

बी.एस.सी., तृतीय वर्ष
रसायन शास्त्र, द्वितीय प्रश्नपत्र

अकार्बनिक रसायन शास्त्र



मध्यप्रदेश भोज (मुक्त) विश्वविद्यालय – भोपाल
MADHYA PRADESH BHOJ (OPEN) UNIVERSITY - BHOPAL

Reviewer Committee

- | | |
|---|---|
| 1. Dr. Ila Jain
Professor
Govt Dr Shyama Prasad
Mukarjee Science & Commerce
College Benazeer College Bhopal | 3. Dr Neelam Dubey
Professor
Govt Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College Benazeer College Bhopal |
| 2. Dr Anita Dubey
Professor
Govt MLB College Bhopal | |

.....
Advisory Committee

- | | |
|---|---|
| 1. Dr Jayant Sonwalkar
Hon'ble Vice Chancellor
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,
Bhopal | 4. Dr. Ila Jain
Professor
Govt Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College Benazeer College Bhopal |
| 2. Dr L.S. Solanki
Registrar
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal | 5. Dr Anita Dubey
Professor
Govt MLB College Bhopal |
| 3. Dr A.K.Tripathi
Director Examination
Madhya Pradesh Bhoj (Open) University,
Bhopal | 6. Dr Neelam Dubey
Professor
Govt Dr Shyama Prasad Mukarjee Science &
Commerce College Benazeer College Bhopal |

.....
COURSE WRITERS

Dr Brajendra Singh Chauhan, Professor & Dean, Greater Noida Institute of Technology (GNIT), Greater Noida (UP)
Units: (1.0-1.3, 2.3-2.7, 3, 4.3, 4.5-4.12, 5)

Meena Kumar, M. Sc. Botany, B.ED, TGT, Senior Science Teacher, Delhi Government School, Delhi
Units: (1.4-1.9, 2.0-2.2, 2.8-2.13)

K S Tewari, M.Sc., Ph. D. Formerly, Head of the Department of Chemistry Christ Church College, Kanpur

N K Vishnoi, M.Sc., Ph. D. Professor, NIIT University Neemrana (Rajasthan)
Units: (4.0-4.2, 4.4)

Copyright © Reserved, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal

All rights reserved. No part of this publication which is material protected by this copyright notice may be reproduced or transmitted or utilized or stored in any form or by any means now known or hereinafter invented, electronic, digital or mechanical, including photocopying, scanning, recording or by any information storage or retrieval system, without prior written permission from the Registrar, Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal.

Information contained in this book has been published by VIKAS® Publishing House Pvt. Ltd. and has been obtained by its Authors from sources believed to be reliable and are correct to the best of their knowledge. However, the Madhya Pradesh Bhoj (Open) University, Bhopal, Publisher and its Authors shall in no event be liable for any errors, omissions or damages arising out of use of this information and specifically disclaim any implied warranties or merchantability or fitness for any particular use.

Published by Registrar, MP Bhoj (Open) University, Bhopal in 2020



Vikas® is the registered trademark of Vikas® Publishing House Pvt. Ltd.

VIKAS® PUBLISHING HOUSE PVT. LTD.

E-28, Sector-8, Noida - 201301 (UP)

Phone: 0120-4078900 • Fax: 0120-4078999

Regd. Office: A-27, 2nd Floor, Mohan Co-operative Industrial Estate, New Delhi 1100 44

• Website: www.vikaspublishing.com • Email: helpline@vikaspublishing.com

SYLLABI-BOOK MAPPING TABLE

अकार्बनिक रसायन शास्त्र

Syllabi	Mapping in Book
<p>इकाई-1</p> <p>अ. कठोर तथा मृदु अम्ल क्षारक</p> <p>परिचयात्मक, कठोर एवं मृदु अम्ल-क्षारक वर्गीकरण, पीयरसन की HSAB अवधारणा, कठोर-मृदु अम्ल-क्षारक सिद्धांत के उपयोग, अम्ल-क्षार प्रबलता तथा कठोरता एवं मृदुता, कठोरता एवं मृदुता के सैद्धांतिक आधार, विद्युतीय सिद्धांत, π बंध सिद्धांत, ड्रैगोबेलैंड सिद्धांत, विद्युत ऋणात्मकता और कठोरता एवं मृदुता, HSAB अवधारणा की सीमायें एवं अभ्यासार्थ प्रश्न।</p> <p>ब. सिलीकॉन्स एवं फास्फाजीन</p> <p>परिचयात्मक, सिलीकॉन्स : बनाने की विधियां, वर्गीकरण, गुण एवं उपयोग, फॉस्फाजीन्स : बनाने की विधियां, गुण, उपयोग एवं अभ्यासार्थ प्रश्न।</p>	<p>इकाई 1 : कठोर और मृदु अम्ल एवं क्षार (पृष्ठ 3-28)</p>
<p>इकाई-2</p> <p>अ. संक्रमण धातु संकुलों में धातु लिगण्ड बन्धन</p> <p>संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमायें, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत, d-कक्षकों का क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन-अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय एवं वर्ग समतलीय संकुलों में d-कक्षकों का विपाटन, इलेक्ट्रॉनों का वितरण एवं क्रिस्टल कक्ष स्थायीकरण ऊर्जा, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमायें एवं अभ्यासार्थ प्रश्न।</p> <p>ब. धातु संकुलों की ऊष्मागतिकी एवं बलगतिकी अवधारणा</p> <p>परिचयात्मक, धातु संकुलों की ऊष्मागतिकी अवधारणा, बन्ध ऊर्जा, स्थायित्व एवं स्थायित्व नियतांक, ऊष्मागतिकी स्थायित्व को प्रभावित करने वाले कारक। प्रतिस्थापन अभिक्रिया दर को प्रभावित करने वाले कारक एवं अभ्यासार्थ प्रश्न।</p>	<p>इकाई 2 : संक्रमण धातु संकुलों में धात्विक लिगेण्ड बंध, उष्मागतिकी तथा रासायनिक बलगतिकी (पृष्ठ 29-64)</p>
<p>इकाई 3</p> <p>संक्रमण धातु संकुलों के चुम्बकीय गुण</p> <p>परिचयात्मक, चुम्बकीय व्यवहार के प्रकार, प्रतिचुम्बकत्व, अनुचुम्बकत्व, लौहचुम्बकत्व, प्रतिलौहचुम्बकत्व, चुंबकत्व की उत्पत्ति एवं गणना, चुम्बकीय सुग्राहिता को मापने की विधियां, चुम्बकीय आघूर्ण, L-S युग्मन μ_{eff} मानों में सहसंबंध, चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षक योगदान एवं अभ्यासार्थ प्रश्न।</p>	<p>इकाई 3 : संक्रमण धातु और यौगिक संकुलों के चुंबकीय गुण (पृष्ठ 65-90)</p>
<p>इकाई 4</p> <p>अ. संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा</p> <p>परिचयात्मक, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण एवं उसके प्रकार, d-d संक्रमण के लिए चयन (वरण) नियम, नियम का भंग होना, स्पेक्ट्रोस्कोपिक मूल अवस्थाएं।</p> <p>ब. कार्ब-धात्विक रसायन</p> <p>परिचयात्मक, कार्ब-धात्विक यौगिकों का नामकरण, वर्गीकरण एवं बनाने की सामान्य विधियां, लीथियम, ऐल्युमीनियम, मरकरी, टिन और टाइटेनियम के ऐलिकल व एरिल यौगिकों को बनाने की विधि, गुण, बन्ध प्रकृति एवं उपयोग।</p>	<p>इकाई 4 : संक्रमण धातु संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा (पृष्ठ 91-124)</p>

इकाई 5

अ. परिचयात्मक, जैविक प्रक्रियाओं में आवश्यक एवं सूक्ष्म तत्व, जैव तत्वों के जैविक कार्य, जैव धातु एवं जैव धातुओं की उपलब्धता, धातु पॉर्फिरिन्स-हीमोग्लोबिन एवं मायोग्लोबिन, पोटैशियम, सोडियम तथा कैल्शियम के संदर्भ में, नाइट्रोजन स्थिरीकरण एवं अभ्यासार्थ प्रश्न।

ब. धातु नाइट्रोसिल संकुल

नाइट्रासिलेटिस अभिकारक, संश्लेषण, संरचना।

इकाई 5 : जैव अकार्बनिक रसायन
और धातु नाइट्रोसिल संकुल
(पृष्ठ 125-140)

विषय—सूची

परिचय	1—2
इकाई 1 कठोर और मृदु अम्ल एवं क्षार	3—28
1.0 परिचय	
1.1 उद्देश्य	
1.2 कठोर और मृदु अम्ल—क्षार का वर्गीकरण	
1.3 अम्लीय—क्षारीय सामर्थ्य, कठोरता और मृदुता	
1.4 सिलिकॉन्स	
1.5 फॉस्फेजीन्स	
1.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
1.7 सारांश	
1.8 मुख्य शब्दावली	
1.9 स्व—मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
1.10 सहायक पाठ्य सामग्री	
इकाई 2 संक्रमण धातु संकुलों में धात्विक लिगेंड बंध, उष्मागतिकी तथा रासायनिक बलगतिकी	29—64
2.0 परिचय	
2.1 उद्देश्य	
2.2 धातु—लिगेंड बंध	
2.2.1 संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएं	
2.3 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत	
2.4 वर्ग समतल संकुल	
2.5 क्रिस्टल क्षेत्र मापदण्ड या पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारक	
2.6 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुप्रयोग	
2.7 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएँ	
2.8 धातुओं की ऊष्मागतिकी और रासायनिक बलगतिकी अवस्था	
2.9 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर	
2.10 सारांश	
2.11 मुख्य शब्दावली	
2.12 स्व—मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास	
2.13 सहायक पाठ्य सामग्री	
इकाई 3 संक्रमण धातु और यौगिक संकुलों के चुंबकीय गुण	65—90
3.0 परिचय	
3.1 उद्देश्य	
3.2 चुंबकत्व की उत्पत्ति और गणना	
3.3 चुंबकीय संवेदनशीलता	
3.3.1 चुंबकीय संवेदनशीलता का निर्धारण	
3.4 चुंबकीय व्यवहार के प्रकार	

- 3.5 चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान
- 3.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.7 सारांश
- 3.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.9 सहायक पाठ्य सामग्री

इकाई 4 संक्रमण धातु संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

91–124

4.0 परिचय

- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा
- 4.3 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार
- 4.4 कार्ब-धात्विक यौगिकों का नामकरण एवं वर्गीकरण
- 4.5 लिथियम के एल्काइल और एरिल कार्ब-धात्विक यौगिक
- 4.6 कार्ब-धात्विक यौगिक
- 4.7 कार्ब-धात्विक यौगिकों के अनुप्रयोग
- 4.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.9 सारांश
- 4.10 मुख्य शब्दवली
- 4.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न और अभ्यास
- 4.12 सहायक पाठ्य सामग्री

इकाई 5 जैव अकार्बनिक रसायन और धातु नाइट्रोसिल संकुल

125–140

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 जैव अकार्बनिक रसायन
 - 5.2.1 लौह पॉर्फरिन
 - 5.2.2 नाइट्रोजन स्थिरीकरण
- 5.3 धातु नाइट्रोसिल संकुल
- 5.4 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.5 सारांश
- 5.6 मुख्य शब्दावली
- 5.7 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.8 सहायक पाठ्य सामग्री

परिचय

अकार्बनिक रसायन विज्ञान (Inorganic Chemistry) कार्बनिक यौगिकों, जैसे हाइड्रोकार्बन और उनके व्युत्पन्नों को छोड़कर सभी रासायनिक तत्वों और यौगिकों की संरचनाओं, गुणों और अभिक्रियाओं का अध्ययन करता है। अकार्बनिक रसायन विज्ञान के सिद्धांतों का उपयोग आमतौर पर तत्वों के यौगिकों के संश्लेषण, अभिक्रियाओं, संरचनाओं और गुणों का अध्ययन करने के लिए किया जाता है।

कार्बन-हाइड्रोजन बंध (Carbon-Hydrogen Bonding) को छोड़कर शेष सभी तत्वों और उनके यौगिकों की मीमांसा करना अकार्बनिक रसायन का क्षेत्र है। बोरॉन, सिलिकन, जर्मेनियम आदि तत्व भी लगभग उसी प्रकार के विविध यौगिक बनाते हैं, जैसे कार्बन। पर इस पार्थिव सृष्टि में उनका उतना महत्व नहीं है जितना कार्बन यौगिकों का, इसलिए कार्बनिक रसायन को अन्य तत्वों से पृथक रासायनिक क्षेत्र मान लिया गया है। मनुष्यों एवं वनस्पतियों का जीवन कार्बन यौगिकों के चक्र पर निर्भर है, अतः कार्बनिक यौगिकों को एक अलग उपखंड में रखना कुछ अनुचित नहीं है। यह कार्बन ही है जो पृथ्वी पर पाए जानेवाले सामान्य ताप (0° से 40°) पर अनेक स्थायी समावयवी यौगिक दे सकता है।

