठ्यक्रम का हिस्सा नहीं है।

2. लैपोर्टे चयन नियम: लैपोर्टे चयन नियम के अनुसार, समरूपता वाले यौगिक में समता युक्त इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण निषिद्ध है। यानी एक सेंट्रोसिमेट्रिक अणु में, जेरेड से जेरेड या अनजेरेड से अनजेरेड में संक्रमण की अनुमति नहीं है। ऑर्बिटल्स के बारे में सोचते हुए, s- और d-ऑर्बिटल्स में समरूपता का केंद्र (center of symmetry) होता है और उन्हें जेरेड (gerade) कहा जाता है, जबकि p- और f-ऑर्बिटल्स सममिति के केंद्र के सन्दर्भ में सममित नहीं होते हैं और इसलिए उन्हें अनजेरेड (ungerade) कहा जाता है। तो, चयन के इस नियम अनुसार, s से p; p से d और d से f संक्रमण की अनुमति है। लेकिन, s से d; p से f; p से p और d से d जैसे संक्रमण वर्जित है। दूसरे शब्दों में, एक इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण में, ज़ीमुथल क्वॉंटम संख्या l मान ± 1 से बदल सकता है। यानी Δl का मान ± 1 होना चाहिए।

प्रश्न 8: अष्टफलकीय सेंट्रोसिमेट्रिक व्यवस्था में d-d संक्रमण कैसे होता है, अगर यह लैपोर्ट चयन नियम के खिलाफ है?

उत्तर: इस सवाल का जवाब आपके दिमाग में एक नयी अवधारणा डालेगा। किसी बोर्ड, स्क्रीन या किताब पर आप बंधन (बॉन्ड) की एक स्थिर व्यवस्था देखते हैं। लेकिन, वास्तव में ऐसा नहीं होता है। सभी अणुओं में तीन डिग्री स्वतंत्रता होती है। वे स्थानान्तरण कर सकते हैं, घूर्णित हो सकते हैं और कंपन कर सकते हैं। परम शून्य पर भी अणु कंपन करते हैं। यदि एक अणु में n परमाणु होते हैं, तो स्वतंत्रता की कुल संभव डिग्री = $3n$ (हरेक डिग्रीके लिए एक)। उनमें से स्थानान्तरण स्वतंत्रता की डिग्री अधिकतम तीन होती है (प्रत्येक अक्ष, X-, Y- और Z- के लिए एक) और घूर्णी स्वतंत्रता की डिग्री भी तीन होती है (तीनों अक्षों के आसपास)। तो, कंपन स्वतंत्रता की कुल $3n-6$ डिग्री सम्भव है। इसप्रकार, एक अष्टफलकीय अणु कई तरह से कंपन कर सकता है। ऐसे दो कंपन सममित और असममित कंपन हैं। सममित कंपन के मामले में, सममिति का केंद्र नहीं टूटता है और इसलिए, t_{2g} से e_g यानी जेरेड से अनजेरेड संक्रमण की अनुमति नहीं है। लेकिन, असममित कंपन के मामले में, सभी बंधनों के संतुलन की स्थिति में सेंट्रोसिमेट्रिक व्यवस्था होती है, जबकि कंपन की अन्य सभी स्थिति में, अणु में सममिति का केंद्र नहीं होता है। अगर अणु अपना सममिति केंद्र खो देता है तो इस नियम में छूट होती है। अणु की असममित व्यवस्था में असममित कंपन की साम्यावस्था के t_{2g} स्तर से e स्तर तक पहुँचने के लिए इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित किया जा सकता है। लेकिन ऐसे संक्रमणों की सम्भावना और तीव्रता बेहद कम है।

उपसहसंयोजक यौगिकों द्वारा प्रेक्षित रंग को भी प्रभावित करने वाले कारक: एक बड़े क्रिस्टल क्षेत्र के विखण्डन से प्रकाश की उच्च ऊर्जा का अवशोषण होता है। इसलिए क्रिस्टल क्षेत्र के विखण्डन को प्रभावित करने वाले कारक भी अणु के अवशोषित विकिरण के रंग को प्रभावित करते हैं।

आप जानते हैं कि चतुष्फलकीय अणु तदनु रूप अष्टफलकीय अणुओं की तुलना में तीव्र रंग प्रदर्शित करते हैं। लिगेण्ड्स के प्रभाव के बारे में बात करें तो अणु $[CrF_6]^{3-}$ लाल

रंग को अवशोषित करके, पूरक रंग हरा दिखाता है, जबकि अणु, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ पीले रंग को अवशोषित करके बैंगनी दिखाता है और $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ बैंगनी रंग को अवशोषित करके पीला दिखाता है। लिगेंड की शक्ति में क्रमशः वृद्धि के कारण इन तीन अणुओं का क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन बढ़ते क्रम में है। इस अवधारणा की बेहतर समझ के लिए आपको स्वयं अवशोषित विकिरण के रंग की ऊर्जा का पता लगाना चाहिए। इसी तरह, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ पीले रंग को अवशोषित करके बैंगनी रंग का दिखाता है, लेकिन $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ पीले रंग को अवशोषित करने पर बैंगनी दिखाता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि एक उपसहसंयोजी यौगिक में केंद्रीय धातु की ऑक्सीकरण अवस्था में वृद्धि के साथ, क्रिस्टल क्षेत्र का विखण्डन बढ़ जाता है। तो, क्रिस्टल क्षेत्र विखण्डन को प्रभावित करने वाले कारक यौगिक के रंग को प्रभावित करते हैं। इस अवधारणा को और भी कई उदाहरणों पर आगे बढ़ाया जा सकता है।

प्रश्न 9: एक अष्टफलकीय अणु की तुलना में चतुष्फलकीय अणुओं के रंग तीव्र क्यों होते हैं?

उत्तर: चतुष्फलकीय अणु में सममिति का केंद्र नहीं होता है, इसलिए समता का नियम मान्य नहीं होता है। इसलिए, e से t_2 स्तर तक संक्रमण की अनुमति हो जाती है। दरअसल, धातु आयन के p और d-ऑर्बिटल्स को मिलाने का मामला है। यहाँ, यह जेरेड से अनजेरेड संक्रमण की व्यवस्था करेगा जो लैपॉर्ट चयन नियम की अनुमति देता है। जब दोनों चयन नियमों की अनुमति होती है, तो संक्रमण की संभावना अधिक होती है और इसलिए रंग की तीव्रता अधिक होगी। चतुष्फलकीय व्यवस्था में p और d- ऑर्बिटल का मिश्रण आप आण्विक ऑर्बिटल सिद्धान्त में सीखेंगे। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त के अनुसार चतुष्फलकीय अणु पर लैपॉर्ट चयन नियम लागू नहीं होता है और इसलिए अष्टफलक अणु की तुलना में चतुष्फलकीय अणु तीव्र रंग देता है।

हमने इस बिंदु तक d-d संक्रमण के बारे में बात की। क्या आप जानते हैं कि पोटैशियम परमैंगनेट संक्रमण धातु का अणु होता है, जिसके d-कक्षक में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता है, लेकिन बहुत तीव्र रंग दिखाता है।

प्रश्न 10: पोटैशियम परमैंगनेट और पोटैशियम डाइक्रोमेट जैसे कुछ अणु, जिनके डी-ऑर्बिटल में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता है, रंग में बहुत तीव्र क्यों होते हैं?

उत्तर: पोटैशियम परमैंगनेट का आणविक सूत्र KMnO_4 होता है। मान लिया कि मैंगनीज की ऑक्सीकरण अवस्था x है। ऑक्सीजन की ऑक्सीकरण अवस्था -2 है और पोटैशियम की $+1$ है। चूँकि, अणु उदासीन होता है; इसलिए अणु के सभी प्रतिभागियों की ऑक्सीकरण अवस्था का योग शून्य होगा।

$$\text{इसलिए, } (+1) + x + 4 \times (-2) = 0$$

$$\text{यानी, } x - 7 = 0$$

$$\text{इस तरह, } x = +7.$$

चूँकि, उदासीन अवस्था में मैंगनीज के d -उपस्तर में पाँच इलेक्ट्रॉन होते हैं और s -उपस्तर में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं; इसकी $+7$ ऑक्सीकरण अवस्था ($5+2-7=0$) में मैंगनीज के d -ऑर्बिटल में एक भी इलेक्ट्रॉन नहीं होता है। तो फिर इलेक्ट्रॉन का संक्रमण कहाँ से होता है?

दरअसल, एक इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन के p -ऑर्बिटल से उत्तेजित होकर मैंगनीज के d -ऑर्बिटल पर गिरता है। जैसा कि आप जानते हैं, p -ऑर्बिटल में सममिति का कोई केंद्र नहीं होता है जबकि d -ऑर्बिटल में यह होता है। तो, इस तरह का संक्रमण घूर्णन और लैपॉर्ट दोनों अनुमतों का संक्रमण बन जाता है। चूँकि, यह संक्रमण दोनों चयन नियमों का पालन करता है, इसलिए पोटैशियम परमैंगनेट एक तीव्र बैंगनी रंग देता है। इस तरह के संक्रमण को लिगेंड द्वारा धातु को आवेश का स्थानान्तरण (लिगेंड टू मेटल चार्ज ट्रांसफर) कहा जाता है।

चुम्बकीय गुणों की व्याख्या: संक्रमण धातु और उनके यौगिक चुम्बकीय व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। संक्रमण धातु का चुम्बकीय व्यवहार काफी दिलचस्प है और इसलिए उनकी स्पष्ट समझ बहुत महत्वपूर्ण है। आपकी जिज्ञासा के लिए, मैं एक संक्रमण धातु लोहा का उदाहरण ले रहा हूँ। लोहा और उसके यौगिक लगभग सभी

प्रकार के चुम्बकीय व्यवहार दिखाते हैं। उदाहरण के लिए, स्वयं लोहा और इसके कुछ यौगिक जैसे फेरिक क्लोराइड भी बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र में आकर्षित हो जाते हैं और अनुचुम्बकीय (पैरामैग्नेटिक) व्यवहार दिखाते हैं। जबकि, पोटैशियम हेक्सासायनोफेरेट(II) आरोपित क्षेत्र को विकर्षित करता है और एक प्रतिचुम्बकीय (डायमैग्नेटिक) यौगिक के रूप में व्यवहार करता है। लोहे के कुछ खनिज बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र के सम्पर्क में आने पर स्वयं चुम्बक के रूप में कार्य करते हैं और लौहचुम्बकीय कहलाते हैं। स्पिनेल अणु Fe_3O_4 में दो अलग-अलग प्रकार के लोहे होते हैं यानी Fe^{2+} और Fe^{3+} और उनका कुल प्रभाव न तो उन्हें अनुचुम्बकीय बनाता है और न ही लौहचुम्बकीय। ऐसे यौगिकों को फेरिमैग्नेटिक कहा जाता है। जबकि हेमेटाइट में Fe^{3+} धनायन इस तरह से अभिमुख होता है कि एक लोहे का चुंबकत्व दूसरे द्वारा रद्द हो जाता है। इस प्रकार के यौगिकों को एंटीफेरोमैग्नेटिक यौगिक कहा जाता है। ये सभी चुम्बकीय व्यवहार एक ही धातु यानी लोहा से उत्पन्न होते हैं। इसमें कोई संदेह नहीं है कि औद्योगीकरण के इन दिनों में यौगिकों का चुम्बकीय व्यवहार बहुत महत्वपूर्ण है और इसलिए चुम्बकीय व्यवहार को समझना भी उतना ही महत्वपूर्ण है। इस मॉड्यूल में, हम केवल उपसहसंयोजी यौगिकों के निर्माण के कारण उत्पन्न संक्रमण धातुओं के विभिन्न चुम्बकीय व्यवहारों को जानेंगे और हम उन व्यवहारों के मणिभ क्षेत्र की व्याख्या सीखेंगे। चुंबकत्व की विस्तृत सैद्धान्तिक पृष्ठभूमि और यौगिकों के चुम्बकीय व्यवहार हमारे पाठ्यक्रम का हिस्सा नहीं हैं। संक्रमण धातुओं के ये विभिन्न व्यवहार आप अपनी उच्च कक्षाओं में सीखेंगे।