अकार्बनिक रसायन कई व्यावहारिक प्रौद्योगिकियों के लिए मूलभूत है, जिसमें उत्प्रेरक (कैटलिसिस या Catalysis) और पदार्थ (संरचनात्मक, इलेक्ट्रॉनिक, चुंबकीय, आदि), ऊर्जा रूपांतरण और संचयन, और इलेक्ट्रॉनिक्स शामिल हैं। अकार्बनिक यौगिक भी जैविक प्रणालियों में पाए जाते हैं जहां वे जीवन प्रक्रियाओं के लिए आवश्यक हैं। अकार्बनिक यौगिकों के महत्वपूर्ण वर्ग ऑक्साइड, कार्बोनेट, सल्फेट्स और हैलाइड हैं। कई अकार्बनिक यौगिकों की विशेषता उच्च गलनांक होती है। अकार्बनिक लवण आमतौर पर ठोस अवस्था में कुचालक (Bad Conductor) होते हैं। अन्य महत्वपूर्ण विशेषताओं में उनके उच्च गलनांक और क्रिस्टलीकरण शामिल है। वर्णनात्मक अकार्बनिक रसायन उनके गुणों के आधार पर यौगिकों के वर्गीकरण पर केंद्रित है। आंशिक रूप से वर्गीकरण सबसे भारी तत्व की आवर्त सारणी में स्थिति निर्दिष्ट है, यौगिक में सबसे अधिक परमाणु भार वाला तत्व, आंशिक रूप से यौगिकों को समूहीकृत करके उनकी संरचनात्मक समानता द्वारा वर्णित किया जाता है।

अकार्बनिक रसायन में जिन तत्वों का उल्लेख है, उनमें से कुछ धातु हैं और कुछ अधातु। अधातु तत्वों में कुछ मुख्य ये हैं – गैस (हाइड्रोजन, हीलियम, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, फ्लोरीन, निऑन, क्लोरीन, आर्गन, क्रिप्टॉन, तथा जीनॉन), ठोस (बोरॉन, कार्बन, सिलिकन, फास्फोरस, गंधक, जर्मेनियम, आर्सेनिक, मोलिब्डेनम, टेल्यूरियम तथा आयोडीन) तथा द्रव (ब्रोमीन)। धातुओं में केवल पारद (Mercury) ऐसा है जो साधारण ताप पर द्रव है। प्राचीन ज्ञात धातुएँ सोना, चाँदी, लोहा, ताँबा, टिन, सीसा, जस्ता और पारा हैं। सोना और चाँदी स्वतंत्र रूप में प्रकृति में पाए जाते हैं। शेष धातुएँ प्रकृति में सल्फाइड, सल्फेट, या ऑक्साइड के रूप में मिलती हैं। इनसे शुद्ध धातुएँ प्राप्त की जा सकती हैं। धातुओं के उन यौगिकों को जिनमें से धातुएँ आसानी से अलग की जा सकती थीं, हम अयस्क कहेंगे। इन अयस्कों को बहुधा कोयले के साथ तपा लेने पर ही धातु शुद्ध रूप में मुक्त हो जाती है।

टिप्पणी

टिप्पणी

कभी-कभी ऐसा देखा जाता है कि अवक्षेपक की अधिक मात्रा लेने पर अवक्षेप घुल जाता है। यह विलेय वस्तुतः संकुल आयन बनने के कारण होता है। सिल्वर नाइट्रेट के विलयन में पोटैशियम साइआनाइड का विलयन डालने पर सिल्वर साइआनाइड का अवक्षेप आता है, पर यह अवक्षेप पोटैशियम साइआनाइड और मिलाने पर घुल जाता है। ताम्र सल्फेट के विलयन में अमोनिया डालने पर पहले तो ताम्र या कॉपर हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेप आवेगा, जो अमोनिया के अधिक्य में घुलकर चटक नीला विलयन देगा। इसमें संकुल आयन बनता है।

कुछ अकार्बनिक यौगिक इतनी अधिक व्यापारिक मात्रा में तैयार किए जाते हैं कि इनका नाम हैवी केमिकल्स पड़ गया है। सलफ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल, कॉस्टिक सोडा, सोडियम कार्बोनेट, अमोनियम लवण आदि की गिनती इस वर्ग में है। मौलिक रूप से, अकार्बनिक रसायन, अकार्बनिक और ऑर्गोमेटेलिक यौगिकों के संश्लेषण और व्यवहार से संबंधित है। यह रसायन उद्योग के प्रत्येक क्षेत्र में उपयोग किया जाता है, जिसमें कटैलिसीस, मटेरियल साइंस, पिगमेंट, सर्फैक्टेंट, कोटिंग्स, दवाएं, ईंधन और कृषि मुख्य हैं।

इस पुस्तक 'अकार्बनिक रसायन शास्त्र' में रसायन विज्ञान की मूल अवधारणाओं को संग्रहित किया गया है। यह कठोर और मृदु अम्ल एवं क्षार; संक्रमण धातु संकुलों में धात्विक लिगेंड बंध, ऊष्मागतिकी तथा रसायनिक बलगतिकी; संक्रमण धातु और यौगिक संकुलों के चुंबकीय गुण; संक्रमण धातु संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा; जैव रासायनिक रसायन और धातु नाइट्रोसिल संकुल की मूल बातें समझने में छात्रों की मदद करेगा।

इस पुस्तक को पांच इकाइयों में विभाजित किया गया है जो एक स्व-अधिगम पाठ्य सामग्री (Self-Instruction Mode) है। प्रत्येक इकाई एक परिचय के साथ शुरू होती है जिसके बाद उद्देश्य की रूपरेखा होती है। तब विषय की विस्तृत सामग्री को एक सरल लेकिन संरचित तरीके से प्रस्तुत किया गया है ताकि छात्र आसानी से विषय को समझ सकें। छात्र की समझ को परखने के लिए, बीच-बीच में 'अपनी प्रगति जांचिए' प्रश्न होते हैं, और विषय को आसानी से समझने हेतु सारांश, मुख्य शब्दावली, स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास भी प्रत्येक इकाई के अंत में दिया हुआ है।

इकाई 1 कठोर और मृदु अम्ल एवं क्षार

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार

संरचना

- 1.0 परिचय
- 1.1 उद्देश्य
- 1.2 कठोर और मृदु अम्ल-क्षार का वर्गीकरण
- 1.3 अम्लीय-क्षारीय सामर्थ्य, कठोरता और मृदुता
- 1.4 सिलिकॉन्स
- 1.5 फॉस्फेजीन्स
- 1.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 1.7 सारांश
- 1.8 मुख्य शब्दावली
- 1.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 1.10 सहायक पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

1.0 परिचय

पीयरसन (Pearson) वैज्ञानिक ने अम्ल एवं क्षार अभिक्रिया के आपेक्षिक स्थायित्व (Relative Stability) को समझाने के लिए एक सिद्धांत दिया जिसे अम्ल क्षार का HSAB कठोर और मृदु अम्ल एवं क्षार (Hard and Soft Acid and Base) सिद्धान्त कहते हैं। इस सिद्धांत के अनुसार बंध बनाने हेतु कठोर अम्ल, कठोर या प्रबल क्षार की मृदु या दुर्बल अम्ल मृदु क्षार की वरीयता देता है। एक धातु की ऊष्मागतिकी स्थिरता (Thermodynamic Stability) लिगेण्ड और धातु आयन (Ligand and Metal Ion) के गुणों और संबंध के प्रकार पर बहुत निर्भर करती है। धातु-लिगेण्ड अंतःक्रिया लुईस अम्ल-क्षार अंतःक्रिया (Lewis Acid-Base Interaction) का एक उदाहरण है। लुईस क्षार को दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है—

- कठोर या हार्ड क्षार में छोटे, अपेक्षाकृत अध्रुवीकरणयोग्य दाता परमाणु होते हैं (जैसे N, O और F)।
- मृदु बेस में बड़े, अपेक्षाकृत ध्रुवीकरण करने वाले दाता परमाणु होते हैं (जैसे P, S, और Cl)।

कठोर या हार्ड क्षार के लिए उच्चतम आयतन वाले धातु आयन कठोर अम्ल या हार्ड एसिड होते हैं, जबकि मृदु क्षार या मृदु बेस के लिए उच्चतम आयन के साथ धातु आयन मृदु अम्ल होते हैं। आमतौर पर कठोर अम्ल या हार्ड एसिड धन विद्युतीय धातुओं के उदाहरण हैं: नतीजतन, वे अपेक्षाकृत गैर-स्थिर हैं और उनके पास उच्च आवेशित त्रिज्या अनुपात हैं। इसके विपरीत, मृदु अम्ल कम धन विद्युतीय धातुओं के उदाहरण होते हैं: नतीजतन, उनके पास कम आवेशित त्रिज्या अनुपात हैं और अधिक ध्रुवीकरण हैं।

इस इकाई में आप कठोर और मृदु अम्ल-क्षार का वर्गीकरण, अम्लीय-क्षारीय शक्ति और कठोरता और मृदुता, सिलिकॉन्स और फॉस्फेजीन्स के बारे में अध्ययन करेंगे।

टिप्पणी

1.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- कठोर और मृदु अम्ल के वर्गीकरण की अवधारणा को समझ पाएंगे;
- कठोर और मृदु क्षार के वर्गीकरण की अवधारणा को समझ पाएंगे;
- अम्लीय—क्षारीय की कठोरता और मृदुता की चर्चा कर पाएंगे;
- सिलिकॉन्स की संरचना, गुणों और अनुप्रयोगों को समझ पाएंगे;
- फॉस्फेजीन्स का संश्लेषण और गुणों को जान पाएंगे।

1.2 कठोर और मृदु अम्ल—क्षार का वर्गीकरण

अधिमान्य बंधों के आधार पर अरलैंड, चाट और डेविस (Arland, Chatt and Davies) (1958) ने धातु आयन (Metal Ion) को दो वर्गों में वर्गीकृत किया:

वर्ग (a): इस श्रेणी में शामिल अणुओं (Ions) में निम्नलिखित विशेषताएं हैं:

- छोटे आकार, उच्च ध्रुवीकरण सामर्थ्य (Strength) और उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में होते हैं।
- बाहरी इलेक्ट्रॉन या कक्षीय जल्द विकृत (Distorted) नहीं होते हैं।

इस वर्ग में क्षार धातुओं, क्षारीय मृदा धातुओं, उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में कम संक्रमण धातुओं जैसे कि Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , और Co^{3+} , और हाइड्रोजन H^+ के आयन शामिल हैं।

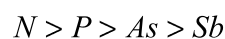
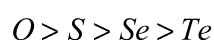
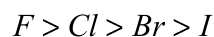
वर्ग (b): इन आयनों में निम्नलिखित विशेषताएं हैं:

- ये बड़े आकार के होते हैं।
- उनके बाहरी इलेक्ट्रॉन या कक्षीय आसानी से विकृत होते हैं।

इनमें अधिक संक्रमण धातुओं (Transition Metal) के आयन और निचले ऑक्सीकरण अवस्थाओं को जैसे Cu^+ , Hg^+ , Ag^2+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} आदि, शामिल होते हैं।

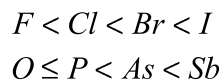
वर्ग (a) और (b) की धातुओं के प्रति व्यवहार के आधार पर, संलग्नीय (परमाणु या परमाणु समूह), लिगेंड को अरलैंड, चाट और डेविस द्वारा निम्नलिखित वर्ग में वर्गीकृत किया गया है:

वर्ग (a): इनमें संलग्नीय (परमाणु या परमाणु समूह) लिगेंड शामिल हैं जो अधिमानतः वर्ग (a) के धातु आयनों के साथ मिल जाते हैं। उदाहरण के लिए, संलग्नीय (परमाणु या परमाणु समूह) लिगेंड के NH_3 , R_3N , H_2O और F^- आयन हैं। वर्ग (a) के धातु आयन के साथ जटिल या संकुल संरचना की प्रवृत्ति के क्रम में होती है:



वर्ग (b): इनमें संलग्नीय (परमाणु या परमाणु समूह), लिगेंड का संयोजन मुख्यतः वर्ग (b) के धातु आयनों से होता है। उदाहरण के लिए, संलग्नीय (परमाणु या परमाणु

समूह), लिगेण्ड जैसे R_3P और R_2S है। वर्ग आयन (b) धातुओं के साथ संलग्नीय (परमाणु या परमाणु समूह), लिगेण्ड के जटिलता या संकुलता की प्रवृत्ति इस प्रकार है:



पियरसन का HSAB वर्गीकरण

1963 में पियरसन (Pearson) ने सुझाव दिया कि कठोर या प्रबल और मृदु या दुर्बल शब्द का उपयोग क्रमशः वर्ग (a) और वर्ग (b) के लिए किया जा सकता है। इस प्रकार उनके वर्गीकरण में, धातु आयनों को वर्ग (a) को कठोर अम्ल (Hard Acid) कहा जाता है और वर्ग (a) को कठोर क्षार (Hard Base) कहा जाता है। दूसरी ओर, वर्ग (b) के धातु आयनों को मृदु अम्ल (Soft Acid) कहा जाता है और वर्ग (b) के संलग्नीय लिगेण्ड को मृदु क्षार (Soft Base) कहा जाता है।

आर. जी. पियरसन ने 1963 में लुईस अम्ल और लुईस क्षारों (Lewis Acid and Lewis Base) को कठोर और मृदु अम्ल और क्षार के रूप में वर्गीकृत किया। एक तीसरी श्रेणी जिसकी विशेषताओं में कठोर और मृदु अम्ल/क्षार के बीच मध्यवर्ती को सीमान्त रेखा (Border Line) अम्ल और सीमान्त रेखा क्षार कहा जाता है।

HSAS सिद्धांत बताता है कि एक कठोर लुईस अम्ल एक कठोर लुईस क्षार के साथ अपेक्षाकृत अधिक संयोजन करता है और इसी तरह मृदु लुईस अम्ल एक मृदु लुईस क्षार के साथ संयोजन करता है, क्योंकि इस प्रकार का संयोजन अधिक स्थिर उत्पाद (Stable Product) देता है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि [कठोर अम्ल + कठोर क्षार] और [मृदु अम्ल + मृदु क्षार] संयोजन [कठोर अम्ल + मृदु क्षार] या [मृदु अम्ल + कठोर क्षार] संयोजनों की तुलना में अधिक स्थिर उत्पाद देता है। उनके उदाहरण के साथ कठोर और मृदु अम्ल और क्षारों की मुख्य विशेषताएं तालिका 1.1 में दी गई हैं।

तालिका 1.1 लुईस अम्ल और लुईस क्षार का कठोर, मृदु और सीमान्त रेखा अम्ल और क्षार में वर्गीकरण लुईस अम्ल (ग्राही)

कठोर अम्ल [अरलैंड (Ahrland) और चाट (1958) ने अव्यवस्थित रूप से कठोर अम्ल को वर्ग (a) धातु आयन या धातु ग्राही कहा है]	मृदु अम्ल [इन्हें धातु (आयन) धातु आयन या धातु ग्राही कहा गया है]	सीमान्त रेखा (मध्यवर्ती) अम्ल।
(i) उनके पास छोटे आकार के ग्राही धातु का परमाणु हैं। (ii) उनके पास उच्च धनात्मक आवेश (ऑक्सीकरण अवस्था) के साथ ग्राही हैं। (iii) इन अम्लों के ग्राही परमाणु के संयोजनक्षमता-इलेक्ट्रॉन को आसानी से धुवीकृत (या विकृत या हटाया नहीं जा सकता) (यानी, उनके पास कम धुवीकरण है), क्योंकि वे प्रबलता से आयोजित किए जाते हैं और यह इस कारण से पियरसन (1963) द्वारा लुईस अम्ल को कठोर अम्ल (या कठोर धातु आयन) कहा जाता है।	(i) उनके पास बड़े आकार के ग्राही परमाणु हैं। (ii) उनके पास कम या शून्य धनात्मक आवेश के साथ स्वीकर्ता परमाणु होता है। (iii) इन अम्लों के स्वीकर्ता परमाणु के संयोजनक्षमता-इलेक्ट्रॉनों को आसानी से धुवीकृत किया जा सकता है (अर्थात्, इनकी उच्च धुवीकरण क्षमता होती है), क्योंकि इन्हें दुर्बल रूप से धारण किया जाता है और इसी कारण से उन्हें पियरसन द्वारा लुईस अम्ल को मृदु अम्ल (या मृदु धातु आयन) कहा जाता है।	सीमान्त रेखा अम्ल की विशेषताएं कठोर अम्ल और मृदु अम्ल के बीच मध्यवर्ती हैं।
जैसे: H^+ , Li^+ , Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , N^{3+} , Cl^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} CH_3Sn^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Li^{4+} , Pu^{4+} , Ce^{3+} , Hf^{4+} , W^{4+} , Sn^{4+} , UO_2^{2+} , MoO_3^{3+} , $BeMe^{2+}$, BF_2 , $B(OR)_3$, $Al(CH_3)_3$, LiH_3 , RO_2 , SO_3 , फिनॉल। I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+} , RCO^+ , Fe^{6+} , CO_2 , NC^+ , HX (हाइड्रोजन-बंध अणुओं)	जैसे: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cs^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $Co(CN)_5^{2-}$, Pt^{4+} , Te^{4+} , Tl^{3+} , $TYi(CH_3)_3$, BH_3 , $GaCl_3$, $Ga(CH_3)_3$, I^+ , Br^+ , I_2 , Br_2 , ICN , ड्राईनाइट्रोबेंजिन, क्लोरानिल, क्वीनिस, टेट्रासायनोइथिलिन, O , Cl , Br , I , N , RO , RO_2 , M (धातु परमाणु), CH_2 , कार्बोनज़।	जैसे: Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , NO^+ , Ru^{2+} , Os^{2+} , R_3C^+ , C_6H^{5+} , GaH_3 .

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार

टिप्पणी

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

लुईस क्षार (दाता या संलग्नीय लिगेण्ड)		
कठोर क्षार (कठोर लिगेण्ड)	मृदु क्षार (मृदु लिगेण्ड)	सीमान्त रेखा (मध्यवर्ती) क्षार
<p>कठोर क्षार का दाता परमाणु में</p> <p>(i) उच्च विद्युतीय ऋणात्मकता होती है</p> <p>(ii) इसकी संयोजन क्षमता के कारण (वैलेंस)-इलेक्ट्रॉनों को प्रबलता से धारण करता है और इसलिए इसे आसानी से ध्रुवीकृत (हटाया या विकृत) नहीं किया जा सकता है, अर्थात्, कठोर क्षार के दाता परमाणु में कम ध्रुवीकरण होता है।</p> <p>(iii) ऑर्बिटल्स(कक्षीय) भरे हैं</p> <p>जैसे: $H_2O, OH^-, ROH, R_2O, RO^-$, $CH_3NCOO^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, RCO_2^-, CO_3^{2-}$, $ClO_4^-, NO_3^-, O^{2-}, C_2O_4^{2-}$, (O-परमाणु के माध्यम से उप सहसंयोजक) NH_3, NR_3, NHR_2, NH_2R, N_2H_4, NCS^-, (N-परमाणु के माध्यम से उप सहसंयोजक), F^-, Cl^-.</p>	<p>मृदु क्षार का दाता परमाणु में</p> <p>(i) कम विद्युतीय ऋणात्मकता पाई जाती है।</p> <p>(ii) इसकी वैलेंस(संयोजन क्षमता)-इलेक्ट्रॉनों को दुर्बल रूप से धारण करता है और इसलिए इसे आसानी से ध्रुवीकृत किया जा सकता है, अर्थात्, मृदु क्षार का दाता परमाणु उच्च ध्रुवीकरण है।</p> <p>(iii) आंशिक रूप से भरी हुई कक्षाएँ होती हैं। जैसे: R_2s, RSH, RS^-, SCN^-, (S-परमाणु के माध्यम से उप सहसंयोजक)। $S^{2-}, R_3P, R_3As, I^-, CN^-$, $H^-, R^-, S_2O_3^{2-}, (RO_3P, RNC < CO, C_2H_4, C_6H_6, CH_3)$.</p>	<p>इन क्षारों में मध्यवर्ती गुण होते हैं।</p> <p>जैसे: $C_6H_5NH_2$, $C_3H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-$, SO_3^{2-}, N_2.</p>

HSAB सिद्धांत के अनुप्रयोग

मृदु और कठोर अम्ल-क्षार के सिद्धांत के रूप में रासायनिक अभिक्रिया के विभिन्न डोमेन में अनुप्रयोग किया जाता है सामान्य उदाहरण नीचे चर्चा की गई है:

समान लिगेण्ड वाले जटिल या संकुल यौगिकों की स्थिरता: इसे निम्नलिखित उदाहरणों पर विचार करके समझा जा सकता है:

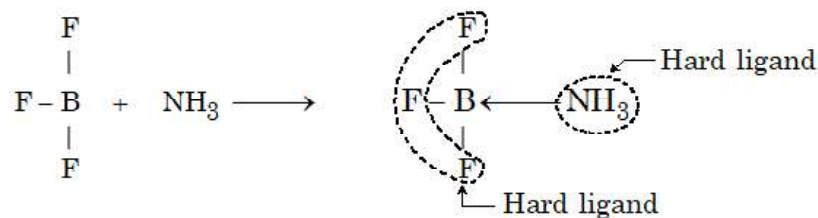
- AgI_2^- स्थिर है जबकि AgF_2^- मौजूद नहीं है। हम जानते हैं कि Ag^+ एक मृदु अम्ल है, F^- आयन एक कठोर क्षार है और I^- आयन एक मृदु क्षार है। इस प्रकार, चूंकि AgI_2^- एक मृदु अम्ल (Ag^+) और मृदु क्षार (I^-) के संयोजन से प्राप्त होता है और AgF_2^- अंतःक्रिया द्वारा परिणाम एक मृदु अम्ल (Ag^+) और एक कठोर क्षार (F^-), AgF_2^- , आयन के संयोजन से होता है। लेकिन AgF_2^- मौजूद नहीं है।
- CoF_6^{3-} (कठोर अम्ल + कठोर क्षार) CoI_6^{3-} (कठोर अम्ल + मृदु क्षार) की तुलना में अधिक स्थिर है।

विभिन्न लिगेण्डों में होने वाले जटिलता या संकुलों की स्थिरता: लिगेण्ड एक संकुल या जटिल यौगिकों में होता है जिसमें अलग-अलग लिगेण्ड होते हैं, अगर सभी लिगेण्ड एक ही प्रकृति के होते हैं, अर्थात् यदि सभी लिगेण्ड मृदु लिगेण्ड या कठोर लिगेण्ड हैं, तो जटिल यौगिक स्थिर होगा। दूसरी ओर, अगर लिगेण्ड भिन्न-भिन्न प्रकृति के होते हैं, तो जटिल संकुल यौगिक अस्थिर होगा। इस अवधारणा को निम्नलिखित उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया जा सकता है:

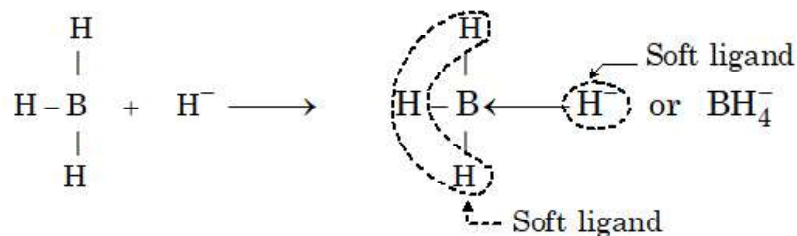
- चूंकि $[CO(NH_3)F]^2(I)$ दोनों लिगेण्ड है अर्थात् NH_3 अणु और F^- आयन कठोर लिगेण्ड हैं और $[Co(NH_3)_5I]^{2+}(II)NH_3$ एक कठोर लिगेण्ड है और I^- आयन एक अस्थिर लिगेण्ड (Ost Ligands) है, (I) एक स्थिर जटिल या संकुल आयन है जबकि (II) अस्थिर है।

- $[Co(CN)_5I]^{3-}$ (I) $[Co(CN)_5F]^{3-}$ (II) की तुलना में अधिक स्थिर है, क्योंकि (I) में दोनों लिगेण्ड मृदु लिगेण्ड (Soft Ligands) हैं जबकि (II) CN^- आयन हैं मृदु लिगेण्ड और F^- आयन एक कठोर लिगेण्ड है।

सहजीविता (Symbiosis): मृदु लिगेण्ड एक ऐसे केंद्र के साथ जुड़ना पसंद करते हैं जो पहले से ही मृदु लिगेण्ड के साथ जुड़ा हुआ है। इसी तरह कठोर लिगेण्ड एक केंद्र के साथ जुड़ना पसंद करते हैं जो पहले से ही कठोर लिगेण्ड के साथ जुड़ा हुआ है। लिगेण्ड की इस प्रवृत्ति को सहजीविता (Symbiosis) कहा जाता है और इसे $(F_3B \leftarrow NH_3)$ अभिवर्तन और BH_4^- आयन के गठन पर विचार करके समझाया जा सकता है। NH_3 की तरह कठोर लिगेण्ड BF_3 अणु के B-परमाणु के साथ मिलकर $(F_3B \leftarrow NH_3)$ जोड़ देता है, चूंकि F^- आयन जो पहले से ही BF_3 अणु में 8 B-परमाणु के साथ जुड़े हुए हैं, वे भी महत्वपूर्ण लिगेण्ड हैं। इस प्रकार BH_3 (जिसमें H परमाणु मृदु लिगेण्ड हैं) और H^- आयन (मृदु लिगेण्ड) के लिगेण्ड से BH_4^- आयन का निर्माण भी (चित्र 1.1 देखें) समझाया जा सकता है।



इसी तरह BH_4^- आयन का निर्माण BH_3 के संयोजन द्वारा होता है (जिसमें H परमाणु मृदु लिगेण्ड हैं) H^- आयन (मृदु लिगेण्ड) के बारे में भी बताया जा सकता है।



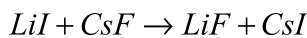
चित्र 1.1 सहजीविता

यौगिकों की स्थिरता: अम्लीय जलीय घोल (Acidic Aqueous Solution) में HgS और $Hg(OH)_2$ की सापेक्ष स्थिरता पर विचार करेंगे। HgS (मृदु अम्ल + मृदु क्षार) $Hg(OH)_2$ (मृदु अम्ल + कठोर क्षार) की तुलना में अधिक स्थिर है। $Hg(OH)_2$ की तुलना में HgS की अधिक स्थिरता बताती है कि अम्लीय जलीय घोल में $Hg(OH)_2$ आसानी से निरर्थक क्यों होता है लेकिन HgS नहीं होता है।

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार

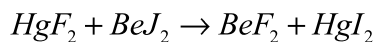
(कठोर अम्ल + कठोर क्षार) और (मृदु अम्ल + मृदु क्षार) संयोजन के सिद्धांत का उपयोग कई अभिक्रियाओं के कार्यप्रणाली की भविष्यवाणी में किया जाता है। उदाहरण के लिए,

टिप्पणी



(कठोर अम्ल + मृदु क्षार)(मृदु अम्ल + कठोर क्षार)

(कठोर अम्ल + कठोर क्षार)(मृदु अम्ल + मृदु क्षार)

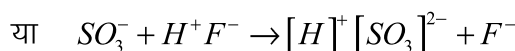
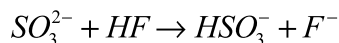


(मृदु अम्ल + कठोर क्षार)(कठोर अम्ल + मृदु क्षार)

(कठोर अम्ल + कठोर क्षार)(मृदु अम्ल + मृदु क्षार)

HSAB सिद्धांत की सीमाएं

यद्यपि (कठोर + कठोर) और (मृदु + मृदु) संयोजन एक उपयोगी सिद्धांत है, फिर भी इस सिद्धांत की सहायता से कई अभिक्रियाओं को समझाया नहीं जा सकता है। उदाहरण के लिए अभिक्रिया में:



मृदु क्षार (कठोर अम्ल+कठोर क्षार) (कठोर अम्ल+मृदु क्षार)

जो वास्तविक कठोर अम्ल (H^+) की ओर बढ़ता है, वह मृदु या सीमान्त रेखा क्षार SO_3^{2-} के साथ मिलकर $[H^+][SO_3^{2-}]$ या HSO_3^- आयन बनाता है जो एक स्थिर आयन है। (कठोर अम्ल + मृदु क्षार) संयोजन HSAB सिद्धांत के विरुद्ध है।

अपनी प्रगति जांचिए

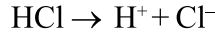
1. अरलैंड, चाट और डेविस ने धातु आयन को किन वर्गों में वर्गीकृत किया?
2. सीमान्त रेखा अम्ल वा सीमान्त रेखा क्षार की व्याख्या कीजिए।
3. HSAB सिद्धान्त में समान लिगेण्ड वाले जाटिल या संकुल यौगिकों की स्थिरता की व्याख्या कीजिए।
4. जाटिल या संकुल यौगिक किस-किस स्थिति में स्थिर का अस्थिर होते हैं?
5. सहजीविता को परिभाषित कीजिए।

1.3 अम्लीय-क्षारीय सामर्थ्य, कठोरता और मृदुता

वैसे तो अम्ल और क्षार को लेकर बहुत सी अभिधारणाएं थी परन्तु मूल रूप से सन् 1884 में स्वीडिश केमिस्ट आरहीनियस (Arrhenius) ने इसे प्रतिपादित किया जिसे हम आरहीनियस सिद्धान्त (Arrhenius Principle) के रूप में जानते हैं। जब यौगिक को पानी में मिश्रित किया जाता है तो प्राप्त उत्पाद के आधार पर हम इसे अम्ल एवं क्षार के रूप में वर्गीकृत करते हैं। आरहीनियस के अनुसार अम्ल एक ऐसा यौगिक है जो जल

में घुलकर (H⁺) आयन देता है। इस सिद्धांत के अनुसार जब अम्ल को जल में घोला जाता है, तो वह (H⁺) तथा (H⁻) में टूट जाता है।

ब्रान्स्टेड-लॉरी अभिधारणा (Bronsted-Lowry Concept), 1923 में एन. ब्रान्स्टेड (N. Bronsted) और जे.एम.एल.लॉरी (J.M.L Lowry) ने स्वतंत्र रूप से अम्ल एवं क्षार की एक व्यापक अभिधारणा का प्रस्ताव दिया। इसके अनुसार, अम्ल एक अणु या आयन है जो एक प्रोटॉन त्यागता है और जब एक अणु या आयन स्वीकारता है।



आरहीनियस के अनुसार अम्ल और क्षार आमतौर पर पानी और लवण बनाने के लिए अभिक्रिया करता है।

हाइड्रोजन और हाइड्रॉक्सिल आयन पानी के अणु के साथ जुड़े होते हैं, प्रतीक के लिए हम पारंपरिक रूप से उन्हें H⁺ और OH⁻ के रूप में लिखेंगे।

HCl एक अम्ल है और NaOH एक क्षार है।



अम्ल एवं क्षार अभिक्रियाएं

आरहीनियस अम्ल + आरहीनियस क्षार = पानी + लवण

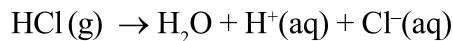
आरहीनियस अम्ल सिद्धांत (Arrhenius Acid Theory)

अम्ल ऐसे पदार्थ होते हैं जो पानी में विद्युत आवेशित परमाणुओं या अणुओं को उत्पन्न करते हैं, जिन्हें आयन कहा जाता है, जिनमें से एक हाइड्रोजन आयन (H⁺) है, और जो जल में आयनित हो कर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH⁻) को उत्पन्न करता है।

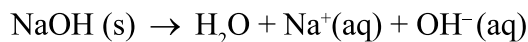
अब यह ज्ञात है कि अम्ल पानी में घुलनशील यौगिक है जो H₃O⁺ उत्पन्न करता है (क्योंकि H⁺ आयन स्वतंत्र न रहकर जल के अणु से जुड़ जाता है) जिसे आमतौर पर H⁺ आयन ही माना जाता है।

एक दुर्बल या मृदु अम्ल पानी में घुलनशील यौगिक है जो केवल आंशिक रूप से अलग हो जाता है, और कुछ H₃O⁺ आयनों का उत्पादन करता है।

आरहीनियस अम्ल सिद्धांत का एक उदाहरण,



आरहीनियस क्षार का एक उदाहरण,



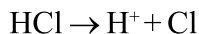
ब्रान्स्टेड और लॉरी सिद्धांत के अनुसार अम्ल वह पदार्थ है जो किसी दूसरे पदार्थ को प्रोटॉन प्रदान करने की क्षमता रखता है।

आरहीनियस के अनुसार अम्ल एक ऐसा यौगिक है जो जल में घुलकर (H⁺) आयन देता है।

आरहीनियस के सिद्धांत के अनुसार जब अम्ल को जल में घोला जाता है, तो वह (H⁺) तथा (OH⁻) में टूट जाता है।

टिप्पणी

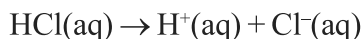
टिप्पणी



आरहीनियस (1884) ने अपनी अभिधारणा के बारे में अम्ल एवं क्षार का प्रस्ताव रखा। इसके अनुसार अम्ल एक पदार्थ है जो पानी में H आयन उत्पन्न करता है और क्षार एक पदार्थ है जो पानी में OH आयन उत्पन्न करता है।

अम्ल जल में विघटित होकर H⁺ तथा उत्पन्न करते हैं। क्योंकि H⁺ स्वतंत्र रूप में नहीं रह पाता और जल के अणु H₂O के साथ मिलकर H₃O⁺, हाइड्रोनियम आयन बनाता है, जिसे सामान्यतः H⁺ भी कहते हैं।

उदाहरण : HCl एक आरहीनियस अम्ल है और NaOH एक आरहीनियस क्षार है।



आरहीनियस अभिधारणा की सीमाएं

(a) सामान्य अवस्था में अम्ल एवं क्षार H⁺ या OH⁻ जल में उत्पादित नहीं करते हैं पर जैसे ही जल के अणुओं के संपर्क में आते हैं तो यौगिक आयन का निर्माण करते हैं इस तरह H⁺ आयन H₃O हाइड्रोनियम आयन (Hydronium Ion) कहलाता है इस तरह OH⁻ आयन H₂O का यौगिक है।

(b) जल की सीमाएं— अम्ल एवं क्षार के यौगिक H⁺ या OH⁻ को जल में उत्पादित करते हैं।

ऐसा आरहीनियम ने परिभाषित किया है।

(c) कुछ क्षार में OH⁻ नहीं होते हैं।

अमोनिया और कैल्शियम ऑक्साइड में OH⁻ आयन नहीं होता है।

आरहीनियस ने अम्ल क्षार के संदर्भ में कुछ उपयोगी अभिधारणाए रखी हैं जो रासायनिक अभिक्रिया में उपयोग होते हैं।

अम्ल

वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह हाइड्रोजन आयन (H⁺) मुक्त करता है, अम्ल कहलाता है।

अम्ल वह रासायनिक यौगिक है जो पदार्थ के खट्टेपन का कारण होता है और यह नीले लिटमस को लाल कर देता है। अम्ल एक रासायनिक यौगिक है जो जल में घुलकर हाइड्रोजन आयन (H⁺) देता है इसका (pH) 7 प्रतिशत से कम होता है।

अम्ल गिरने पर शरीर जल जाता है : सभी अम्लों से शरीर नहीं जलता। अम्ल दो प्रकार के होते हैं— कार्बनिक एवं अकार्बनिक, कार्बनिक अम्लों में कार्बन होता है जबकि अकार्बनिक अम्लों में कार्बन नहीं होता है। नमक, गंधक एवं शोरे के अम्ल तेज अकार्बनिक अम्ल होते हैं जबकि फार्मिक अम्ल एवं एसिटिक अम्ल कार्बनिक अम्ल हैं। कार्बनिक अम्लों का त्वचा पर अधिक प्रभाव नहीं होता है किन्तु अकार्बनिक अम्ल त्वचा को बुरी तरह जला डालता है।

अकार्बनिक अम्लों में पानी अवशोषित करने का गुण होता है। जब ये शरीर पर गिरते हैं तो शरीर से पानी का अवशोषण करते हैं। इस क्रिया में काफी उष्मा उत्पन्न होती

है। यह कोशिकाओं का जल अवशोषित कर लेता है और काफी मात्रा में उष्मा उत्पन्न करता है जिससे कोशिकाएँ नष्ट हो जाती हैं और काफी गहरा घाव हो जाता है।

भोजन का खट्टा और कड़वा होना अम्ल एवं क्षारक के कारण ही होता है।

अब यहां पर हम अम्ल एवं क्षारक के अर्थ को अलग-अलग और गहराई से समझने की कोशिश करेंगे-

जैसे- NaCl , H_2SO_4 , H_2CO_3 , इत्यादि

दूसरे अर्थों में वह रासायनिक पदार्थ जिन्हें उनके खट्टे स्वाद के कारण पहचाना जा सकता है उसे अम्ल कहते हैं।

तालिका 1.2 कुछ प्राकृतिक अम्ल

प्राकृतिक स्रोत	अम्ल	प्राकृतिक स्रोत	अम्ल
सिरका	एसीटिक अम्ल	खट्टादूध (दही)	लैक्टिक अम्ल
संतरा	सिट्रिक अम्ल	नींबू	सिट्रिक अम्ल
ईमली	टार्टरिक अम्ल	चींटी का डंक	मेथेनॉइक अम्ल

अम्ल के गुण

- 1 अम्ल का स्वाद खट्टा होता है।
- 2 यह नीले लिटमस पेपर को लाल कर देता है।
- 3 अम्ल क्षारक से अभिक्रिया कर लवण बनाता है।
- 4 यह जिंक, मैग्नीशियम या एल्युमीनियम के साथ क्रिया करके हाइड्रोजन गैस तथा लवण बनाता है।
- 5 यह उन यौगिकों के साथ अभिक्रिया करता है जिसमें $(\text{CO}_3)^{2-}$ आयन होता है, और कार्बनडाईऑक्साइड और पानी बनाता है।
- 6 इसका pH मान 7 से कम होता है।

अम्ल की प्रकृति

1. प्रबल या कठोर अम्ल (Strong Acids)
2. दुर्बल या मृदु अम्ल (Weak Acid)

प्रबल या कठोर अम्ल (Strong Acids): वे अम्ल जो जल में पूरी तरह अपघटित होकर H^+ आयन मुक्त करते हैं, प्रबल या कठोर अम्ल कहलाते हैं। प्रबल या कठोर अम्लों की संख्या मात्रा 6 है-

- (1) HCl (Hydrochloric Acid)
- (2) HNO_3 (Nitric Acid)
- (3) HBr (Hydrobromic Acid)
- (4) H_2SO_4 (Sulphuric Acid)

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार

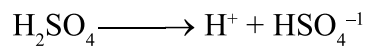
टिप्पणी

(5) HClO₄ (Perchloric Acid)

(6) HI (Hydroiodic Acid)

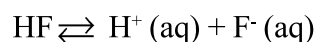
उदाहरण—

टिप्पणी



दुर्बल या मृदु अम्ल (Weak Acid) : वे अम्ल जो जल में आंशिक रूप से अपघटित होकर H⁺ आयन मुक्त करते हैं, दुर्बल या मृदु अम्ल कहलाते हैं। ऊपर उल्लिखित छह प्रबल या कठोर अम्लों को छोड़कर अन्य सभी अम्ल दुर्बल या मृदु अम्ल होते हैं।

उदाहरण—



अम्ल के प्रकार

1 **खनिज अम्ल—** जिन्हें खनिजों से तैयार किया जाता है खनिज अम्ल या कार्बनिक अम्ल (Organic Acid) कहते हैं।

उदाहरण— हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल, इत्यादि।

2 **फॉर्मिक अम्ल** —फलो के रसों को सुरक्षित रखने के लिए फॉर्मिक अम्ल का प्रयोग किया जाता है।

नोट— चींटियों व मक्खियों में फॉर्मिक अम्ल पाया जाता है।

बेन्जोइक अम्ल — खाद्य पदार्थों के संरक्षण के लिए बेन्जोइक अम्ल तैयार किया जाता है।

4 **सांद्र अम्ल** — जिसमें अम्ल अधिक मात्रा में और जल अल्प मात्रा में होता है।

5 **तनु अम्ल**— जिसमें अम्ल अल्प मात्रा में होता है जल अधिक मात्रा में होता है।

अम्ल के प्रयोग

1 ऑक्जैलिक अम्ल का प्रयोग कपड़े से जंग के धब्बे हटाने में तथा फोटोग्राफी में किया जाता है।

2 सोना और चाँदी के शुद्धिकरण में नाइट्रिक अम्ल का उपयोग किया जाता है।

3 H₂SO₄ और HNO₃ का उपयोग लोहे को साफ करने में किया जाता है।

4 खाना पचाने में HCl अम्ल उपयोग किया जाता है।

क्षारक

वह पदार्थ जिसमें हाइड्रोक्सिल समूह उपस्थित हो तथा जो जल में घोले जाने पर हाइड्रोक्सिल आयन OH⁻ देता है, **क्षारक** कहलाता है।

उदाहरण— NaOH, KOH, इत्यादि।

वे क्षारक जो जल में विलेय हैं तथा जिनके अणुओं में हाइड्रोक्साइड आयन होते हैं वे **क्षार** कहलाते हैं। क्षार जल में घुलकर OH⁻ आयन देता है।