आइए, पहले चुम्बकीय गुणों की उत्पत्ति के बारे में समझें।

चुम्बकीय गुणों की उत्पत्ति: यदि आपको याद हो तो भौतिकी में आपने सीखा है कि कोई भी आवेशित कण, यदि एक लूप को पूरा करता है तो यह एक चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न करता है। एक परमाणु में प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉन आवेशित कण होते हैं। ये तीन अलग-अलग तरीकों से लूप पूरा करते हैं:

1. नाभिकीय घूर्णन: ऐसा नाभिक जिसमें प्रोटोन की विषम संख्या या न्यूट्रॉन की विषम संख्या या दोनों की विषम संख्या होती है, एक शुद्ध चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न करते हैं। चूंकि नाभिक अपनी धुरी पर घूमता है, इसलिए यह माना जा सकता है कि

सभी नाभिक एक लूप पूरा करते हैं और इसतरह नाभिक द्वारा एक चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है।

2. इलेक्ट्रॉनिक घूर्णन: इलेक्ट्रॉन एक ऋणात्मक आवेशित कण होता है और अपनी धुरी पर घूमता है। एक घूर्णन को एक वृत्त या असीम रूप से छोटे त्रिज्या के एक करीबी लूप के रूप में माना जा सकता है। इसलिए, एक घूर्णित इलेक्ट्रॉन एक चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न करता है। यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि चुम्बकीय क्षेत्र के साथ इसकी दिशा जुड़ी हुई होती है। यदि एक ही ऑर्बिटल में विपरीत घूर्णन का कोई और इलेक्ट्रॉन है, तो स्पष्ट रूप से इन दो इलेक्ट्रॉनों द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्र की दिशाएँ एक-दूसरे को रद्द कर देगी और कोई परिणामी चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न नहीं होगा। तो, केवल एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन ही चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न करता है।

3. इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति (ऑर्बिटल मोशन): नाभिक के चारों ओर संपूर्ण गोलाकार स्थान को घेरने के लिए इलेक्ट्रॉन एक ऑर्बिटल से दूसरे में अपनी ही अधपतन में गति करता है और इसतरह एक लूप पूरा करता है। उदाहरण के लिए एक p-सबलेवल में तीन ऑर्बिटल p_x , p_y और p_z होते हैं। एक इलेक्ट्रॉन p_x से p_y से p_z की ओर गति करता है और फिर p_x पर वापस आ जाता है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर त्रिआयामी स्थान को घेर लेता है। तो, अगर इलेक्ट्रॉन इस तरह के लूप को घेरता है तो चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है।

नाभिकीय चुम्बकीय आघूर्ण इलेक्ट्रॉनिक चुम्बकीय आघूर्ण से लगभग 1837 गुणा छोटा होता है और इसलिए इस व्याख्यान में सभी उद्देश्यों के लिए हम नाभिकीय चुम्बकीय आघूर्ण की उपेक्षा करेंगे।

घूर्णित इलेक्ट्रॉनों के कारण उत्पन्न चुम्बकीय क्षेत्र एक-दूसरे के साथ या बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र के साथ परस्पर क्रिया कर सकते हैं और परमाणु या अणु के दिलचस्प चुम्बकीय व्यवहार का प्रदर्शन कर सकते हैं। जब मैं कहता हूँ कि इलेक्ट्रॉन के चुम्बकीय क्षेत्र एक-दूसरे के साथ परस्पर क्रिया करते हैं, तो मेरा मतलब है कि किसी एकल ऊर्जा उपस्तर के सभी इलेक्ट्रॉनिक गति मिलकर चुम्बकीय आघूर्ण या अधिक सटीक ढंग से कहा जाए तो चुम्बकीय द्विध्रुवीय आघूर्ण एक साथ होकर केवल घूर्णित चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न करते हैं। इस प्रकार के युग्मन को स्पिन-स्पिन युग्मन या s-s-युग्मन कहा जाता है।

इसी तरह, कुल कोणीय संवेग चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न करने के लिए एक परमाणु के सभी इलेक्ट्रॉनों द्वारा उत्पन्न कोणीय गतियाँ एक साथ जुड़ सकती हैं। ऐसे युग्मन को l-l युग्मन कहा जाता है। इसके अलावा, कुल स्पिन और कोणीय संवेग द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण एक साथ मिलकर एक कुल चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न कर सकता है। इस तरह के युग्मन को s-l (स्पिन-एंगुलर मोमेंटम कपलिंग) या घूर्णन-कोणीय संवेग युग्मन कहा जाता है। इसी पैटर्न में आपकी अग्रिम कक्षाओं में आपको मल्टी इलेक्ट्रॉन सिस्टम के लिए तीन अतिरिक्त क्वांटम नंबर मिलेंगे और वे हैं: कुल घूर्णन क्वांटम संख्या, कुल कोणीय संवेग क्वांटम संख्या और कुल घूर्णन कोणीय गति क्वांटम संख्या। s-l युग्मन के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण हम मॉड्यूल संख्या 16 में सीखेंगे, जब हम लैंथेनाइड्स और एक्टिनाइड्स के चुम्बकीय आघूर्ण पर चर्चा करेंगे।

तो, आइए पहले संक्रमण धातु के कुल घूर्णन द्वारा उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण के बारे में चर्चा करें और इसके साथ समन्व यौगिकों के मामलों को सम्बद्ध करें।

स्पिन-स्पिन युग्मन: यदि S परमाणु या आयन की कुल घूर्णन क्वांटम संख्या है, तो चुम्बकीय आघूर्ण का मान सूत्र द्वारा निर्धारित किया जाता है (केवल स्पिन-स्पिन युग्मन पर विचार करते हुए),

$$\mu_s = \{4S(S+1)\}^{1/2} \text{ बोर मैग्नेटन}$$

जहाँ S परमाणु या आयन का कुल घूर्णन है, जो केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के घूर्णन के योग के कारण उत्पन्न होता है।

जहाँ S परमाणु या आयन का कुल घूर्णन है, जो केवल अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के घूर्णन के योग के कारण उत्पन्न होता है (क्योंकि युग्मित ऑर्बिटल का घूर्णन शून्य हो जाता है)। चूँकि, प्रत्येक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का घूर्णन +1/2 है, इसलिए, $\mu_s = \{4 \times n/2(n/2+1)\}^{1/2} = \{n(n+2)\}^{1/2}$ बोर मैग्नेटन

यहाँ n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या है। बोर मैग्नेटन चुम्बकीय आघूर्ण की इकाई है जिसका सूत्र $eh/4\pi mc$ है। जहाँ e इलेक्ट्रॉन का आवेश है, h प्लैंक का

स्थिरांक है, m इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है और c प्रकाश का वेग है। बोर मैग्नेटन का संख्यात्मक मान 9.274×10^{-24} J/T होता है।

अब, एक स्थिति देखते हैं और उसके मणिभ क्षेत्र की व्याख्या का विश्लेषण करते हैं।

प्रश्न: $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ एक अनुचुम्बकीय यौगिक है जिसका चुम्बकीय आघूर्ण लगभग 5.0 B.M. है, लेकिन वही फेरस आयन जब जटिल $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ बनाता है तो यह शून्य चुम्बकीय आघूर्ण के साथ प्रतिचुम्बकीय हो जाता है। ऐसा क्यों?

मणिभ क्षेत्र सिद्धान्त के अनुसार, क्लोरिडो एक कमजोर लिगेंड है और इसलिए फेरस आयन के साथ उच्च घूर्णन जटिल बनाता है। इसलिए d -ऑर्बिटलों की विभाजित अवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^4 e_g^2$ बन जाता है। इससे अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या चार हो जाती है। तो, सूत्र के अनुसार, $\mu_s = \{n(n+2)\}^{1/2}$ बोर मैग्नेटन, चुम्बकीय आघूर्ण का मान का वर्गमूल 24यानी 4.9B.M हो जाता है।

दूसरी ओर साइनाइडो एक मजबूत लिगेंड है और इसलिए कॉन्फिगरेशन $t_{2g}^6 e_g^0$ के साथ निम्न घूर्णन जटिल बनाता है। इसलिए सभी t_{2g} ऑर्बिटल युग्मित होते हैं और e_g ऑर्बिटल में कोई इलेक्ट्रॉन नहीं होता है। अतः चुम्बकीय आघूर्ण का मान शून्य हो जाता है।

अब, इलेक्ट्रॉनों के ऑर्बिटल (कक्षीय) योगदान के कारण उत्पन्न चुम्बकीय आघूर्ण की चर्चा करते हैं।

2. कोणीय गति युग्मन (I - I coupling): चुम्बकीय आघूर्ण भी $|L - l|$ युग्मन के कारण उत्पन्न होता है। L परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के सभी m_l मूल्यों के योग का प्रतिनिधित्व करता है। उदाहरण के लिए, अविभाजित अवस्था में d^2 विन्यास के लिए L का मान $3+$ है। ऐसा इसलिए है क्योंकि पहला इलेक्ट्रॉन चुम्बकीय क्वांटम संख्या $2+$ के d -ऑर्बिटल में समाहित है और दूसरा इलेक्ट्रॉन चुम्बकीय क्वांटम संख्या $1+$ के d -ऑर्बिटल में। नतीजतन, L का मान कुल है यानी कुल कोणीय गति क्वांटम $3 = 1+2$ संख्या कामान। अब, सूत्र के अनुसार, घूर्णन और कोणीय गति के योगदान के कारण परमाणु या आयन का चुम्बकीय आघूर्ण है,

$\mu_s = \{4S(S+1) + L(L+1)\}^{1/2}$ बोर मैग्नेटन

या, $\mu_s = \{n(n+2) + L(L+1)\}^{1/2}$ बोर मैग्नेटन

हालाँकि, पहली संक्रमण श्रृंखला के अधिकांश मामलों में, हमें चुम्बकीय आघूर्ण का इतना मान नहीं मिलता है। यह कक्षीय कोणीय संवेग (ऑर्बिटल एंगुलर मोमेंटम) में शमन के कारण है। उदाहरण के लिए, यदि इलेक्ट्रॉन एक ऑर्बिटल से दूसरे ऑर्बिटल में गति करते हैं और इस सम्बन्ध में यदि कुल परिवर्तन कुछ भी नहीं होता है, तो कक्षीय कोणीय संवेग शमित (बुझ) हो जाती है। उदाहरण के लिए, मान लीजिए कि एक p^2 विन्यास में p_x और p_z ऑर्बिटलों में एकल इलेक्ट्रॉन भरा हुआ है, और यदि इलेक्ट्रॉन p_x से p_z तक जाते हैं और परिणामस्वरूप p_z से p_x तक तो कक्षीय कोणीय संवेग में कोई भी परिवर्तन नहीं होता है, लेकिन जब इलेक्ट्रॉन p_x से p_y या p_z से p_y तक चलता है तो कोणीय गति में शुद्ध परिवर्तन उत्पन्न नहीं होता है। इसलिए, हम कहते हैं कि कक्षीय कोणीय संवेग का 33.3% कम हो जाता है, तथा चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न करने के लिए कुल कोणीय संवेग का केवल दो-तिहाई ही उपलब्ध होगा।

अब, समन्व यौगिक के चुम्बकीय आघूर्ण की एक समस्या को हल करते हैं और उसके मणिभ क्षेत्र की व्याख्या देखते हैं।

प्रश्न: अणु $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ का चुम्बकीय आघूर्ण अणु $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ के चुम्बकीय आघूर्ण से कम होता है। ऐसा क्यों?

ऐसे किसी भी प्रश्न का उत्तर देने से पहले, आइए हम पहले उसका क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन का आरेख बनाएँ। दोनों ही मामलों में लिगेंड क्लोरिडो है, जिसका क्षेत्र कमजोर है। इसलिए, $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ एक उच्च घूर्णन अष्टफलकीय जटिल है, जबकि $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ एक चतुष्फलकीय जटिल है। $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ का क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन आरेख बनाते हुए हमें विन्यास $t_{2g}^6 e_g^2$ प्राप्त होता है। नतीजतन हमें दो युग्मित इलेक्ट्रॉन मिलते हैं। इसी प्रकार, जब हम $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ का क्रिस्टल क्षेत्र विभाजन आरेख बनाते हैं तो हमें $e^4 t_2^4$ विन्यास मिलता है और यहाँ भी दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त होते हैं।

तो, चुम्बकीय आघूर्ण के उच्च मान के कारण में कोणीय गति का मान भी शामिल होना चाहिए। आप देख सकते हैं, अष्टफलकीय मणिभ क्षेत्र विभाजन के मामले में t_{2g} ऑर्बिटल एक समान रूप से पूरी तरह से भरे हुए हैं, जबकि e_g ऑर्बिटल आधा भरा हुआ होने के बावजूद सममित रूप से भरा हुआ है। तो, कोणीय गति के माध्यम से कोई योगदान नहीं होगा। दूसरी ओर चतुष्फलकीय विभाजन के मामले में विभाजित अवस्था में विन्यास $e^4t_2^4$ हो जाता है। यहाँ e -ऑर्बिटल सममित रूप से भरे होते हैं लेकिन t_2 ऑर्बिटल सममित रूप से नहीं भरे होते हैं। इसलिए, उसी धातु आयन की चतुष्फलकीय व्यवस्था के मामले में कोणीय गति से योगदान आता है। इस वजह से $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ के चुम्बकीय आघूर्ण का मान $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ के चुम्बकीय आघूर्ण के मान से अधिक होता है।

मणिभ क्षेत्र सिद्धान्त के माध्यम से एक प्रश्न को हल करने की आवश्यकता है कि क्यों $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय है लेकिन $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ अनुचुम्बकीय है? मैं यह प्रश्न आपके अभ्यास के लिए छोड़ता हूँ।

यहाँ तालिका 3.11 दी गयी है, जिसमें आप कुल घूर्णन और कुल कोणीय संवेग के योगदान के कारण उच्च घूर्णन और निम्न घूर्णन अष्टफलकीय जटिल के लिए चुम्बकीय आघूर्ण का मान देख सकते हैं। कक्षीय कोणीय संवेग के कम प्रभावी शमन के कारण d^3 , d^4 , d^8 और d^9 जटिलों की चतुष्फलकीय व्यवस्था के लिए चुम्बकीय आघूर्ण का मान अधिक पाया जाता है।

इसतरह, हमने मणिभ क्षेत्र सिद्धान्त के कई अनुप्रयोगों को देखा है जो प्रस्तावित सिद्धान्त को मान्य करने में सक्षम हैं। लेकिन, फिर भी कुछ ऐसे निष्कर्ष थे जिन्हें इस विद्युतस्थितिक (इलेक्ट्रोस्टैटिक) मॉडल द्वारा हल नहीं किया जा सका। तो, आइए मणिभ क्षेत्र सिद्धान्त की सफलताओं और सीमाओं के बारे में चर्चा करें।

तालिका 3.11- उच्च घूर्णन और निम्न घूर्णन अष्टफलकीय जटिल के चुम्बकीय आघूर्ण

केन्द्रीय धातु	d इलेक्ट्रॉनों की संख्या	उच्च घूर्णन जटिल			निम्न घूर्णन जटिल		
		अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	μ (प्रयोग.) B. M.	μ (गणना.) B. M.	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	μ (प्रयोग.) B. M.	μ (गणना.) B. M.
Sc ³⁺	0	0	0	0	0	0	0
Ti ³⁺	1	1	1.73	1.73	-	-	-
V ⁴⁺	1	1	1.68-1.78	1.73	-	-	-
V ³⁺	2	2	2.75-2.85	2.83	-	-	-
V ²⁺	3	3	3.80-3.90	3.88	-	-	-
Cr ³⁺	3	3	3.70-3.90	3.88	-	-	-
Mn ⁴⁺	3	3	3.70-4.00	3.88	-	-	-
Cr ²⁺	4	4	4.75-4.90	4.90	2	3.20-3.30	2.83
Mn ³⁺	4	4	4.90-5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn ²⁺	5	5	5.65-6.10	5.92	1	1.80-2.10	1.73
Fe ³⁺	5	5	5.70-6.00	5.92	1	2.00-2.50	1.73
Fe ²⁺	6	4	5.10-5.70	4.90	0	-	-
Co ³⁺	6	4	--	4.90	0	-	-
Co ²⁺	7	3	4.30-5.20	3.88	1	1.8	1.73
Ni ³⁺	7	3	--	3.88	1	1.8-2.0	1.73
Ni ²⁺	8	2	2.80-3.50	2.83	-	-	-
Cu ²⁺	9	1	1.70-2.20	1.73	-	-	-
Zn ²⁺	10	0	0	0	0	0	0

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सफलता:

1. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त ने सफलतापूर्वक समझाया कि धातु और लिगेण्ड्स संयुक्त रूप से समन्व यौगिकों की एक मेगा संरचना क्यों बनाते हैं।
2. इस सिद्धान्त ने निम्न घूर्णन और उच्च घूर्णन जटिलों के गठन का कारण समझाया।
3. इस सिद्धान्त ने लिगेण्ड्स को उनकी शक्ति के हिसाब से सही क्रम दिया।
4. इस सिद्धान्त की सहायता से हम समन्व यौगिकों के चुम्बकीय आघूर्ण का मान ज्ञात करने में समर्थ हो जाते हैं।
5. इसने संक्रमण धातु आयन और उनके जटिलों में रंग के प्रकट होने का कारण समझाया।
6. इस सिद्धान्त ने संक्रमण धातु आयनों और उनके यौगिकों की आयनिक त्रिज्या, जलयोजन ऊर्जा और जालक ऊर्जा की प्रवृत्तियों में विसंगतियों को सफलतापूर्वक समझाया।
7. इस सिद्धान्त ने स्पिनेल और व्युत्क्रम स्पिनेल संरचना के गठन को सफलतापूर्वक समझाया।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त की सीमाएँ:

1. धातु और लिगेण्ड को शुद्ध आवेश कणों की तरह मानना यथार्थवादी नहीं है।
2. इस सिद्धान्त ने केवल d- ऑर्बिटल में विभाजन की व्याख्या की लेकिन s-, p- या f- सबलेवल जैसे अन्य उपस्तरों में इस तरह के किसी भी विभाजन की व्याख्या नहीं की।
3. यद्यपि इस सिद्धान्त ने लिगेण्ड को उसकी बढ़ती शक्ति के अनुसार व्यवस्थित किया, लेकिन यह समझाने में असमर्थ रहा कि यदि लिगेण्ड एक ऋणात्मक बिंदु आवेश है और यह ऋणात्मक आवेश धातु के d-ऑर्बिटल को विकर्षित कर रहा है, तो OH⁻ लिगेण्ड H₂O से कमजोर क्यों है। इसी तरह, पानी अमोनिया की तुलना में ध्रुवीय

है, लेकिन पानी को अमोनिया की तुलना में कमजोर लिगेंड माना जाता है। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धान्त द्वारा कोई उपयुक्त कारण प्रदान नहीं किया गया था।

4. सहसंयोजक सम्पर्क की संभावनाओं को इस सिद्धान्त में खारिज कर दिया गया था, क्योंकि धातु द्वारा लिगेंड में या लिगेंड द्वारा धातु में आवेश के स्थानांतरण का अनुमान नहीं किया गया।

5. इस सिद्धान्त ने d-d संक्रमण को समन्व यौगिकों के रंग की उत्पत्ति के रूप में समझाया जो लैपॉर्ट निषिद्ध है और इसकी तीव्रता बहुत कमजोर है, लेकिन यह लिगेंड से धातु या धातु से लिगेंड में आवेश के स्थानांतरण का हिसाब नहीं देता है जिससे ही तीव्र रंग होता है और जो सभी चयन नियमों का पालन करता है।

6. हालाँकि सिद्धान्त ने जटिलों के रंग के बारे में थोड़ा समझाया, लेकिन यौगिकों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा की व्याख्या करने में सक्षम नहीं है।

7. यह सिद्धान्त लिगेंड क्षेत्र में d-ऑर्बिटल्स के विभाजन पर यौगिकों के चुम्बकीय व्यवहार की व्याख्या करता है, लेकिन धातु से लिगेंड या लिगेंड से धातु में इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण के कारण किसी भी विसंगति की व्याख्या नहीं करता है।

अध्याय 4: f-ब्लॉकिय तत्वों का रसायन शास्त्र

5d स्तर में एक इलेक्ट्रॉन भरने के बाद, इलेक्ट्रॉन 4f- स्तर में प्रवेश करना शुरू करते हैं। चूँकि, संयोजक इलेक्ट्रॉन छोटे ऊर्जा स्तर में भरे हुए हैं (6s); इसलिए यह 4f ऊर्जा स्तरों को आंतरिक उपान्तिम कोश कहा जाता है। इसके अलावा, चूँकि इलेक्ट्रॉन इस स्तर में लैंथेनम के बाद प्रवेश करना शुरू करते हैं, इसलिए पूरी 4f-शृंखला, जिसमें परमाणु संख्या 57 से 71 होती है, लैंथेनाइड कहलाती है। इसी प्रकार 5f-स्तर के इलेक्ट्रॉन एक्टिनियम के बाद इस स्तर में प्रवेश करने लगते हैं, इस वजह से शृंखला का नाम ऐक्टिनाइड हो जाता है। दोनों शृंखलाओं में, सभी धातुओं में आंशिक रूप से भरे हुए डी-ऑर्बिटल्स होते हैं, इसलिए कुछ वैज्ञानिक इसे संक्रमण शृंखला का एक हिस्सा मानते हैं और शृंखला को आंतरिक संक्रमण धातु या f-ब्लॉक तत्व भी कहा जाता है। चूँकि, दूसरी संक्रमण शृंखला में 14 अतिरिक्त सदस्यों को रखना मुश्किल था इसलिए इन सभी तत्वों को आवर्त सारणी के मुख्य भाग के नीचे रखा गया है। अधिकांश लैंथेनाइड औद्योगिक उद्देश्यों में अत्यंत उपयोगी होते हैं। इनसे मिश्र धातु, उत्प्रेरक, प्रकाश उत्सर्जक डायोड, लेजर कैथोड रे ट्यूब आदि के क्षेत्र में उपयोगी सामग्रियाँ बनती हैं। इनके मिश्र धातु ताप-प्रतिरोधी होते हैं इसलिए लड़ाकू विमानों, उपग्रहों आदि के निर्माण में उपयोग किए जाते हैं। लैंथेनाइड के विपरीत, एक्टिनाइड बहुत अस्थिर होते हैं और नाभिकीय प्रतिक्रियाओं में भाग लेते हैं। यूरेनियम का उपयोग परमाणु ईंधन उद्योग में किया जाता है। प्लूटोनियम का उपयोग परमाणु रिएक्टर और परमाणु बम बनाने में किया जाता है। लैंथेनाइड और एक्टिनाइड दोनों हैलोजन समूह के तत्वों के साथ अत्यधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं।