क्षार का स्वाद कड़वा होता है तथा क्षार को छूने से यह साबून के जैसा महसूस होता है।

यह लाल लिटमस को नीला कर देता है।

उदाहरण— NaOH, KOH, NH₄OH

क्षार की प्रकृति

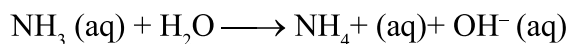
1. प्रबल या कठोर क्षार (Strong Base)
2. दुर्बल या मृदु क्षार (Weak Base)

प्रबल या कठोर क्षार (Strong Base) : वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह पूर्णतः अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH⁻) मुक्त करता है, प्रबल या कठोर क्षार कहलाता है। आवर्त सारणी में पहले दो वर्गों के तत्वों के हाइड्रॉक्साइड प्रबल या कठोर क्षार होते हैं। उदाहरण—



दुर्बल या मृदु क्षार (Weak Base) : वह पदार्थ जो अपघटित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH⁻) मुक्त नहीं करता है, बल्कि इसमें मिले जल से (OH⁻) आयन मुक्त होता है दुर्बल या मृदु क्षार कहलाता है। अधिकांश दुर्बल या मृदु क्षार दुर्बल अम्लों के ऋनायन होते हैं।

उदाहरण—



क्षार के प्रकार

1. पानी में घुलनशील क्षार — क्षार जो पानी में घुल जाता है। क्षार विलयन (Alkali Solution) कहा जाता है, क्षारीय पदार्थ (Alkaline Substance) का सबसे उत्तम उदाहरण नमक है।

जैसे — सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा कैल्शियम हाइड्रॉक्साइड

क्षार के गुण

- 1 क्षार का स्वाद तीखा होता है।
- 2 क्षार का जलीय घोल छूने से यह साबुन की तरह होता है।
- 3 क्षार की अम्ल से अभिक्रिया के क्रम में उदासीन बना देता है।
- 4 क्षार अम्ल के साथ अभिक्रिया कर लवण और पानी बनाता है।
- 5 यह लाल लिटमस को नीला कर देता है।

क्षार को दो भागों में विभाजित कर सकते हैं

1. **जल में विलेय क्षार** — यह लाल लिटमस को नीला कर देता है। इसका स्वाद कड़वा होता है।

उदाहरण— पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH)

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार

टिप्पणी

टिप्पणी

2. **जल में अविलेय क्षार**— ये अम्ल के साथ अभिक्रिया कर जल तथा लवण बनाते हैं परंतु क्षार के गुण को प्रदर्शित नहीं करते हैं।

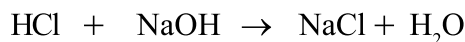
उदाहरण— ZnO, Cu (OH)₂, FeO, Fe₂O₃, इत्यादि।

क्षारो का प्रयोग

1. कैल्शियम हाइड्रोक्साइड Ca(OH)₂, का इस्तेमाल घरों में चूना एवं प्लास्टर बनाने में मिट्टी की अम्लीयता दूर करने में होता है।
2. ब्लिचिंग पाउडर बनाने में, जल को मृदु बनाने में, तथा जलने पर मरहम पट्टी करने में किया जाता है। कार्बिक सोडा (NaOH) बनाने में, पेट्रोलियम साफ करने, कपड़ा एवं कागज बनाने आदि में किया जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल (H₂SO₄) को मुख्यतः उर्वरकों, जैसे, अमोनियम सल्फेट, इत्यादि बनाने में किया जाता है।
3. जब अम्ल और क्षार परस्पर अभिक्रिया करके एक दूसरे के प्रभाव को निष्क्रिय कर लवण तथा जल का निर्माण करते हैं तो इस प्रकार की अभिक्रिया को उदासीनीकरण अभिक्रिया (Neutralization Reaction) कहा जाता है।

अम्ल एवं क्षार की परस्पर अभिक्रिया

अम्ल + क्षार → लवण + जल



अम्ल तथा क्षार के अर्थ को आप समझ गए होंगे तो आप ने देखा होगा की इन दोनों में एक शब्द समान है वह शब्द **लिटमस (Litmus)** है।

लिटमस क्या है?

लिटमस एक प्राकृतिक सूचक (Natural Indicator) है जो अम्ल और क्षार की उपस्थिति की जाँच करने के लिए किया जाता है जब अम्ल और क्षार नहीं होते हैं तो लिटमस बैंगनी रंग का होता है।

विलयन में बैंगनी रंग लिचैन पौधे से निकाला जाता है इसलिए इसे लिटमस सूचक भी कहते हैं।

अगर लिटमस लाल होगा तो इसका मतलब है की उसमें अम्ल है।

और अगर लिटमस नीला है तो उसमें क्षार है।

तालिका 1.3

सूचक	रंग में परिवर्तन (अम्ल के साथ)	रंग में परिवर्तन (क्षार के साथ)
1 लिटमस	लाल	नीला
2 लाल पत्तागोभी का रस	लाल	हरा
3 हल्दी	कोई नहीं	लाल
4 मिथाइल ऑरेंज	लाल	गुलाबी
5 प्याज का रस	तीखा गंध	पीला कोई गंध नहीं
6 लौंग का तेल	समान गंध रहती है	कोई गंध नहीं

उदाहरण – एक प्याज को साफ कपड़े में बाँध दीजिए तथा पुरी रात फ्रिज में रहने दीजिए अब कपड़े के गंध में कोई प्रभाव नहीं पड़ता है तो इसका मतलब है कि प्याज में अम्ल है तथा अगर गंध की मात्रा बढ़ जाती है तो इसका मतलब है की प्याज में क्षार है।

अम्ल तथा क्षार में समानता

अम्ल तथा क्षार में जलीय विलायक विद्युत का चालन करते है क्योंकि दोनो ही जलीय विलयन में अपघटित हो जाते है और आयन मुक्त करते है ये मुक्त आयन विद्युत चालन करते है।

अम्ल तथा क्षार धातु के साथ अभिक्रिया

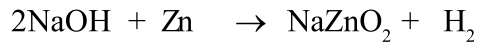
अम्ल के साथ

अम्ल + धातु → लवण + हाइड्रोजन (H₂)



क्षार के साथ

क्षार + धातु → लवण + हाइड्रोजन (H₂)



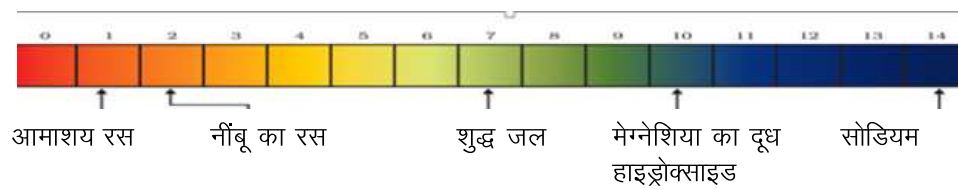
अम्ल तथा क्षार को मापने (0-14) की प्रक्रिया pH स्केल पर

अम्ल तथा क्षार को pH स्केल पर मापा जाता है, किसी विलयन की अम्लीयता या क्षारीयता को व्यक्त करने के लिए pH माप दंड या pH स्केल का उपयोग किया जाता है।

किसी विलयन का pH मान -7 से कम होगा तो विलयन अम्लीय होता है तथा pH का मान +7 से अधिक होने पर क्षारीय होगा।

इसे हम निम्न उदाहरण से समझ सकते है—

अम्ल और क्षारक की प्रबलता को हम pH स्केल के द्वारा ज्ञात करेंगे—



कुछ पदार्थ एवं उनके pH मान –

शुद्ध जल pH मान 6.7

दूध pH मान 6.7 से 6.9

रक्त (मनुष्य का) pH मान 7.35 से 7.45

मनुष्य की लार pH मान 6.5 से 7.5

जब वर्षा जल का pH मान 5.6 से कम हो जाता है तो वह वर्षा अम्लीय वर्षा कहलाती है।

टिप्पणी

टिप्पणी

1.4 सिलिकॉन्स

सिलिकॉन्स (Silicones); प्रतीक : Si) एक रासायनिक तत्व (chemical Element) है। यह पृथ्वी पर ऑक्सीजन के बाद सबसे अधिक पाया जाने वाला तत्व है। सिलिकॉन्स के यौगिक इलेक्ट्रॉनिक अवयव, साबुन, शीशे एवं कंप्यूटर चिप्स में इस्तेमाल किए जाते हैं। सिलिकॉन्स की खोज 1824 में स्वीडन के रसायनशास्त्री जॉस जकब बज्रेलियस ने की थी। आवर्त सारिणी में इसे 14वें स्थान पर रखा गया है। सिलिकॉन ओर पॉलीसिलॉक्सेन (Silicon and Polysiloxane) बहुलक (Polymers) संरचना वाले यौगिक है तथा सिलॉक्सेन सामान्यतः $-R_2Si-O-SiR_2-$, रासायनिक सूत्र प्रदर्शित करते हैं। (जहां R = कार्बनिक समूह है।) ये मुख्यतः रंगहीन, तेल और रबर प्रकार जैसे पदार्थ होते हैं। सिलिकॉन का उपयोग मुख्य रूप से सील के रूप में, आसंघक में, चिकनाई में, दवाईयों में, खाना पकाने योग्य बर्तन में, उष्मीय तथा विद्युतीय विसंवाहन में किया जाता है। तेल, सिलिकॉन ग्रीस, सिलिकॉन रबर, सिलिकॉन रेजिन और सिलिकॉन काक सिलिकॉन के सामान्य रूप है।

स्पष्ट है कि इसे बहुलक सिलिकॉन तथा पॉलीसिलॉक्सेन कहा जाता है। सिलिकॉन अकार्बनिक सिलिकॉन-ऑक्सीजन से मिलकर आधार शृंखला (Backbone Chain) $(\dots-Si-O-Si-O-Si-O\dots)$ जिसमें प्रत्येक सिलिकॉन केन्द्र दो कार्बनिक समूह के साथ जुड़ा होता है। इस कार्बनिक समूह सामान्य रूप से मिथाइल समूह होता है।

उपयोग

सिलिकॉन्स यौगिकों, जैसे सिलिकॉन्स कारबाइड (Silicon Carbide) को उनकी अनोखी विशेषताओं के लिए इस्तेमाल किया जाता है। कठोरता में यह तत्व हीरे की बराबरी करता है। जब सिलिकॉन्स को अन्य तत्वों के साथ मिलाया जाता है तो उस यौगिक को सिलिकेट (Silicate) कहते हैं। सिलिकेट्स को अनेक औद्योगिक कार्यों के लिए इस्तेमाल में लाया जाता है। इनकी अन्य रासायनिक यौगिकों के साथ क्रिया कराई जाती है ताकि यह अपने सिलिकॉन्स तत्व अलग करें या अन्य तत्वों के साथ विभिन्न कार्यों के लिए क्रिया कर सकें। बेकरी के नॉन-स्टिक उपकरण, बिजली उत्पादों के शील्ड सिलिकॉन्स से बनते हैं।

सिलिकॉन्स का इलेक्ट्रॉनिक्स क्षेत्र में अधिकाधिक प्रयोग होने के कारण अमेरिका के कंप्यूटर वर्ग के केंद्र को सिलिकॉन्स वैली का नाम दिया गया है।

निर्माण का विधियाँ— सिलिकॉन्स बनाने की क्रिया दो पदों में होती हैं—

I. कार्बनिक हैलोसिलेनो का संश्लेषण (Synthesis of Organic Helosilanos)— इसकी निम्न विधियाँ हैं—

- (1) **प्रत्यक्ष सिलिकॉन्स प्रक्रम**— इस विधि में सिलिकॉन्स चूर्ण के साथ। लगभग 10% कॉपर चूर्ण मिलाकर उसके ऊपर 300°C ताप पर मिथाइल क्लोराइड की वाष्प प्रवाहित की जाती है जिससे हैलोसिलेन प्राप्त होते हैं जिनको प्रभाजी आसवन (Fractional Distillation) द्वारा पृथक् कर लिया जाता है।



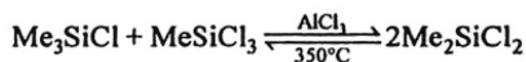
(2) **ऐरोमैटिक सिलीकरण**— इसमें बेंजीन या ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की 230–300°C पर सिलिकॉन यौगिक के साथ क्रिया कराई जाती है जिसमें Si-H बंध होता है। अभिक्रिया में BF₃, BCl₃, या AlCl₃ जैसा लुईस अम्ल उत्प्रेक का कार्य करता है। जैसे— C₆H₆ + HSiCl₃ → C₆H₅SiCl₃ + [(C₆H₅)₂SiCl₂, C₆H₅SiHCl₂ आदि।

(3) **ओलिनो का हाइड्रोसिलिएशन**— SiH बंध युक्त सिलेन यौगिक असंतृप्त ऐल्केन या एल्काइनों के साथ क्रिया करके कार्बनिक सिलेनो का निर्माण करते हैं। जैसे— Cl₃SiH + CH₂=CHR → Cl₃SiH₂C-CH₂R

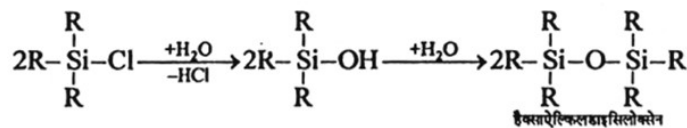
(4) **ग्रिगनार्ड अभिकर्मक (Grignard Reagent) से**— SiCl₄ की ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करके हैलोसिलेन प्राप्त होते हैं।



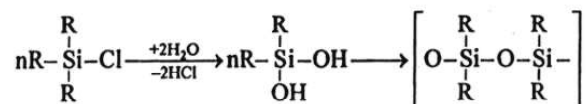
(5) **पुनर्वितरण विधि**— इस विधि से कार्बनिक सिलेन बनता है, जिनमें प्रमुख यौगिक को प्रभाजी आसवन द्वारा अलग कर लिया जाता है।



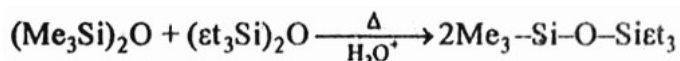
II. **कार्बनिक हिलोसिलेनो का जल अपघटन**— R₃SiCl प्रकार के यौगिक जल अपघटित होकर (R₃SiCl)₂O प्रकार के द्विलक बनाते हैं।



R₂SiCl₂ प्रकार के यौगिकों में चूँकि दो हैलोजन परमाणु हैं अतः जल अपघटित होने से जो डाइहाइड्रॉक्साइड बनेंगे व दोनों ओर संयुक्त होकर चक्रीय या रेखीय बहुलक बनायेंगे।



Si-O-Si बंध काफी मजबूत होते हैं लेकिन यदि पॉलीसिलॉक्सनों को प्रबल अम्ल या क्षार के साथ गर्म करते हैं तो ये बंध टूट जाते हैं। जिससे सममित सिलोक्सेनो से असममित सिलोक्सेनों को बनाया जाता है।



सिलिकॉन्स के उपयोग— सिलिकॉन्स द्रव, तैलीय, ग्रीस, रबड़ अथवा रेजीन हो सकते हैं। इनका उपयोग विशिष्ट रूप से कम्प्यूटर सिलिकॉन चिप्स तथा सोलर सैल बनाने में होता है। इनके प्रमुख उपयोग निम्न हैं—

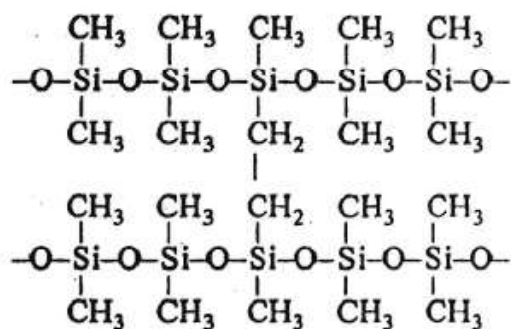
(1) 20 से 500 इकाइयों तक के सीधी शृंखलायुक्त बहुलक सिलिकॉन्स द्रव होते हैं। विभिन्न उपयोगों में आने वाले सिलिकॉनों का 63% भाग सिलिकॉन्स द्रव होता है। अधिक इकाई वाले सिलिकॉनों के क्वथनांक तथा श्यानता के मान उच्च होते हैं। इकाइयों की संख्या बढ़ने के साथ ये जल जैसे—हल्के द्रव तेल अथवा ग्रीस बनाते हैं। सिलिकॉन्स द्रवों का उपयोग जल प्रतिकर्षी के रूप में किया जाता

टिप्पणी

टिप्पणी

है, इसलिए पुलों, दीवारों, काँच के बर्तनों, सिलिकॉन रेशों, कार पॉलिश आदि में इनका उपयोग जल से इनकी रक्षा करने के लिए किया जाता है। सिलिकॉन्स द्रव अविपाक्त तथा कम पृष्ठ तनाव वाले होते हैं अतः ये झागरोधी पदार्थों के रूप में प्रयुक्त होते हैं। सिलिकॉन्स का उपयोग मानव स्वास्थ्य के लिए अति उत्तम है। यह नाखून, बाल (केश), अस्थियों (Bone) और त्वचा ऊतकों (Skin Tissues) के लिए बहुत उपयोगी है। सिलिकॉन्स के सेवन से अस्थि कोशिकायें बहुत स्वस्थ रहती हैं। सिलिकॉन्स का उपयोग वाटरप्रूफिंग प्रबंधन, यांत्रिक सील, उच्चतापीय ग्रीज, वैक्स, संपर्क लेंस (Contact Lenses) और सिल्ली पुट्टी बनाने में किया जाता है।

- (2) सिलिकॉन्स तेलों का उपयोग उच्च विभव वाले ट्रांसफॉर्मरों में डाइ-इलेक्ट्रिकरोधी पदार्थ के रूप में किया जाता है। इन्हें हाइड्रॉलिक द्रव के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। हल्के दाब वाले उपकरणों में इनका उपयोग स्नेहकों के रूप में किया जाता है। उच्च दाब से उनकी तेलीय झिल्ली टूट जाती है, अतः गीयर बॉक्स जैसे उपकरणों में इन्हें प्रयुक्त नहीं किया जा सकता। सिलिकॉन तेलों का उपयोग मुख्य च्च से चिकनाई युक्त पदार्थ (Lubricants), ऊष्मीय तेलों और द्रवीय या तरल पदार्थों में किया जाता है। इस का उपयोग रेफ्रिजरेशन में फ्रीज-ड्राइअर के रूप में होता है।
- (3) सिलिकॉन्स रबड़ डाइमेथिल पॉलीसिलोक्सेन होते हैं जिनमें 6000 से 600000 इकाइयाँ लम्बी शृंखला में जुड़ी रहती हैं, जिसमें भराव के लिए थोड़ा-सा महीन सिलिका चूर्ण या कभी-कभी ग्रेफाइट डालते हैं। सिलिकॉन्स उत्पादन का लगभग 25% भाग सिलिकॉन्स रबड़ का होता है। सिलिकॉन्स रबड़ -90°C से लेकर $+250^{\circ}\text{C}$ तक प्रत्यास्थ बने रहते हैं। इनके स्थायित्व के क्रम में इतना चौड़ा होने के कारण प्राकृतिक रबड़ (पॉलीआइसोप्रीन) की तुलना में ये अत्यन्त उपयोगी पदार्थ हैं। बेन्जॉयल परॉक्साइड के साथ ये ऑक्सीकृत हो जाते हैं और कुछ मात्रा में इनके मध्य क्रॉस बंध बन जाते हैं जिससे वल्कनीकृत होकर ये कठोर रबड़ बना लेते हैं। इसकी संरचना को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है।



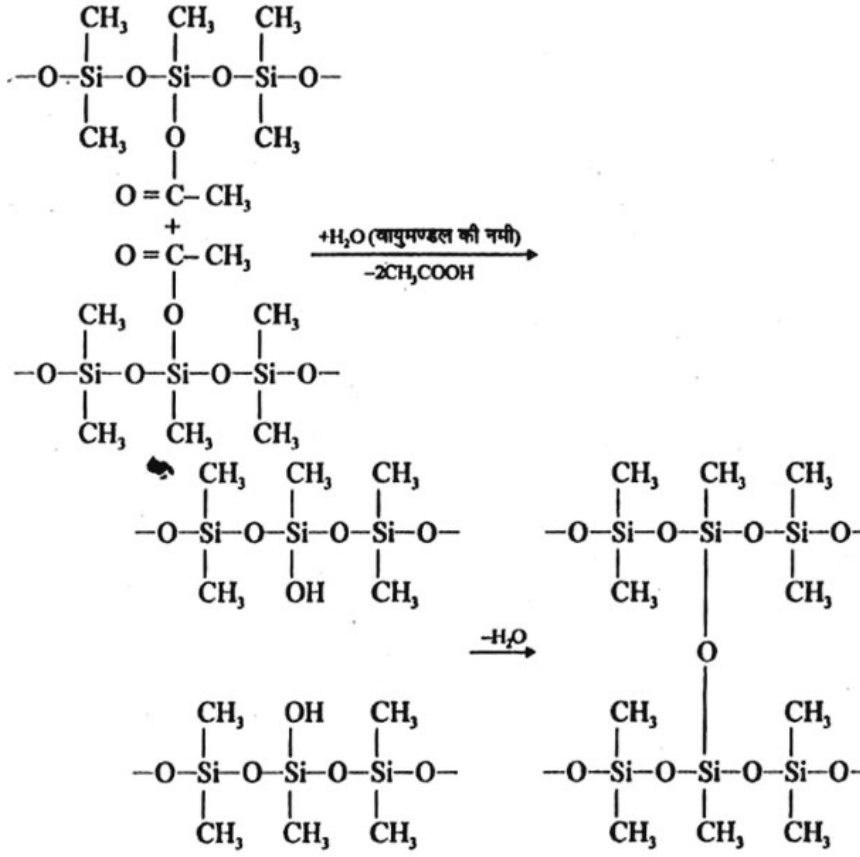
चित्र 1.2 वल्कनीकृत सिलिकॉन्स रबड़ की संरचना

कमरे के ताप पर वल्कनीकृत होने वाले (RTV या Room Temperature Vulcanizing) सिलिकॉन्स रबड़ भी उपलब्ध हैं। इनमें कोई ऐसा समूह होता है जो आसानी से जल अपघटित होने वाला होता है।

जैसे- एसीटेट ($-\text{O}.\text{COCH}_3$) समूह, जो वातावरण की नमी से जलअपघटित होकर $-\text{OH}$ समूह बना लेते हैं। ये दोनों समूह संघनित होकर दो शृंखलाओं के

मध्य क्रॉस बंध बना लेते हैं, इस प्रकार रबड़ का वल्कनीकरण हो जाता है।

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार



टिप्पणी

चित्र 1.3 सिलिकॉन्स रबड़ का वल्कनीकरण

- (4) सिलिकॉन्स रेजिन बैकलाइट की भाँति कठोर या दृढ़ होते हैं। इन्हें बनाने के लिए PhSiCl_3 व Ph_2SiCl_2 को टॉलुईन में घोलकर जल के साथ जल-अपघटित करवाया जाता है। पूर्ण बहुलकीकरण से पूर्व जबकि पदार्थ मुलायम होता है, उसे धोकर HCl से मुक्त कर दिया जाता है और फिर इच्छित आकार दिया जाता है। फिर चतुष्क अमोनियम लवण उत्प्रेरण की उपस्थिति में उसे और गर्म किया जाता है। बचे हुए OH समूह संघनित होकर कई क्रॉस बंध बना लेते हैं जिससे अत्यंत कठोर व दृढ़ बहुलक रेजिन बन जाता है। सिलिकॉन्स उत्पादन का लगभग 12% सिलिकॉन्स रेजिन के रूप में होता है। इनसे विद्युतरोधी बनाए जाते हैं, जो अधिक सामर्थ्य देने के लिए इन्हें अक्सर ग्लास फाइबर में मिलाया जाता है। इनका उपयोग प्रिण्टेड परिपथ बोर्ड बनाने में भी किया जाता है। इन्हें रसोई के बर्तनों पर न चिपकने वाली (निर्लेप) सतह लगाने में प्रयुक्त किया जाता है।

सिलिकॉन्स के औद्योगिक उपयोग— सिलिकॉन्स औद्योगिक रूप से अत्यन्त महत्त्वपूर्ण के यौगिक हैं। इनके कुछ प्रमुख औद्योगिक उपयोग निम्न हैं—

- (1) इनका उपयोग जलरोधी कपड़ों एवं कागज के निर्माण में किया जाता है। यदि किसी कागज अथवा कपड़े को सिलिकॉन्स वाष्प के सम्पर्क में लाया जाता है तो इनकी एक पतली — सी तह कागज अथवा कपड़े पर फैल जाती है और इस प्रकार उसे जलरोधी बना देती है।

टिप्पणी

- (2) सिलिकॉन्स से बनाई गई वैसलीन जैसी ग्रीस -40°C तक भी जम नहीं पाती है, अतः इनका उपयोग वायुयानों में स्नेहक के रूप में किया जाता है। वायुयान जमीन के बहुत उच्च ताप से आसमान की ऊँचाइयों तक उड़ता है जहाँ तापमान बहुत कम होता है, अतः इनके लिए ऐसा स्नेहक उपयोगी होता है जो बहुत उच्च ताप पर पतला न होता हो और बहुत निम्न ताप पर भी जमने वाला न हो, सिलिकॉन्स ग्रीस इन सारे नियमों का पालन करता है और इसलिए इसका उपयोग वायुयानों में स्नेहक के रूप में किया जाता है।
- (3) सिलिकॉन्स रबड़ आवश्यक वल्कनीकरण के पश्चात् इस प्रकार की प्रकृति का हो जाता है कि उसकी आकृति व प्रत्यास्थता स्थायी हो जाते हैं, अतः इनका कई महत्वपूर्ण क्षेत्रों में उपयोग किया जाता है। अंतरिक्ष यानों व जेट विमानों में एवं इमारतों को सीलन से बचाने के लिए तथा इन्हें वायुरोधी बनाने के लिए सिलिकॉन्स रबड़ की खिड़कियों के गैसकिट बनाए जाते हैं। एकदम भिन्न ताप वाली चन्द्रमा की सतह पर कदम रखने वाले अपोलो ऐस्ट्रॉनॉट्स ने सिलिकॉन्स रबड़ के तलुवे वाले जुते ही पहने थे। अंतरिक्ष यात्रियों की पोशाक भी सिलिकॉन्स से बनाई जाती है।
- (4) चूँकि सिलिकॉन्स अत्यन्त उच्च ताप पर भी जलकर काले नहीं पड़ते, अतः विद्युत मोटर एवं विद्युत के अन्य उपकरणों में विद्युतरोधी के रूप में इनका उपयोग होता है।
- (5) यदि रंग-रोगन में थोड़ा सिलिकॉन्स मिला दिया जाए तो वे धूप, पानी, गर्मी आदि से प्रभावित होकर फीके नहीं पड़ते, अतः लम्बे समय तक अच्छे बने रहते हैं।
- (6) काँच के रेशे व काँच की रूई भी सिलिकॉन्स से ही बनाए जाते हैं।