लैंथेनाइड

लैंथेनाइड्स वे 15 तत्व हैं जिनके परमाणु क्रमांक 57-71 होते हैं। हालाँकि लैंथेनम में कोई भी इलेक्ट्रॉन 4f-कक्षा में प्रवेश नहीं करता है, लेकिन शृंखला इसी तत्व से शुरू होती है, ऐसा आम तौर पर आवर्त सारणी के मुख्य भाग से जुड़ने के लिए होता है। इसके अलावा, आंतरिक उपान्तिम कोश में प्रवेश करने वाले इलेक्ट्रॉन तत्वों के

भौतिक और रासायनिक गुणों में शायद ही कोई परिवर्तन करते हैं, और इसलिए, 14 4f-तत्वों के गुण लैंथेनम के बहुत करीब हैं। इसलिए, इन तत्वों को लैंथेनाइड कहा जाता है। ये सभी चाँदी जैसी सफेद धातुएँ होती हैं जो अक्सर अयस्कों में संयोजित रूप से पाई जाती हैं। आइए पहले इन तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के बारे में चर्चा करें।

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

चित्र 4.1: आवर्त सारणी और लैंथेनाइड व एक्टिनाइड की स्थिति लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

जहाँ 4f उपकोश का क्रमिक भराव लैंथेनाइडों की विशेषता है, वहीं 5f उपकोश (सारणी -1) का क्रमिक भराव एक्टिनाइडों की। लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के सामान्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्रमशः $4f^{1-14} 5d^{0-1} 6s^2$ और $5f^{1-14} 6d^{0-1} 7s^2$ होते हैं। यह देखा जा सकता है कि इन तत्वों के परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में सामान्य रूप से ns^2 एक जैसा होता है, लेकिन $(n-2)f$ स्तर परिवर्तशील होता है (सारणी 4.1)। हालाँकि, सभी त्रि-धनात्मक आयनों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (जो सभी लैंथेनाइडों में सबसे स्थिर ऑक्सीकरण अवस्था है) $4f^n$ के रूप में होते हैं जहाँ $n = 1$ से 14 तक होता है, जो बढ़ते हुए परमाणु क्रमांक को दर्शाता है। बहुत अधिक इलेक्ट्रॉनिक विकर्षण के कारण, ज़्यादातर एक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक

विन्यास में किसी प्रवृत्ति या तर्कपद्धति को फ्रेम करना बहुत मुश्किल है, जिनके बारे में तब ध्यान नहीं दिया गया था, जब ऑफबाऊ सिद्धान्त तैयार किया गया था।

सारणी 4.1: लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (इ.वि.)

तत्व	संकेत	Z	इ.वि. [Xe]	तत्व	संकेत	Z	इ.वि. [Rn]
लैंथेनम	La	57	4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	एक्टिनम	Ac	89	5f ⁰ 6d ¹ 7s ²
सीरियम	Ce	58	4f ² 5d ⁰ 6s ²	थोरियम	Th	90	5f ⁰ 6d ² 7s ²
प्रेसियोडीमियम	Pr	59	4f ³ 5d ⁰ 6s ²	प्रोटैक्टिनियम	Pa	91	5f ² 6d ¹ 7s ²
नियोडीमियम	Nd	60	4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	यूरैनियम	U	92	5f ³ 6d ¹ 7s ²
प्रोमैथियम	Pm	61	4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	नेपच्युनियम	Np	93	5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
समैरियम	Sm	62	4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	प्लूटोनियम	Pu	94	5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²
यूरोपियम	Eu	63	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	अमरिशियम	Am	95	5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²
गैडोलीनियम	Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	क्यूरियम	Cm	96	5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
टर्बियम	Tb	65	4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	बर्केलियम	Bk	97	5f ⁹ 6d ⁰ 7s ²
डिस्प्रोसियम	Dy	66	4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	कैलीफोर्नियम	Cf	98	5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²
होल्मियम	Ho	67	4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	आइन्स्टीनियम	Es	99	5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²
एर्बियम	Er	68	4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	फर्मियम	Fm	100	5f ¹² 6d ⁰ 7s ²
थूलियम	Tm	69	4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	मेंडलिवियम	Md	101	5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²
यटर्बियम	Yb	70	4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	नोबेलियम	No	102	5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²
ल्यूटेटियम	Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	लॉरेन्सियम	Lr	103	5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

माना जाता है कि सभी एक्टिनाइडों में 7s² का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है और 5f और 6d उपकक्षाओं में (तालिका -1) इलेक्ट्रॉनों की संख्या परिवर्तनीय होती है। चौदह इलेक्ट्रॉनों को औपचारिक रूप से 5f में जोड़ा जाता है, थोरियम (Z = 90) को छोड़कर, लेकिन प्रोटैक्टिनियम के बाद से 5f ऑर्बिटल्स 103वें तत्व यानी

लॉरेंसियम में पूर्ण होते हैं। एक्टिनाइड के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में अनियमितताएँ, जैसा कि लैंथेनाइडों में होता है, 5f ऑर्बिटल्स के f^0 , f^7 और f^{14} में इलेक्ट्रॉनों के भराव की वजह से आई स्थिरता से सम्बन्धित हैं। इस प्रकार, आधे और पूरे भरे हुए उपकोशों की अतिरिक्त स्थिरता के कारण अमरिशियम और क्यूरियम के विन्यास अनियमित हैं। 5f ऑर्बिटल्स का कोणीय भाग तरंग-फलन के 4f ऑर्बिटल्स के समान होता है, 5f- ऑर्बिटल्स 4f ऑर्बिटल्स जितने दबे हुए नहीं होते हैं। इसलिए, 5f इलेक्ट्रॉन काफी हद तक बंधन में भाग ले सकते हैं।

ऑक्सीकरण अवस्था : सभी लैंथेनाइडों में सामान्यतः +3 ऑक्सीकरण अवस्था होती है, यूरोपियम (Eu) और यटर्बियम (Yb) को छोड़कर, जो +2 ऑक्सीकरण अवस्था में मौजूद होते हैं। ऐसा इन दोनों तत्वों में दो इलेक्ट्रॉनों के कम होने से प्राप्त अतिरिक्त स्थिरता के कारण होता है। यूरोपियम (Eu) अपनी +2 ऑक्सीकरण अवस्था में आधा भरा ($4f^7$) विन्यास प्राप्त करता है और यटर्बियम (Yb) अपने वैलेंस शेल से दो इलेक्ट्रॉनों को हटाने पर पूरी तरह से भरे ($4f^{14}$) 4f उपकोश का आनंद लेता है (तालिका- 2)। उच्च ऑक्सीकरण अवस्था (+4) को सीरियम (Ce), प्रोमैथियम (Pm) और टर्बियम (Tm) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है, लेकिन केवल Ce^{4+} ही स्थिर पाया जाता है। ऐसी स्थिरता के कारण, Ce^{4+} , जो +3 और +4 दोनों ही ऑक्सीकरण अवस्थाओं में स्थिर होता है, का उपयोग रेडॉक्स प्रतिक्रियाओं में मानक के रूप में किया जाता है और उत्कृष्ट ऑक्सीकरण एजेंट के रूप में कार्य करता है। हालाँकि, लैंथेनाइड्स में +3 ऑक्सीकरण अवस्था होती है, लेकिन उनमें स्थिर +3 ऑक्सीकरण अवस्था वाले संक्रमण धातु आयनों के साथ समानताएँ दुर्लभ होती हैं। मुक्त लैंथेनाइड, क्षारीय और क्षारीय मृदा धातु आयनों की तरह बहुत प्रतिक्रियाशील होते हैं।

एक्टिनाइड +3 ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। यह अधिकतम एक्टिनाइडों की अस्थायी ऑक्सीकरण अवस्था है। क्यूरियम (Cm), बर्केलियम (Bk) और कैलिफोर्नियम (Cf) के +4 ऑक्सीकरण अवस्था को छोड़कर, अधिकतम

एक्टिनाइड्स +2 और +3 ऑक्सीकरण अवस्थाओं को स्थिर ऑक्सीकरण अवस्थाओं के रूप में प्रदर्शित करते हैं। लैंथेनाइडों के विपरीत, एक्टिनाइड f इलेक्ट्रॉनों का अधिक आसानी से उपयोग करते हैं और इस प्रकार 7s, 6d, और 5f इलेक्ट्रॉनों के योग के बराबर धनात्मक ऑक्सीकरण अवस्था प्रदर्शित करते हैं। इसलिए एक्टिनाइडों के मामले में अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्थाएँ +7 तक जा सकती हैं। लेकिन, अधिकांश एक्टिनाइड रेडियोधर्मी होते हैं और इसलिए रासायनिक उद्योगों के लिए कम उपयोगी होते हैं।

सारणी 4.2: लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों की ऑक्सीकरण अवस्था

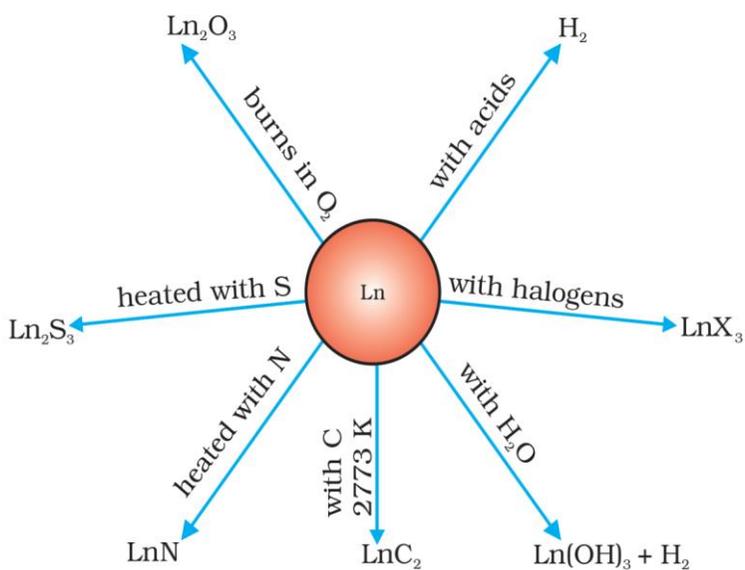
लैंथेनाइड				एक्टिनाइड						
संकेत	+2	+3	+4	संकेत	+2	+3	+4	+5	+6	+7
La		+		Ac		+				
Ce		+	+	Th		(+)	+			
Pr		+	(+)	Pa		(+)	+	+		
Nd	(+)	+	(+)	U		+	+	+	+	
Pm		+		Np		+	+	+	+	+
Sm	+	+		Pu		+	+	+	+	(+)
Eu	+	+		Am	(+)	+	+	+	+	
Gd		+		Cm		+	(+)			
Tb		+	(+)	Bk		+	+			
Dy	(+)	+	(+)	Cf	(+)	+	(+)			
Ho	(+)	+		Es		+				
Er		+		Fm	+	+				
Tm		+		Md	+	+				
Yb	+	+		No	+	+				
Lu		+		Lr		+				

नोट: + = घोल में मौजूद ऑक्सीकरण अवस्था; (+) = ठोस में मौजूद ऑक्सीकरण अवस्था

f-ब्लॉक तत्वों के भौतिक और रासायनिक गुण:

परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ f-ब्लॉक धातुओं की कठोरता बढ़ती है, समैरियम की कठोरता इस्पात की तरह हो जाती है। अन्य सभी लैंथेनाइड के गलनांक 1000 से 1200 K तक होते हैं लेकिन समैरियम 1623 K पर पिघलता है। उनकी संरचना ठेठ धातु जैसी होती है और वे ताप और विद्युत के अच्छे संचालक होते हैं। यूरोपियम और यटर्बियम को छोड़कर और कभी-कभी समैरियम और थूलियम को छोड़कर इनके घनत्व और अन्य गुण सुचारू रूप से बदलते हैं। प्रोमैथियम को छोड़कर सभी लैंथेनाइडों में कम-से-कम एक स्थिर समस्थानिक (आइसोटोप) होता है। लैंथेनाइडों का उपयोग हाइब्रिड कारों, सुपरकंडक्टर और स्थायी मैग्नेट जैसे उत्पादों में किया जाता है।

लैंथेनाइडों के अधिकांश रासायनिक गुणों को स्क्रीन पर दिखाए गए आरेख में संक्षेपित किया गया है।



चित्र 4.2: लैंथेनाइडों की सामान्य प्रतिक्रियाएँ

गैस के साथ हल्का गर्म करने पर ये धातुएँ हाइड्रोजन के साथ जुड़ जाती हैं। धातुओं को कार्बन के साथ गर्म करने पर कार्बाइड, Ln_3C , Ln_2C_3 और LnC_2 बनते हैं। ये तनु अम्लों से हाइड्रोजन मुक्त करते हैं और हैलोजन में जलकर हैलाइड बनाते हैं। लगभग सभी लैंथेनाइड बेहद जल्द अपने हैलाइड बनाते हैं और ये लगभग सभी हैलाइडों के साथ प्रतिक्रिया करते हैं। ये ऑक्साइड M_2O_3 और हाइड्रॉक्साइड $\text{M}(\text{OH})_3$ निर्मित करते हैं। ये हाइड्रॉक्साइड निश्चित यौगिक होते हैं; सिर्फ हाइड्रेटेड ऑक्साइड नहीं होते हैं। ये क्षारीय मृदा धातु आक्साइड और हाइड्रॉक्साइड की तरह क्षारीय होते हैं। इन हाइड्रॉक्साइड्स का मूल गुण परमाणु क्रमांक बढ़ने के साथ घटता है (अर्थात् $\text{Lu}(\text{OH})_3$ कमजोर क्षार के रूप में कार्य करता है और $\text{La}(\text{OH})_3$ एक मजबूत क्षार के रूप में)। लैंथेनाइड, नाइट्रोजन के साथ नाइट्राइड बनाते हैं और सल्फर के साथ सल्फाइड। उनकी सामान्य प्रतिक्रियाओं को आपके स्क्रीन पर दिखाए गए चित्र में दर्शाया गया है।

आवर्त सारणी की किसी भी अन्य श्रृंखला की तरह, जैसे क्षारीय धातु या हैलोजन, लैंथेनाइड भी कई समान विशेषताओं को साझा करते हैं। इन विशेषताओं में शामिल हैं:

- उनके भौतिक गुण पूरी श्रृंखला में समान हैं।
- वे मुख्य रूप से +3 ऑक्सीकरण अवस्था में मौजूद होते हैं।
- वे ज्यादातर क्रिस्टलीय संरचना में पाए जाते हैं।
- हालाँकि, लैंथेनाइडों में अन्य ऑक्सीकरण अवस्थाएँ जैसे +2 और +4 भी मौजूद होती हैं, लेकिन वे ज्यादातर आधे भरे या पूरी तरह से भरे हुए ढाँचे को पूरा करने के लिए लैंथेनाइड की आयनिक अवस्था में अतिरिक्त स्थिरता प्राप्त करने के लिए मौजूद होती हैं। लेकिन, लैंथेनाइडों की सबसे आम और स्थिर ऑक्सीकरण अवस्था +3 है।
- बड़े आकार के कारण, वे उच्च उपसहसंयोजी संख्याओं (आमतौर पर 8-9) के साथ उपसहसंयोजी यौगिक बनाते हैं।

- लैंथेनाइडों के आकार में कमी के कारण श्रृंखला में उपसहसंयोजी संख्या घटती जाती है।
- अत्यधिक विद्युत धनात्मक होने के कारण, वे ऑक्सीजन या फ्लोरिन जैसे अधिक विद्युत ऋणात्मक तत्वों के साथ बंधन बनाना पसंद करते हैं।
- आंतरिक उपान्तिम कोश में f-इलेक्ट्रॉनों के अस्तित्व के कारण, उनपर लिगेंड क्षेत्र और लिगेंड का बहुत कम प्रभाव होता है।
- लिगेंड्स पर कम निर्भरता।
- मणिभ क्षेत्र के कम प्रभाव के कारण, उनके उपसहसंयोजी यौगिकों में कम स्थिरता दिखाई देती है और इनके आयनिक जटिलों में तेजी से लिगेंड-विनिमय होता है।

एक्टिनाइड: "एक्टिनियम" नाम की उत्पत्ति ग्रीक शब्द "एक्टिस" से हुई है। इस शब्द का अर्थ है किरण। सभी एक्टिनाइड रेडियोधर्मी होते हैं और इनके अस्थिर समस्थानिक होते हैं। चूँकि सभी 5f- तत्वों के गुण एक्टिनियम के गुणों से संबंधित हैं, इसलिए उन्हें एक्टिनाइड कहा जाता है। यह श्रृंखला परमाणु क्रमांक 89 से शुरू होती है और परमाणु क्रमांक 103 पर समाप्त होती है। यूरेनियम और थोरियम की खोज अन्य सभी एक्टिनाइड से पहले हो गई थी।

लगभग सभी एक्टिनाइड दिखने में चाँदी जैसे सफेद रंग के होते हैं। यूरेनियम और थोरियम को छोड़कर ये सभी मानव निर्मित हैं और ये नाभिक के रेडियोधर्मी विघटन का परिणाम हैं। एक्टिनाइड अत्यधिक प्रतिक्रियाशील धातु होते हैं, खासकर तब जब ये बारीकी से विभाजित होते हैं। उबलते पानी के साथ प्रतिक्रिया करने पर ये अपने ऑक्साइड और हाइड्राइड का मिश्रण प्रदान करते हैं और मध्यम तापमान पर भी अधिकांश अधातुओं के साथ प्रतिक्रिया करते हैं। ये हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से तो आसानी से प्रभावित हो जाते हैं लेकिन इनमें से अधिकांश सुरक्षात्मक ऑक्साइड परतों के निर्माण होने के कारण नाइट्रिक एसिड से कम प्रभावित होते हैं। क्षार एक्टिनाइड के साथ प्रतिक्रिया नहीं करते हैं। एक्टिनाइड अमरिशियम का उपयोग स्मोक डिटेक्टरों में किया जाता है। इन तत्वों की व्यापक प्रतिक्रियाशीलता के बाद

भी, ये अपने रेडियोधर्मी व्यवहार के कारण उपयोग में सीमित होते हैं। परमाणु क्रमांक 92 (यूरेनियम) से अधिक के तत्वों को अक्सर "ट्रांसयूरेनियम" कहा जाता है। एक्टिनॉइड कई समान विशेषताओं को साझा करते हैं। ये हैं:

- सभी एक्टिनॉइड्स के केंद्रक अस्थिर होते हैं और रेडियोधर्मी पदार्थ के रूप में कार्य करते हैं।
- यूरेनियम और थोरियम को छोड़कर, अधिकांश एक्टिनॉइड परमाणु प्रतिक्रियाओं द्वारा तैयार किए जाते हैं।
- सभी अस्थिर और प्रतिक्रियाशील होते हैं।
- धात्विक रूप में इन सभी में चाँदी या चाँदी जैसी सफेद चमक होती है।
- चूँकि इनमें अधातुओं के साथ प्रतिक्रिया करने की प्रबल प्रवृत्ति होती है, इसलिए वे आसानी से क्लोराइड, सल्फेट, कार्बोनेट और एसीटेट के साथ कॉम्प्लेक्स बनाते हैं।
- वे परमाणु प्रतिक्रियाओं से गुजरते हैं।
- रेडियोधर्मी विकिरणों के उत्सर्जन और उच्च विषाक्तता की वजह से इन्हें संभालना खतरनाक है।

लैंथेनॉइड्स और एक्टिनॉइड्स के बीच समानताएँ

- दोनों श्रृंखलाओं में +3 ऑक्सीकरण अवस्था अधिकांश मामलों में सामान्य और स्थिर होती है।
- दोनों श्रृंखलाओं में f-कक्षकों को धीरे-धीरे भरा जाता है।
- ऑक्सीकरण संख्या में वृद्धि के साथ, दोनों श्रृंखलाओं में एक आयनिक त्रिज्या घट जाती है।

- सभी लैंथेनाइड और एक्टिनाइड अत्यधिक विद्युत धनात्मक होते हैं और अधातुओं के साथ प्रतिक्रिया करते हैं।

- दोनों श्रृंखलाओं के यौगिकों की घुलनशीलता लगभग एक समान होती है। एसिड नाइट्रेट, परक्लोरेट्स और सल्फेट्स के साथ प्रतिक्रिया करने पर बनने वाला उत्पाद घुलनशील होता है, जबकि इन यौगिकों के हाइड्रॉक्साइड, फ्लोराइड और कार्बोनेट अघुलनशील होते हैं।

लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के बीच अंतर

- लैंथेनाइड अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था +4 की प्रदर्शित कर सकते हैं। लेकिन, एक्टिनाइड की ऑक्सीकरण अवस्था +7 के तक पहुँच जाती है।

- लैंथेनाइड जटिल नहीं बनाते हैं। एक्टिनाइड में विभिन्न प्रकार के लिगेण्ड्स के साथ जटिल बनाने की अधिक प्रवृत्ति होती है।

- प्रोमेथियम को छोड़कर सभी लैंथेनाइडों में नाभिक स्थिर होते हैं। जबकि, एक्टिनाइड प्रकृति में रेडियोधर्मी होते हैं।

- लैंथेनाइड ऑक्सोकेशन नहीं बनाते हैं, लेकिन एक्टिनाइड UO^+ , PuO^+ , NpO^{2+} जैसे ऑक्सोकेशन बनाते हैं।

- अधिकांश लैंथेनाइड रंगहीन होते हैं। लेकिन, अधिकांश एक्टिनाइड रंगीन आयन होते हैं।

लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के रंग: लैंथेनाइड अपने धात्विक रूप में चाँदी जैसे सफेद रंग के होते हैं। लेकिन त्रिसंयोजक अवस्था में वे ज़्यादातर रंगीन होते हैं। वे +3 या उच्च ऑक्सीकरण अवस्थाओं में क्रिस्टलीय और विलयन दोनों रूपों में रंग उत्पन्न कर सकते हैं। f-ऑर्बिटल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि के साथ अवशोषण की ऊर्जा बढ़ती है। ऐसा देखा गया है कि Ln^{3+} का रंग, जिसके f-ऑर्बिटल में x इलेक्ट्रॉन होता है, f-ऑर्बिटल में इसके -14x इलेक्ट्रॉन के समकक्ष रंग के समान

रंग दिखाता है। इसका अर्थ है कि रंग f- ऑर्बिटल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करता है। आप अपनी स्क्रीन पर दिखाई गई तालिका में प्रेक्षित रंग देख सकते हैं। जिन तत्वों में f-ऑर्बिटलों में शून्य, सात या 14 इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे रंगहीन होते हैं। यह इन तत्वों में f-f संक्रमण की असंभवता के कारण हो सकता है। तो, अवलोकनों से संकेत मिलता है कि रंग की उत्पत्ति f-f संक्रमण में है। जैसा कि हम देख सकते हैं कि धात्विक लैंथेनाइड चाँदी की तरह सफेद रंग के होते हैं, लेकिन आयनित अवस्था में, उनमें से अधिकांश रंगीन होते हैं। ऐसा इसलिए है, क्योंकि 3+ ऑक्सीकरण अवस्था में, लिगेंड क्षेत्र सीधे तौर पर f-ऑर्बिटल को प्रभावित कर सकता है और इसलिए f-ऑर्बिटल का विभाजन अधिक प्रभावी ढंग से हो सकता है। इसके अलावा, f-f संक्रमण के दौरान, यह तन्त्र घूर्णन चयन नियम का पालन करता है और इसलिए, अधूरे, आधे भरे या पूरी तरह से भरे हुए ऑर्बिटल्स वाले आयन रंगहीन होते हैं। इन तत्वों के यौगिकों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा में, अधिकांश f-f संक्रमण तीक्ष्ण शिखर दर्शाता है यानी इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा में उनका शिखर एक रेखा की तरह बहुत संकीर्ण होता है। इस तीक्ष्णता का कारण यह तथ्य है कि f-ऑर्बिटलों को लिगेंड क्षेत्र से 5d और 6s ऑर्बिटल्स द्वारा अच्छी तरह से जाँचा जाता है। साथ ही, ऐसे तत्वों के रंग की तीव्रता बहुत कमजोर होती है क्योंकि वे लैपॉर्ट वर्जित होते हैं। हालाँकि Ce^{+3} , Tb^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+2} और Yb^{+2} के कुछ यौगिकों में लैपॉर्ट अनुमत संक्रमण देखे गए हैं। लैपॉर्ट अनुमत संक्रमण $4f^n$ से $5d^1$ में किया जाता है।