1.5 फॉस्फेजीन्स

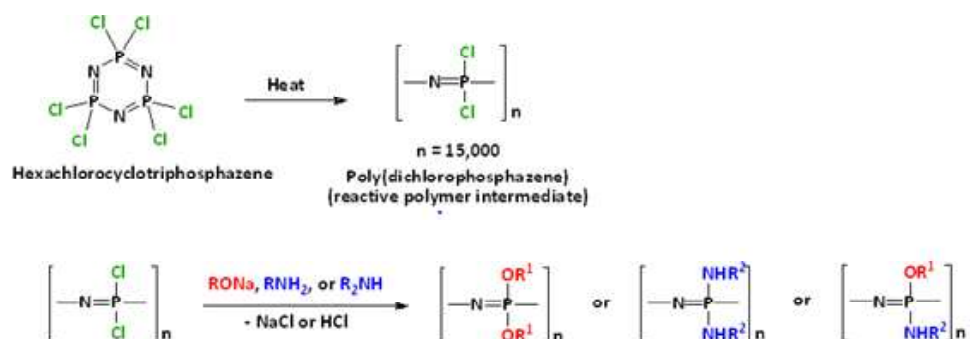
पॉलीफोस्फाजीन्स (Polyphosphazenes) में कई अलग-अलग प्रारूप मात्र आर्किटेक्चर के साथ संकर अकार्बनिक-कार्बनिक बहुलक (Polymer) की एक विस्तृत शृंखला शामिल है जो कि P-N-P-N-P-N- आधार की विस्तृत शृंखला है। इनमें से लगभग सभी पदार्थ में प्रत्येक फॉस्फोरस केंद्र से दो कार्बनिक पक्ष समूह जुड़े होते हैं। रैखिक बहुलक में सूत्र $(\text{N}=\text{PR}^1\text{R}^2)_n$ है, जहाँ R^1 और R^2 कार्बनिक हैं। अन्य आर्किटेक्चर साइक्लोलिनियर और साइक्लोमेट्रिक्स पॉलीमर हैं जिनमें छोटे फॉस्फेजीन वलय को एक साथ कार्बनिक गैस इकाइयों द्वारा जोड़ा जाता है। अन्य आर्किटेक्चर उपलब्ध हैं, जैसे ब्लॉक कोपोलिमर, स्टार, डेंड्रिटिक या कंधी-प्रकार संरचनाएं। विभिन्न पक्ष समूहों (R) और विभिन्न आणविक आर्किटेक्चर के साथ 700 से अधिक अलग-अलग पॉलीफोस्फेजीन ज्ञात हैं। इनमें से कई बहुलक को पहले हैरी आर एलकॉक (Harry R. Allcock) के अनुसंधान समूह में संश्लेषित और अध्ययन किया गया था।

संश्लेषण (Synthesis)

संश्लेषण की विधि पॉलीफोस्फेजीन के प्रकार पर निर्भर करती है। रैखिक बहुलक के

टिप्पणी

लिए सबसे व्यापक रूप से इस्तेमाल की जाने वाली विधि दो चरणीय प्रक्रिया पर आधारित है। पहले चरण में एक चक्रीय छोटे अणु फॉस्फेजीन, जिसे हेक्साक्लोरोसायक्लोट्रिओफोस्फेजीन के रूप में जाना जाता है, सूत्र $(N\text{PCl}_2)_3$ के साथ, 250 डिग्री सेल्सियस पर एक बंद प्रणाली में गरम किया जाता है ताकि इसे आमतौर पर 15,000 या अधिक दोहराई जाने वाली इकाइयों के साथ एक लंबी शृंखला रैखिक बहुलक में परिवर्तित किया जा सके। दूसरे चरण में बहुलक में फास्फोरस से जुड़े क्लोरीन परमाणुओं को एल्कोक्साइड्स, एरिओक्साइड्स, एमाइन या ऑर्गोनोमेट्रिक अभिकर्मकों के साथ प्रतिक्रियाओं के माध्यम से कार्बनिक समूहों द्वारा प्रतिस्थापित किया जाता है। क्योंकि कई अलग-अलग अभिकर्मकों इस बृहत आणविक प्रतिस्थापन अभिक्रिया में भाग ले सकते हैं, और क्योंकि दो या अधिक विभिन्न अभिकर्मकों का उपयोग किया जा सकता है, बड़ी संख्या में विभिन्न बहुलक का उत्पादन किया जा सकता है, प्रत्येक में गुणों का एक अलग संयोजन होता है। संघनन अभिक्रियाओं द्वारा किए गए बहुलक (डाइक्लोरोफॉस्जीन) का उपयोग करके इस प्रक्रिया में बदलाव संभव है।



एक अन्य सिंथेटिक प्रक्रिया एक जीवित धनायनित (Cationic) बहुलकीकरण (Polymerization) का उपयोग करती है जो ब्लॉक कोपोलिमर या कंधी, स्टार, या डेन्ड्रिन संरचना या आर्किटेक्चर के गठन की अनुमति देती है। अन्य सिंथेटिक तरीकों में कार्बनिक प्रतिस्थापित फॉस्फोरिनिनेस की संघनन अभिक्रियाएं शामिल हैं।

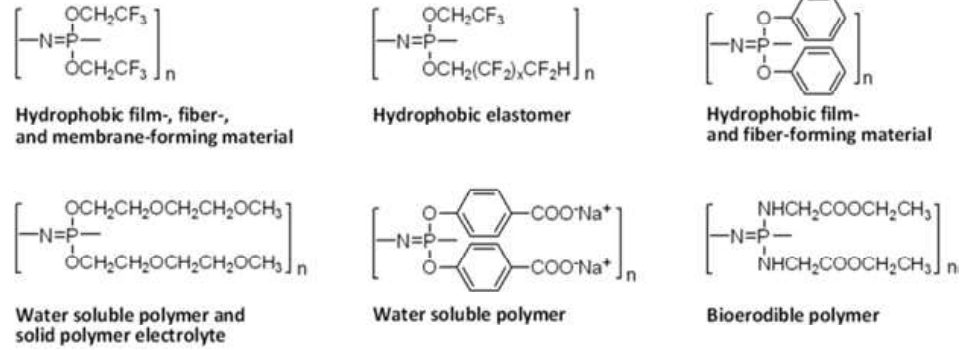
छोटे अणु फॉस्फेजीन के वलय को एक साथ जोड़कर बनाए गए साइक्लोमाट्रिक्स प्रकार के बहुलक $(N\text{PCl}_2)_3$ में क्लोरीन परमाणुओं को बदलने के लिए अलग-अलग कार्बनिक अभिकर्मकों का प्रयोग करते हैं, या एलिल या विनाइल सबटाइटर का प्रयोग करते हैं, जो तब मुक्त मूलक (Free Radical) विधियों द्वारा बहुलक होते हैं। इस तरह के बहुलक कोटिंग या थर्मोसेटिंग रेजिन के रूप में उपयोगी हो सकते हैं, जो अक्सर उनके उष्मीय स्थिरता के लिए बेशकीमती होते हैं।

गुण और उपयोग

रेखीय उच्च बहुलक में चित्र 1.4 में दिखाई गई ज्यामितीय होती है। इन बहुलक में गुणों को आधार की विस्तृत शृंखला को उच्च लचीलेपन द्वारा परिभाषित किया गया है। अन्य संभावित आकर्षक गुणों में विकिरण प्रतिरोध, उच्च अपवर्तक सूचकांक, पराबैंगनी और दृश्यमान पारदर्शिता और इसके अग्नि प्रतिरोध शामिल हैं। समूह गुणों पर एक

समान या उससे भी अधिक प्रभाव डालते हैं क्योंकि वे हाइड्रोफोबिसिटी, हाइड्रोफिलिसिटी, रंग, उपयोगी जैविक गुणों जैसे कि बायोरोडीबिलिटी, या बहुलक को आयन परिवहन गुण प्रदान करते हैं। इन बहुलक के प्रतिनिधि उदाहरण नीचे दिखाए गए हैं।

टिप्पणी



चित्र 1.4 पॉलिमर के प्रतिनिधि

अपनी प्रगति जांचिए

- अम्ल एवं क्षार की आरहीनियस अभिधारणा की व्याख्या करें।
- अम्ल को उदाहरण देकर परिभाषित कीजिए।
- क्षार को उदाहरण देकर परिभाषित कीजिए।
- लिटमस व लिटमस सूचक क्या है?
- सिलिकॉन्स को परिभाषित कीजिए।
- फॉस्फेजीन्स का वर्णन कीजिए।

1.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

- अधिमान्य बंधों के आधार पर अरलैंड, चाट और डेविस (1958) ने धातु आयन को दो वर्गों में वर्गीकृत किया:

वर्ग (a): इस श्रेणी में शामिल आयन में निम्नलिखित विशेषताएं हैं:

- छोटे आकार, उच्च ध्रुवीकरण सामर्थ्य और उच्च ऑक्सीकरण अवस्था।
- बाहरी इलेक्ट्रॉन या कक्षीय जल्द विकृत नहीं होते हैं।

इस वर्ग में क्षार धातुओं, क्षारीय पृथ्वी धातुओं, उच्च ऑक्सीकरण अवस्था में कम संक्रमण धातुओं जैसे कि Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , और Co^{3+} , और हाइड्रोजन H^+ के आयन शामिल हैं।

वर्ग (b): इन आयनों में निम्नलिखित विशेषताएं हैं:

- ये बड़े आकार के होते हैं।
- उनके बाहरी इलेक्ट्रॉन या कक्षीय आसानी से विकृत होते हैं।

टिप्पणी

- इनमें अधिक संक्रमण धातुओं के आयन और निचले ऑक्सीकरण अवस्थाओं को जैसे Cu^+ , Hg^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pl^{2+} आदि शामिल होते हैं।
2. आर. जी. पियरसन ने 1963 में लुईस अम्ल और लुईस क्षारों को कठोर और मृदु अम्ल और क्षार के रूप में वर्गीकृत किया। एक तीसरी श्रेणी जिसकी विशेषताओं में कठोर और मृदु अम्ल/क्षार के बीच मध्यवर्ती को सीमान्त रेखा अम्ल और सीमान्त रेखा क्षार कहा जाता है।
 3. AgI_2^- स्थिर है जबकि AgF_2^- मौजूद नहीं है। हम जानते हैं कि Ag^+ एक मृदु अम्ल है, F^- आयन एक कठोर क्षार है और I^- आयन एक मृदु क्षार है। इस प्रकार, चूंकि AgI_2^- एक मृदु अम्ल (Ag^+) और मृदु क्षार (I^-) के संयोजन से प्राप्त होता है और AgF_2^- परिणाम एक मृदु अम्ल (Ag^+) और एक कठोर क्षार (F^-), AgF_2^- , आयन के संयोजन से होता है। लेकिन AgF_2^- मौजूद नहीं है।
 - CoF_6^{3-} (कठोर अम्ल + कठोर क्षार) CoI_6^{3-} (कठोर अम्ल + मृदु क्षार) की तुलना में अधिक स्थिर है।
 4. विभिन्न लिगेण्डों में होने वाले जटिलता या संकुलों की स्थिरता: यह एक संकुल या जटिल यौगिकों में होता है जिसमें अलग-अलग लिगेण्ड होते हैं, अगर सभी लिगेण्ड एक ही प्रकृति के होते हैं, अर्थात्, यदि सभी लिगेण्ड मृदु लिगेण्ड या कठोर लिगेण्ड हैं, तो जटिल या संकुल यौगिक स्थिर होगा। दूसरी ओर, अगर लिगेण्ड भिन्न-भिन्न प्रकृति के होते हैं, तो जटिल या संकुल यौगिक अस्थिर होगा।
 5. सहजीविता (सिम्बायोसिस): मृदु संलग्नीय एक ऐसे केंद्र के साथ जुड़ना पसंद करते हैं जो पहले से ही मृदु लिगेण्ड के साथ जुड़ा हुआ है। इसी तरह कठोर लिगेण्ड एक केंद्र के साथ जुड़ना पसंद करते हैं जो पहले से ही कठोर लिगेण्ड के साथ जुड़ा हुआ है। लिगेण्ड की इस प्रवृत्ति को सहजीविता कहा जाता है।
 6. आरहीनियस ने प्रबल और दुर्बल अम्ल एवं क्षार प्रतिपादित किया जिसे हम आरहीनियस सिद्धान्त के रूप में जानते हैं। जब यौगिक को पानी में मिश्रित किया जाता है तो प्राप्त उत्पाद के आधार पर हम इसे अम्ल एवं क्षार के रूप में वर्गीकृत करते हैं। आरहीनियस के अनुसार अम्ल एक ऐसा यौगिक है जो जल में घुलकर (H^+) आयन देता है। इस सिद्धान्त के अनुसार जब अम्ल को जल में घोला जाता है, तो वह (H^+) तथा (H^-) में टूट जाता है।
 7. (a) वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह हाइड्रोजन आयन (H^+) मुक्त करता है, अम्ल कहलाता है।
 - (b) प्रबल या कठोर अम्ल: वे अम्ल जो जल में पूरी तरह अपघटित होकर H^+ आयन मुक्त करते हैं, प्रबल या कठोर अम्ल कहलाते हैं।
 - (c) दुर्बल या मृदु अम्ल: वे अम्ल जो जल में आंशिक रूप से अपघटित होकर H^+ आयन मुक्त करते हैं, दुर्बल या मृदु अम्ल कहलाते हैं।
 - (d) अम्ल के गुण