एक्टिनाइड आयन सामान्यतः रंगीन होते हैं। लेकिन कुछ मामलों में उनके रंग परिवर्तनशील होते हैं जो यौगिक से यौगिक में बदल सकते हैं। यहाँ भी f^0 , f^7 और f^{14} विन्यास वाले आयन रंगहीन होते हैं। अतः यह स्पष्ट है कि रंग होने का कारण f-f संक्रमण है। 5f-उपस्तर में 7 या अधिक इलेक्ट्रॉनों वाले आयन भी लैंथेनाइडों की तरह ही तीक्ष्ण शिखर प्रदर्शित करते हैं। लेकिन 5f-उपस्तर में 7 से कम इलेक्ट्रॉनों वाले आयन तुलनात्मक रूप से चौड़े शिखर दर्शाते हैं और इसलिए लैंथेनाइडों से इनकी समानता भी कम होती है।

सारणी-4.1: परिवर्तनशील ऑक्सीकरण अवस्थाओं में लैंथेनाइड और एक्टिनाइड के रंग

संकेत	+2	+3	+4	संकेत	+2	+3	+4	+5	+6	+7
La		0*		Ac		0*				
Ce		1*		Th		1*				
Pr		2*		Pa		2*				
Nd		3*		U		3*				
Pm		4*		Np		4*				
Sm		5*		Pu		5*				
Eu		6*		Am		6*				
Gd		7*		Cm		7*				
Tb		6*		Bk		6*				
Dy		5*		Cf		5*				
Ho		4*		Es		4*				
Er		3*		Fm		3*				
Tm		2*		Md		2*				
Yb		1*		No		1*				
Lu		0*		Lr		0*				

* अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

एक्टिनाइडों में उत्पन्न होने वाला रंग f-f संक्रमण, f-d संक्रमण या आवेश स्थानांतरण के कारण होता है। चूँकि 4f इलेक्ट्रॉनों की तुलना में 5f अधिक उजागर होते हैं, इसलिए वे लिगेंड से प्रभावित होते हैं और उनमें लगभग गुना अधिक 10 मजबूत f-f संक्रमण होने के साथ ही लैंथेनाइड आयनों की तुलना में उनमें दोगुने व्यापक सोखक स्पेक्ट्रा होते हैं।

लैंथेनाइडों और एक्टिनाइडों के चुम्बकीय गुण

जैसा कि, हमने माॅड्यूल संख्या 14 में सीखा है कि कोई भी आवेश कण यदि लूप को पूरा कर लेता है, तो चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है। कोई इलेक्ट्रॉन ऐसे लूप को दो तरीकों से पूरा करता है: अपने ही अक्ष पर घूर्णन के द्वारा या कक्षीय गति के माध्यम से। इसके अलावा, हमें वहाँ यह भी पता चला कि अयुग्मित इलेक्ट्रॉन का घूर्णन चुम्बकीय आघूर्ण एक साथ मिलकर सूत्र, $\mu_s = [4S(S+1)]^{1/2}$ बोर मैग्नेटॉन, के हिसाब से केवल घूर्णन चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न कर सकता है।

इसी प्रकार, कक्षीय कोणीय संवेग का चुम्बकीय आघूर्ण यदि शामिल नहीं किया जाता है, तो यह चुम्बकीय आघूर्ण के समग्र मान को भी प्रभावित कर सकता है। ऐसे मामलों में चुम्बकीय आघूर्ण की गणना घूर्णन और कक्षीय गति दोनों के योगदानों की गणना करके की जाती है। इसलिए, $\mu_{(S+L)} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$

संक्रमण तत्वों में विशेष रूप से 3d शृंखला के मामले में, कक्षीय योगदान आमतौर पर इसके वातावरण में लिगेंड के विद्युत क्षेत्रों के साथ अंतःक्रिया करके शामिल हो जाता है। इस प्रकार, पहले सन्निकट मान के रूप में चुम्बकीय आघूर्ण की गणना केवल सरल घूर्णन सूत्र का उपयोग करके की जा सकती है। μ_S स्पिन केवल चुम्बकीय आघूर्ण है और n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है। इसलिए, $\mu_{(S)} = [4S(S+1)]^{1/2}$ or $\mu_{(S)} = [n(n+2)]^{1/2}$. यहाँ n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है।

यहाँ 4f-ऑर्बिटलों का 5s, 5p, 5d और 6s ऑर्बिटलों द्वारा अच्छी तरह से परिराघूर्ण किया जाता है। इसलिए, लिगेंड का विद्युत क्षेत्र इलेक्ट्रॉनों के कोणीय गति के कारण उत्पन्न चुम्बकत्व को शामिल नहीं करता है। इसलिए, घूर्णन और कोणीय गति दोनों ही परमाणु या आयन के समग्र चुम्बकीय आघूर्ण में योगदान करते हैं। दूसरी और तीसरी संक्रमण शृंखला में भी कक्षीय कोणीय गति का शमन नहीं किया जाता है। लेकिन, लैंथेनाइडों के चुम्बकीय गुण संक्रमण तत्वों से मौलिक रूप से भिन्न होते हैं। इस बिंदु से पहले हमने s-s कपलिंग, 1-1 युग्मन के बारे में सीखा। लेकिन लैंथेनाइडों के मामले में घूर्णन और कोणीय गति एक साथ युग्मित होते हैं। जब कुल घूर्णन और कुल कोणीय गति एक साथ युग्मित होते हैं, तब कहा जाता है कि उन्होंने कुल घूर्णन कोणीय गति क्वांटम संख्या-J उत्पन्न कर लिया है। यदि f-ऑर्बिटल्स आधे से कम भरे हुए हैं तो J का मान $|L-S|$ हो जाता है, जबकि यदि f-ऑर्बिटल्स आधे से अधिक हैं J का मान उनकी मूल अवस्था में $|L+S|$ हो जाता है। चुम्बकीय आघूर्ण μ की गणना निम्नलिखित सूत्र द्वारा बोर मैग्नेटॉन(बीएम) में की जाती है: $\mu = g [J(J+1)]^{1/2}$

यहाँ, $g = [1 + \{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)\} / 2J(J+1)]$; S = कुल घूर्णन योगदान;
L = कुल ऑर्बिटल कोणीय गति योगदान.

यहाँ $J = |L - S|$ जब कक्षा आधे से कम भरी हुई होती है, और $J = |L + S|$ जब कक्षा आधे से अधिक भरी हुई होती है.

जिन तत्वों के f-उपकोश में शून्य या इलेक्ट्रॉन 14 होते हैं वे प्रतिचुम्बकीय होते हैं। इस प्रकार लैंथेनम आयन (La^{3+}) और सेरियम आयन (Ce^{4+}) और (Lu^{3+}) प्रतिचुम्बकीय हैं। अन्य सभी तत्वों में कम से कम एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है और इसलिए वे अनुचुम्बकीय होते हैं। f-उपकोश में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि के साथ अनुचुम्बकीय व्यवहार बढ़ता है।

एक्टिनाइडों का चुम्बकीय आघूर्ण सैद्धान्तिक रूप से चुम्बकीय आघूर्ण के अनुमानित मानों की तुलना में कम होता है। इसका कारण यह है कि, 5f इलेक्ट्रॉन लिगेंड क्षेत्र के निकट होते हैं और इसलिए वे 4f इलेक्ट्रॉनों की तुलना में कम परिरक्षित होते हैं। इस प्रकार, 5f-ऑर्बिटलों में कक्षीय कोणीय गति की बहुत कम शक्ति होती देखी जाती है।

लैंथेनाइड संकुचन

सामान्यतः समूह में नीचे जाने पर त्रिज्या बढ़ती जाती है। इसी तरह, ऊर्जा स्तर में वृद्धि के कारण आयनीकरण ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन आत्मीयता और इलेक्ट्रोनिगेटिविटी घट जाती है। यह कथन, आप बहुत पहले से यानी अपनी इंटरमीडिएट कक्षा से पढ़ रहे हैं। लेकिन, आप जानते हैं कि दूसरी और तीसरी संक्रमण शृंखला के बीच तत्वों की त्रिज्या में परिवर्तन बेहद कम होता है, खासकर लैंथेनाइड शृंखला के 14 सदस्यों के प्रवेश के बाद। उदाहरण के लिए, जब हम समूह में नीचे जाते हैं तो पहले, दूसरे और तीसरे संक्रमण शृंखला के पहले तत्व की धात्विक त्रिज्या बढ़ जाती है। यानी स्कैंडियम की धात्विक त्रिज्या येट्रियम से छोटी होती है, जिसका आकार लैंथेनम से कम होता है। यह पिछली कक्षाओं की हमारी सीख के अनुसार है। लेकिन, जब हम टाइटेनियम, ज़र्कोनियम और हॉफमियम की धात्विक त्रिज्या देखते हैं तो धात्विक त्रिज्या का क्रम बदल जाता है। इसका अर्थ है कि हॉफमियम के आकार की एक धातु

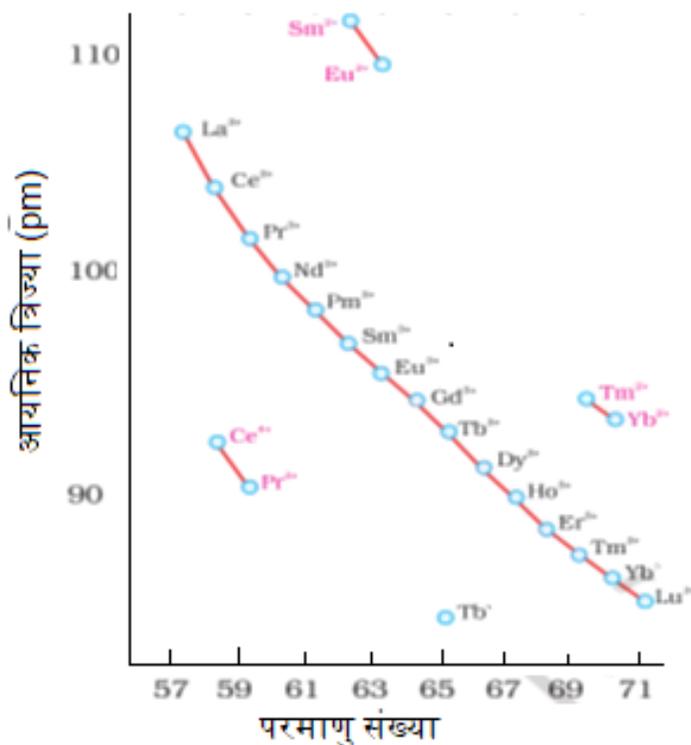
त्रिज्या, (तीसरी संक्रमण शृंखला का एक तत्व) दूसरी संक्रमण शृंखला के उसी समूह के तत्व से छोटी हो जाती है यानी जिरकोनियम के बरअक्स। आवर्ती रुझान भी उलटे हो जाते हैं या आवर्ती गुण स्थिर हो जाते हैं जब हम उनकी दूसरी संक्रमण शृंखला के साथ तुलना करते हैं। आवर्ती गुणों में प्रवृत्तियों का यह नुकसान, समूह में नीचे जाने पर, विशेष रूप से लैंथेनाइड शृंखला भर जाने के बाद, आता है।

तो यह विसंगति क्यों आती है? आप सभी जानते हैं कि f-ऑर्बिटल नाभिक से बहुत दूर होते हैं। f-कक्षकों का नाभिक की ओर प्रवेश सभी ऑर्बिटलों में सबसे कम है अर्थात् s-, p- और d- ऑर्बिटलों से कम है। चूँकि, ये ऑर्बिटल नाभिक से बहुत अधिक संलग्न नहीं होते हैं, इसलिए f- ऑर्बिटल बहुत ही अधिक विसरित होते हैं। जब हम लैंथेनाइड श्रेणी में बाएँ से दाएँ जाते हैं, तो प्रोटॉनों की संख्या बढ़ जाती है और इसलिए, वैलेंस इलेक्ट्रॉन नाभिक की ओर अधिक आकर्षित होते हैं।

साथ ही आंतरिक उपान्तिम कोश यानी 4f-उपकोश में एक इलेक्ट्रॉन भी बढ़ जाता है, जिससे बलों की कुछ काल्पनिक रेखाओं को स्क्रीन करने की उम्मीद की जाती है जो नाभिक से उत्पन्न होती हैं और वैलेंस इलेक्ट्रॉनों पर गिरती हैं। दुर्भाग्य से, f-ऑर्बिटल बहुत अधिक विसरित होते हैं और इसलिए f-ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉनों द्वारा ऐसी बलों रेखाओं का केवल एक छोटा अंश ही स्क्रीन हो पाता है। इसलिए, जब हम किसी आवर्त में बाएँ से दाएँ जाते हैं तो लैंथेनाइड का आकार कम हो जाता है। परमाणु संख्या में वृद्धि के साथ लैंथेनाइड और उनके आयनों (M^{3+}) के आकार में इस तरह की लगातार कमी को लैन्थेनाइड संकुचन कहा जाता है (चित्र-16.1)।

लैंथेनम से ल्यूटेटियम तक परमाण्विक और आयनिक त्रिज्या में समग्र कमी (लैंथेनाइड संकुचन) (संकुचन लैंथेनाइड के रसायन विज्ञान में एक अनूठी विशेषता है। लैंथेनाइड संकुचन के प्रभाव से लैंथेनाइड के बाद के तत्वों के भौतिक रासायनिक गुण-कभीकभी पथ - परिवर्तनशील होते हैं। यह लैंथेनाइड संकुचन के शुद्ध परिणाम के कारण है कि दूसरी और तीसरी d शृंखला के एक ही समूह के तत्व समान त्रिज्या प्रदर्शित करते हैं जैसे), Zr- 160 pm, Hf- 159 pm) और उनके भौतिक और रासायनिक गुण बेहद समान

होते हैं। जब हम समूह में नीचे की ओर जाते हैं तो आयनीकरण क्षमता और इलेक्ट्रॉन आत्मीयता कम होने की उम्मीद होती है। लेकिन, एक ही समूह के लैंथेनाइड के बाद के तत्व इस प्रवृत्ति का पालन नहीं करते हैं। लैंथेनाइड श्रेणी के बाद अक्रिय युग्म प्रभाव मजबूत ही जाता है। उदाहरण के लिए, Sn और Pb दोनों ही अक्रिय युग्म प्रभाव प्रदर्शित करते हैं। जबकि टिन दोनों ऑक्सीकरण अवस्थाओं 2+ और 4+ को दर्शाता है, लेकिन शीशा (लेड) में स्थिर ऑक्सीकरण अवस्था केवल +2 है।



चित्र 4.2: लैंथेनाइडों के आयनिक त्रिज्याओं के रुझान लैंथेनाइड संकुचन के परिणाम

- तत्वों के आकार: लैंथेनाइड संकुचन के कारण जब हम समान आवर्त में बाएँ से दाएँ जाते हैं तो इन तत्वों की लगभग सभी प्रकार की त्रिज्या कम हो जाती है। साथ ही, दूसरी और तीसरी संक्रमण श्रृंखला के तत्वों के आकार लगभग समान हैं।

- लैंथेनाइडों का पृथक्करण: लैंथेनाइडों के आकार और भौतिक-रासायनिक गुण लगभग समान होते हैं। साथ ही, वे प्रकृति में एक-दूसरे के संयोजन में पाए जाते हैं। इसलिए उन्हें अलग करना मुश्किल है।
- हाइड्रॉक्साइड की क्षारीय शक्ति: लैंथेनाइड संकुचन के कारण M^{3+} आयनों का आकार कम हो जाता है। फजान के नियम के अनुसार, हम जानते हैं कि धनायन के आकार में कमी के साथ सहसंयोजी गुण बढ़ता है। $M-OH$ बंधन के सहसंयोजक गुण में वृद्धि के कारण, उनका क्षारीय गुण कम हो जाता है। इसलिए, La^{3+} का हाइड्रॉक्साइड सबसे अधिक क्षारीय होता है, और Lu^{3+} का सबसे कम क्षारीय।
- दूसरी और तीसरी संक्रमण श्रृंखला की समानता: दूसरी पंक्ति के संक्रमण तत्वों की परमाणु त्रिज्या तीसरी पंक्ति के संक्रमण तत्वों के लगभग समान होती है क्योंकि दूसरे से तीसरे संक्रमण तत्वों के समूह से नीचे जाने पर आकार में होने वाली वृद्धि लैंथेनाइड संकुचन के कारण हुई आकार में कमी से रद्द हो जाती है। चूँकि आवर्त गुणों की प्रवृत्ति तत्वों की त्रिज्याओं से बहुत प्रभावित होती है, विशेषकर तब जब हम समूह में नीचे जा रहे हों। अतः दूसरी और तीसरी संक्रमण श्रृंखला के आकार में समानता के कारण अन्य आवर्त गुणों में भी समानताएँ होती हैं।
- लैंथेनाइड संकुचन के कारण उत्पन्न एक महत्वपूर्ण मुद्दे को संबोधित करने जा रहे हैं और वह मुद्दा है लैंथेनाइडों का पृथक्करण।

लैंथेनाइडों का निष्कर्षण

आकार, संयोजकता और ऑक्सीकरण अवस्था मिलकर तत्वों के गुण निर्धारित करते हैं। लैंथेनाइडों के मामले में, नए इलेक्ट्रॉन f-ऑर्बिटल के आंतरिक अंतस्थ कोश में प्रवेश करते हैं जो परमाणु की संयोजकता या उनके बाहरी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को नहीं बदलते हैं। अतः आन्तरिक संक्रमण श्रेणी के तत्वों की संयोजकता समान होती है। लैंथेनाइड संकुचन के कारण, श्रृंखला के तत्वों के परमाणु और आयनिक आकार लगभग समान होते हैं। साथ ही, सभी लैंथेनाइड तत्वों के लिए +3 ऑक्सीकरण अवस्था सामान्य और सबसे स्थिर ऑक्सीकरण अवस्था है। इसलिए, इन तत्वों की समान संयोजकता, आकार और ऑक्सीकरण अवस्था के कारण, लैंथेनाइडों के

भौतिक-रासायनिक गुण लगभग समान पाए जाने की उम्मीद की जाती है और व्यावहारिक रूप से उनके गुण लगभग समान होते भी हैं। समान गुण वाले तत्व प्रकृति में एक साथ मौजूद होते हैं। इसलिए, ये तत्व प्रकृति में अपने विभिन्न अयस्कों में एक साथ मौजूद होते हैं। किसी भी उपयोग के लिए लैंथेनाइड और उनके यौगिकों का शुद्ध रूप में निष्कर्षण महत्वपूर्ण है। लेकिन, उनके लगभग समान भौतिक और रासायनिक गुणों के कारण, उन्हें अलग करने के लिए अत्यधिक प्रयासों की आवश्यकता होती है।

दुनिया भर में 250 से अधिक खनिजों में लैंथेनाइड होते हैं, लेकिन केवल पाँच में से ही ठीक-ठाक मात्रा में निष्कर्षण संभव हो पाता है। बास्टनेसाइट अयस्क, जो चीन और कैलिफोर्निया के कुछ क्षेत्रों में पाया जाता है, लैंथेनाइड तत्वों का प्रमुख स्रोत है। भारत में, हमारे पास मोनाज़ाइट है। मोनाज़ाइट का 50%, लैंथेनाइड के विभिन्न यौगिकों से बना होता है, लेकिन इसमें लगभग 12% रेडियोधर्मी तत्व थोरियम भी पाया जाता है। थोरियम की उपस्थिति के कारण इस अयस्क से लैंथेनाइड का पृथक्करण और शुद्धिकरण सुरक्षित नहीं माना जाता है। थोड़ी मात्रा में जिरकोनियम सिलिकेट, आयरन सिलिकेट और टाइटेनियम सिलिकेट भी उसमें मौजूद होते हैं। अतः लैंथेनाइड का शुद्धिकरण मोटे तौर पर दो भागों में किया जाता है : पहले लैंथेनाइडों के अलावा अन्य तत्वों को हटाना और फिर लैंथेनाइडों को अलग करना।

मोनाज़ाइट में सभी तत्व या तो फॉस्फेट या सिलिकेट के रूप में होते हैं। यह ज्ञात है कि लैंथेनाइड के नाइट्रेट, क्लोराइड, सल्फेट और परक्लोरेट लवण पानी में घुलनशील होते हैं जबकि ऑक्सीलेट, कार्बोनेट और फ्लोराइड अघुलनशील होते हैं। इसलिए, लैंथेनाइडों को घोलने के लिए हम सल्फ्यूरिक एसिड में खनिज को 200°C पर पचाकर उनका सल्फेट बनाते हैं। पेस्ट को फिर ठंडे पानी से धोया जाता है। थोरियम को छोड़कर अन्य सभी तत्व निकल जाते हैं क्योंकि उनके सल्फेट ठंडे पानी में अघुलनशील होते हैं। फिर घोल को फॉस्फोरिक एसिड से उपचारित किया जाता है जिससे थोरियम फॉस्फेट बनता है, जबकि लैंथेनाइड सल्फेट अक्रियाशील हो जाता

है। जब पीएच को क्षारीय माध्यम में समायोजित किया जाता है तो थोरियम सल्फेट अवक्षेपित हो जाता है। अब, केवल लैंथेनाइड को अलग करने का काम बचता है।

लैंथेनाइडों के पृथक्करण की विधियाँ :

चूँकि लैंथेनाइडों के गुण एक-दूसरे से बहुत मिलते-जुलते होते हैं, इसलिए लैंथेनाइडों को अलग करना आसान काम नहीं है। हम लैंथेनाइडों के भौतिक-रासायनिक गुणों में छोटे-से-छोटे परिवर्तन का लाभ प्राप्त करके रास्ता खोजते हैं। उदाहरण के लिए पानी में उनकी घुलनशीलता एक-दूसरे से थोड़ी भिन्न होती है। इसलिए कुछ औद्योगिक प्रयोजनों में लैंथेनाइड को अलग करने के लिए विलायक निष्कर्षण विधि का उपयोग किया जाता है। विलायक निष्कर्षण में, यौगिकों को दो अमिश्रणीय विलायक, जैसे एक जलीय और एक कार्बनिक विलायक, के बीच अलग किया जाता है। संतुलन पर दोनों अमिश्रणीय विलायकों में विलेय की सांद्रता के अनुपात को उस विशेष यौगिक का वितरण गुणांक कहा जाता है। यौगिक के वितरण गुणांक में अंतर के आधार पर, दो यौगिक अलग हो जाते हैं।

इसी तरह, इन यौगिकों की घुलनशीलता में अंतर का उपयोग इनके आंशिक क्रिस्टलीकरण में भी किया जाता है। कम घुलनशील पदार्थ पहले क्रिस्टलीकृत होते हैं। इन यौगिकों को अलग करने में घुलनशीलता उत्पाद का उपयोग किया जाता है। अवक्षेपण एजेंट की ज़रा-सी मात्रा मिलाने से, घुलनशीलता उत्पाद के सबसे छोटे मूल्य वाले यौगिक सबसे पहले अवक्षेपित होते हैं। उदाहरण के लिए, जब लैंथेनाइडों के नाइट्रेट्स में सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिलाया जाता है, तो सबसे कमजोर क्षार ल्यूटेटियम हाइड्रॉक्साइड सबसे पहले अवक्षेपित होता है, जबकि लैंथेनम हाइड्रॉक्साइड सबसे अंत में। हालाँकि शुद्ध यौगिक प्राप्त करने से पहले इन प्रक्रियाओं को कई बार दोहराना पड़ता है।

कुछ लैंथेनाइड एक से अधिक ऑक्सीकरण अवस्था में मौजूद होते हैं। लैंथेनाइडों की सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था 3+ है, लेकिन ये तत्व ऑक्सीकरण अवस्था 2+ या 4+ में भी मौजूद होते हैं। चूँकि विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्था वाले तत्वों की त्रिज्या और गुण भिन्न होते हैं, इसलिए इन तत्वों को 3+ ऑक्सीकरण अवस्था में मौजूद

अन्य लैंथेनाइडों से अलग करने के लिए ऑक्सीकरण या रिड्यूसिंग एजेंट का उपयोग किया जा सकता है। सेरियम 4+ऑक्सीकरण अवस्था में पाया जाता है। इसलिए, इसे 3+ऑक्सीकरण अवस्था में मौजूद सभी लैंथेनाइडों से अलग करने के लिए हम क्षारीय KMnO_4 का उपयोग करके सेरियम का ऑक्सीकरण करते हैं। चूंकि, Ce^{4+} आकार में छोटा और अन्य सभी लैंथेनाइडों की तुलना में अधिक आवेश वाला होता है, Ce^{4+} का आवेश घनत्व अन्य लैंथेनाइड्स की तुलना में भिन्न होता है और इसलिए उनके गुण भिन्न होते हैं। उच्च आवेश घनत्व के कारण, $\text{Ce}(\text{OH})_4$ अघुलनशील हो जाता है और इसलिए लैंथेनाइडों के मिश्रण से आसानी से अलग हो जाता है।

तो, ऐसी कई विधियाँ हैं जिनका उपयोग लैंथेनाइड के पृथक्करण के लिए किया जा सकता है। लेकिन, इनमें से आयन विनिमय क्रोमैटोग्राफी विशेष है और इसलिए विशेष ध्यान देने की आवश्यकता है।

आयन विनिमय विधि:

आयन विनिमय क्रोमैटोग्राफी लैंथेनाइड आयनों के पृथक्करण के लिए सबसे महत्वपूर्ण और उपयोगी तकनीक है। आयन विनिमय क्रोमैटोग्राफी दो प्रकार के होते हैं: धनायन विनिमय क्रोमैटोग्राफी और ऋणायन विनिमय क्रोमैटोग्राफी। यहाँ हमारे मामले में, चूंकि हमारी रुचि का आयन धनायन है, धनायन विनिमय क्रोमैटोग्राफी हमारे लिए उपयोगी होगी। एक धनायन विनिमय क्रोमैटोग्राफी में, एक क्रॉस लिंक ठोस चरण राल स्थिर चरण के रूप में कार्य करता है। राल में एक खुला नेटवर्क होता है, जो धनायन को राल से मुक्त प्रवेश और निकासी की अनुमति देता है। एक विनिमय धनायन, ज्यादातर एक हाइड्रोनियम आयन, एक क्रॉस लिंक राल के साथ जुड़ा होता है। राल और विनिमय धनायन के बीच परस्पर क्रिया कुछ कार्यात्मक समूहों जैसे कार्बोक्जिलिक, सल्फोनिक या फेनोलिक समूह आदि की उपस्थिति के कारण होती है। जब कोई बाहरी धनायन प्रणाली में प्रवेश करता है, तो विनिमय योग्य धनायन के स्थान पर धनायन राल के साथ जुड़ जाता है। एक त्रिसंयोजक धनायन के लिए, ऐसी प्रतिक्रिया का प्रतिनिधित्व निम्नलिखित तरीके से किया जाता है:



जहाँ, R एक क्रॉस लिंकड राल का प्रतिनिधित्व करता है। राल की दक्षता का निर्धारण राल के प्रति इकाई द्रव्यमान में आयन सक्रिय समूह की संख्या के अनुसार किया जाता है। यह स्थिर चरण के लिए एक परिचयात्मक विचार था। जब एक बाहरी धनायन, मोबाइल चरण नामक माध्यम से इस प्रणाली में प्रवेश करता है, तो यह राल के विनिमय धनायन को बदल देता है। अब, धनायन विनिमय की क्षमता आने वाले धातु आयन के आवेश घनत्व पर निर्भर करती है। एक आवेश घनत्व को इसके इकाई आयतन में मौजूद आयन पर विद्युत आवेश के रूप में परिभाषित किया जाता है। इसलिए, जब हम धनायन के बारे में बात करते हैं, तो उच्च आवेश और कम त्रिज्या वाले धनायन में उच्च धनायन विनिमय क्षमता होगी। लैंथेनाइडों की बात करें तो लगभग सभी धातुओं में आमतौर पर 3+ ऑक्सीकरण अवस्था होती है। इसलिए, इन धनायनों को अलग करने में आवेश की शायद ही कोई भूमिका होती है।

लेकिन, जब हम आवर्त में बाएँ से दाएँ चलते हैं, तो त्रिज्या कम हो जाती है। इसलिए, Lu^{3+} में सबसे अधिक चार्ज घनत्व होता है और La^{3+} में सबसे कम होता है। जब ऐसे धनायनों का मिश्रण धीरेधीरे धनायन एक्सचेंजर में प्रवेश करता है-, तो Lu^{3+} राल के साथ पहले बंधता है और मिश्रण के अन्य आयन अपनी त्रिज्या के बढ़ते क्रम में बंधते जाते हैं। इस प्रक्रिया में राल से प्रोटॉन या हाइड्रोनियम आयन निकलते हैं। अब, लैंथेनाइडों को राल के साथ जोड़ दिया जाता है। लेकिन धनायन को केवल सतह के साथ अधिशोषित या संलग्न नहीं किया जाना चाहिए, इन धनायनों को स्थिर चरण से अलग करने की आवश्यकता होती है, ताकि व्यक्तिगत आयन के लिए आगे धातुकर्म प्रक्रियाएँ की जा सकें। ये धनायन, जब स्थिर चरण की सतह से अलग हो जाते हैं, तो इन्हें राल के साथ निम्न से उच्च आयन विनिमय क्षमता के अनुसार बाहर आना चाहिए। आम तौर पर, ऐसी प्रक्रियाओं में, हम स्तंभ को तनु हाइड्रोक्लोरिक एसिड के साथ पृथक करते हैं। ऐसी प्रक्रिया के लिए रासायनिक प्रतिक्रिया है

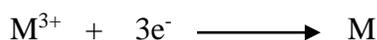


लेकिन, यहाँ एक समस्या है। यदि हम लैंथेनाइड आयनों को उनकी त्रिज्या के अनुसार अलग करना चाहते हैं, तो आयनों के आकार का अंतर बहुत छोटा होता है और पूर्ण पृथक्करण के लिए तो और भी अधिक छोटा होता है। और इस तरह, हम केवल धनायनों के आंशिक पृथक्करण को प्राप्त कर पाते हैं। इस प्रकार उपलब्धि केवल आंशिक ही होती है। इन धनायनों को पूरी तरह से अलग करने के लिए, हम साइट्रेट को पृथक्कारक के रूप में उपयोग करते हैं। यहाँ, लिगेण्ड्स के साइट्रेट समूह के साथ इन लैंथेनाइड आयनों द्वारा जटिल यौगिकों को बनाने की क्षमता के अनुसार अलग किया जाता है। इसलिए, जब पीएच रेंज 2.8-3.4 वाले अमोनियम साइट्रेट बफर को अमोनियम पृथक्कारक के रूप में उपयोग किया जाता है, तो साइट्रेट समूह के साथ जटिल यौगिक बनाने की प्रवृत्ति या क्षमता के अनुसार लैंथेनाइड अलग हो जाते हैं। लेकिन सवाल यह है कि जटिल बनाने की क्षमता कैसे तय की जाए?

जटिल बनाने की यह क्षमता, धनायनों के आकार में कमी के साथ बढ़ती है। तो, हमारे मामले में Lu^{3+} को पहले पृथक किया जाएगा और La^{3+} सबसे अंत में बाहर आएगा। आपको संदेह हो सकता है, क्योंकि हाइड्रेटेड आयन की त्रिज्या शुद्ध आयन की त्रिज्या से भिन्न होती है। लेकिन, एक बार जब आप साइट्रेट के साथ स्तम्भ को हटा देते हैं, तो ये आयन अब हाइड्रेटेड नहीं रह जाते हैं और इसलिए जब हम आवर्त में बाएँ से दाएँ जाते हैं तो त्रिज्या कम हो जाती है। इस प्रकार, हमें लैंथेनाइड का पूर्ण पृथक्करण प्राप्त होता है। इसी तरह, जटिल बनाने वाले अन्य एजेंट का भी उपयोग किया जा सकता है।

अब, इन लैंथेनोइड्स से अलग होने के बाद, एक या अधिक अपचयन प्रक्रियाओं का उपयोग करके शुद्ध धातु का निर्माण किया जा सकता है। इन विधियों में से कुछ हैं:

1. इलेक्ट्रोलिसिस: धातु का लवण जब इलेक्ट्रोलिसिस से गुजरता है, तो यह निम्नलिखित प्रतिक्रिया द्वारा कैथोड पर जमा हो जाता है:



2. सोडियम के साथ हल्के लैंथेनाइड का अपचयन: हल्के लैंथेनाइड विशेष रूप से लैंथेनम, सीरियम और गैलियम का सोडियम की उपस्थिति में 1000°C से ऊपर तापमान पर अपचयन हो जाता है।

3. मैग्नीशियम की उपस्थिति में भारी लैंथेनाइड फ्लोराइड का अपचयन: लैंथेनाइड के भारी फ्लोराइड 1000°C से ऊपर तापमान पर मैग्नीशियम द्वारा अपचयित हो जाते हैं।

कई अन्य तरीके सुझाए भी सुझाए गए हैं, लेकिन वे हमारे पाठ्यक्रम का हिस्सा नहीं हैं।

मौलिकता/अनापत्ति प्रमाण-पत्र

यह प्रमाणित किया जाता है कि मेरे/हमारे द्वारा लिखित पुस्तक डी और एफ ब्लॉक तत्वों के रासायनिक सिद्धांत मेरी मौलिक एवं अप्रकाशित कृति है। मैं इसके मुद्रण/प्रकाशन की सहर्ष अनुमति देता हूँ।

यदि डॉक्टर हरीसिंह गौर विश्वविद्यालय, सागर/विश्वविद्यालय अनुदान आयोग/शिक्षा मंत्रालय, भारत सरकार इस पुस्तक को मुद्रित/प्रकाशित करवाता है तो मुझे/हमें कोई आपत्ति नहीं होगी।

स्थान : सागर लेखक के हस्ताक्षर एवं नाम :

दिनांक : 14/04/2023



डॉ. गौर

रासायन विभाग
डॉ. हरीसिंह गौर विश्व
विश्वविद्यालय, सागर।