टिप्पणी

- 1 अम्ल का स्वाद खट्टा होता है ।
 - 2 यह नीले लिटमस पेपर को लाल कर देता है ।
 - 3 अम्ल क्षारक से अभिक्रिया कर लवण बनाता है ।
- (e) अम्ल की प्रकृति
1. प्रबल या कठोर अम्ल
 2. दुर्बल या मृदु अम्ल
8. (a) वह पदार्थ जिसमें हाइड्रोक्सिल समूह उपस्थित हो तथा जो जल में घोले जाने पर हाइड्रोक्सिल आयन OH^- देता है, क्षारक कहलाता है ।
- (b) प्रबल या कठोर क्षार: वह पदार्थ जिसमें जल मिलाने पर वह पूर्णतः अपघटित होकर हाइड्रोक्साइड आयन (OH^-) मुक्त करता है, प्रबल या कठोर क्षार कहलाता है। आवर्त सारणी में पहले दो वर्गों के तत्वों के हाइड्रोक्साइड प्रबल कठोर क्षार होते हैं ।
- (c) दुर्बल या मृदु क्षार: वह पदार्थ जो अपघटित होकर हाइड्रोक्साइड आयन (OH^-) मुक्त नहीं करता है, बल्कि इसमें मिले जल से (OH^-) आयन मुक्त होता है दुर्बल या मृदु क्षार कहलाता है ।
- (d) क्षार की प्रकृति
1. प्रबल या कठोर क्षार
 2. दुर्बल या मृदु क्षार
- (e) क्षार के गुण
- 1 क्षार का स्वाद तीखा होता है ।
 - 2 क्षार का जलीय घोल छूने से यह साबुन की तरह होता है ।
 - 3 क्षार अम्ल को अभिक्रिया के क्रम में उदासीन बना देता है ।
9. लिटमस एक प्राकृतिक सूचक है जो अम्ल और क्षार की उपस्थिति की जाँच करने के लिए किया जाता है जब अम्ल और क्षार नहीं होते हैं तो लिटमस बैंगनी रंग का होता है ।
- विलयन में बैंगनी रंग लिचैन पौधे से निकाला जाता है इसलिए इसे लिटमस सूचक भी कहते हैं ।
- अगर लिटमस लाल होगा तो इसका मतलब है की उसमें अम्ल है । और अगर लिटमस नीला है तो उसमें क्षार है ।
10. सिलिकॉन्स (प्रतीक : Si) एक रासायनिक तत्व है । यह पृथ्वी पर ऑक्सीजन के बाद सबसे अधिक पाया जाने वाला तत्व है । सिलिकॉन्स के यौगिक इलेक्ट्रॉनिक अवयव, साबुन, शीशे एवं कंप्यूटर चिप्स में इस्तेमाल किए जाते हैं । सिलिकॉन्स की खोज 1824 में स्वीडन के रसायनशास्त्री जॉस जकब बर्जेलियस ने की थी । आवर्त सारणी में इसे 14वें स्थान पर रखा गया है ।

11 पॉलीफोस्फाजीन्स में कई अलग-अलग प्रारूप मात्र आर्किटेक्चर के साथ संकर अकार्बनिक-कार्बनिक बहुलक की एक विस्तृत शृंखला शामिल है जो कि P-N-P-N-P-N- आधार की विस्तृत शृंखला है। इनमें से लगभग सभी पदार्थ में प्रत्येक फॉस्फोरस केंद्र से दो कार्बनिक पक्ष समूह जुड़े होते हैं।

कठोर और मृदु अम्ल
एवं क्षार

टिप्पणी

1.7 सारांश

- अधिमान्य बंधों के आधार पर अरलैंड, चाट और डेविस (1958) ने धातु आयन को दो वर्गों में वर्गीकृत किया है।
- 1963 में पियरसन (Pearson) ने सुझाव दिया कि कठोर या प्रबल और मृदु या दुर्बल शब्द का उपयोग क्रमशः वर्ग (a) और वर्ग (b) के लिए किया जा सकता है। इस प्रकार उनके वर्गीकरण में, धातु आयनों को वर्ग (a) को कठोर अम्ल कहा जाता है और वर्ग (a) को कठोर क्षार कहा जाता है। दूसरी ओर, वर्ग (b) के धातु आयनों को मृदु अम्ल कहा जाता है और वर्ग (b) के लिगेण्ड को मृदु क्षार कहा जाता है।
- आर. जी. पियरसन ने 1963 में लुईस अम्ल और लुईस क्षारों को कठोर और मृदु अम्ल और क्षार के रूप में वर्गीकृत किया। एक तीसरी श्रेणी जिसकी विशेषताओं में कठोर और मृदु अम्ल/क्षार के बीच मध्यवर्ती को सीमान्त रेखा अम्ल और सीमान्त रेखा क्षार कहा जाता है।
- HSAS सिद्धांत बताता है कि एक कठोर लुईस अम्ल एक कठोर लुईस क्षार के साथ अपेक्षाकृत अधिक संयोजन करता है और इसी तरह मृदु लुईस अम्ल एक मृदु लुईस क्षार के साथ संयोजन करता है, क्योंकि इस प्रकार का संयोजन अधिक स्थिर उत्पाद देता है।
- मृदु और कठोर अम्ल-क्षार के सिद्धांत के रूप में रासायनिक अभिक्रिया के विभिन्न डोमेन में अनुप्रयोग किया जाता है
- विभिन्न लिगेण्डों में होने वाले जटिलता या संकुलों की स्थिरता: यह एक संकुल या जटिल यौगिकों में होता है जिसमें अलग-अलग लिगेण्ड होते हैं, अगर सभी लिगेण्ड एक ही प्रकृति के होते हैं, अर्थात्, यदि सभी लिगेण्ड मृदु लिगेण्ड या कठोर लिगेण्ड हैं, तो जटिल या संकुल यौगिक स्थिर होगा। दूसरी ओर, अगर लिगेण्ड भिन्न-भिन्न प्रकृति के होते हैं, तो जटिल या संकुल यौगिक अस्थिर होगा।
- HgS (मृदु अम्ल + मृदु क्षार) $Hg(OH)_2$ (मृदु अम्ल + कठोर क्षार) की तुलना में अधिक स्थिर है। $Hg(OH)_2$ की तुलना में HgS की अधिक स्थिरता बताती है कि अम्लीय जलीय घोल में $Hg(OH)_2$ आसानी से निरर्थक क्यों होता है लेकिन HgS नहीं होता है।
- जब यौगिक को पानी में मिश्रित किया जाता है तो प्राप्त उत्पाद के आधार पर हम इसे अम्ल एवं क्षार के रूप में वर्गीकृत करते हैं।

टिप्पणी

- ब्रान्स्टेड-लॉरी अभिधारणा, 1923 में एन, ब्रान्स्टेड और जे.एम.एल.लॉरी ने स्वतंत्र रूप से अम्ल एवं क्षार की एक व्यापक अभिधारणा का प्रस्ताव दिया । इसके अनुसार, अम्ल एक अणु या आयन है जो एक प्रोटॉन त्यागता है और जब एक अणु या आयन स्वीकारता है ।
- अम्ल ऐसे पदार्थ होते हैं । जो पानी में विद्युत आवेशित परमाणुओं या अणुओं को उत्पन्न करते हैं, जिन्हें आयन कहा जाता है, जिनमें से एक हाइड्रोजन आयन (H^+) है, और जो जल में आयनित हो कर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH^-) को उत्पन्न करता है ।
- नमक, गंधक एवं शोरे के अम्ल तेज अकार्बनिक अम्ल होते हैं जबकि फॉर्मिक अम्ल एवं एसिटिक अम्ल कार्बनिक अम्ल हैं । कार्बनिक अम्लों का त्वचा पर अधिक प्रभाव नहीं होता है किन्तु अकार्बनिक अम्ल त्वचा को बुरी तरह जला डालता है ।
- ऑक्जैलिक अम्ल का प्रयोग कपड़े से जंग के धब्बे हटाने में तथा फोटोग्राफी में किया जाता है ।
- सिलिकॉन्स (प्रतीक : Si) एक रासायनिक तत्व है । यह पृथ्वी पर ऑक्सीजन के बाद सबसे अधिक पाया जाने वाला तत्व है । सिलिकॉन्स के यौगिक इलेक्ट्रॉनिक अवयव, साबुन, शीशे एवं कंप्यूटर चिप्स में इस्तेमाल किए जाते हैं । सिलिकॉन्स की खोज 1824 में स्वीडन के रसायनशास्त्री जॉस जकब बजेलियस ने की थी । आवर्त सारिणी में इसे 14वें स्थान पर रखा गया है ।
- 10% कॉपर चूर्ण मिलाकर उसके ऊपर $300^\circ C$ ताप पर मिथाइल क्लोराइड की वाष्प प्रवाहित की जाती है जिससे हैलोजेन प्राप्त होते हैं जिनको प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक् कर लिया जाता है ।
- 20 से 500 इकाइयों तक के प्रत्यक्ष शृंखलायुक्त बहुलक सिलिकॉन्स तरल होते हैं । विभिन्न उपयोगों में आने वाले सिलिकॉनों का 63% भाग सिलिकॉन्स तरल होता है ।
- सिलिकॉन्स तेलों का उपयोग उच्च विभव वाले ट्रांसफॉर्मरों में डाइइलेक्ट्रिकरोधी पदार्थ के रूप में किया जाता है ।
- सिलिकॉन्स रबड़ डाइमेथिल पॉलीसिलोक्सेन होते हैं जिनमें 6000 से 600000 इकाइयों लम्बी शृंखला में जुड़ी रहती हैं, जिसमें भराव के लिए थोड़ा सा महीन चूर्ण सिलिका या कभी-कभी ग्रेफाइट डालते हैं ।
- काँच के रेशे व काँच की रूई भी सिलिकॉन्स से ही बनाए जाते हैं ।
- पॉलीफोस्फाजीन्स में कई अलग-अलग प्रारूप मात्र आर्किटेक्चर के साथ संकर अकार्बनिक-कार्बनिक बहुलक की एक विस्तृत शृंखला शामिल है जो कि P-N-P-N-P-N- आधार की विस्तृत शृंखला है । इनमें से लगभग सभी पदार्थ में प्रत्येक फॉस्फोरस केंद्र से दो कार्बनिक पक्ष समूह जुड़े होते हैं ।
- संश्लेषण की विधि पॉलीफोस्फेजीन के प्रकार पर निर्भर करती है । रैखिक बहुलक के लिए सबसे व्यापक रूप से इस्तेमाल की जाने वाली विधि दो चरणीय प्रक्रिया पर आधारित है ।

1.8 मुख्य शब्दावली

- **प्रबल या कठोर अम्ल** : अहरलैंड और चाट ने अव्यवस्थित रूप से कठोर अम्ल को वर्ग धातु आयन या धातु ग्राही कहा है। इनके पास छोटे आकार के ग्राही धातु का परमाणु है और साथ ही उनके पास धनात्मक आवेश के साथ ग्राही है।
- **दुर्बल या मृदु अम्ल** : इन्हें धातु आयन या धातु ग्राही कहा जाता है। इनके पास बड़े आकार के ग्राही परमाणु है और साथ ही शून्य धनात्मक आवेश के साथ ग्राही परमाणु होते हैं।
- **सीमान्तर रेखा** : सीमान्तर रेखा अम्ल की विशेषताएं कठोर अम्ल और मृदु अम्ल के बीच मध्यवर्ती है।
- **सहजीविता** : मृदु लिगेण्ड एक ऐसे केंद्र के साथ जुड़ना पसंद करते हैं जो पहले से ही मृदु लिगेण्ड के साथ जुड़ा हुआ है। इसी तरह कठोर लिगेण्ड एक केंद्र के साथ जुड़ना पसंद करते हैं जो पहले से ही कठोर लिगेण्ड के साथ जुड़ा हुआ है। लिगेण्ड की इस प्रवृत्ति को सहजीविता कहा जाता है।
- **अम्ल** : अम्ल ऐसे पदार्थ होते हैं जो पानी में विद्युत आवेशित परमाणुओं या अणुओं को उत्पन्न करते हैं जिन्हें आयन कहा जाता है, जिनमें से एक हाइड्रोजन आयन (H^+) है, और जो जल में आयनित होकर हाइड्रॉक्साइड आयन (OH^-) को उत्पन्न करता है।
- **क्षार** : वह पदार्थ जिसमें हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थित हो तथा जो जल में घोले जाने पर पर हाइड्रॉक्सिल आयन OH^- देता है क्षार कहलाता है।
- **लिटमस** : लिटमस एक प्राकृतिक सूचक है जो अम्ल और क्षार की उपस्थिति की जांच करने के लिए किया जाता है।
- **सिलिकॉन्स** : सिलिकॉन्स का प्रतीक Si एक रासायनिक तत्व है। यह पृथ्वी पर ऑक्सीजन के बाद सबसे अधिक पाया जाना वाला तत्व है। सिलिकॉन के यौगिक इलेक्ट्रॉनिक अवयव, साबुन, शीशे एवं कम्प्यूटर चिप्स में इस्तेमाल किए जाते हैं।
- **फॉस्फेजीन्स** : फॉस्फेजीन्स में विस्तृत शृंखला शामिल होती है जो लगभग सभी पदार्थ में प्रत्येक फॉस्फोरस केंद्र से दो कार्बनिक पक्ष समूह जुड़े होते हैं।

टिप्पणी

1.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. प्रबल और दुर्बल अम्ल-क्षार से आप क्या समझते हैं?
2. HSAS सिद्धांत को परिभाषित कीजिए।
3. अम्ल एवं क्षार को परिभाषित कीजिए।
4. सहजीविता क्या है?
5. लिटमस की क्या विशेषता है?

टिप्पणी

6. सिलिकॉन्स की क्या उपयोगिता है?
7. फॉस्फेजीन्स क्या है?

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. प्रबल और दुर्बल अम्ल-क्षार का वर्गीकरण उदाहरण सहित कीजिए।
2. पियरसन का HSAB का वर्गीकरण तथा HSAS सिद्धांत की सीमाओं की व्याख्या उपयुक्त उदाहरण सहित कीजिए।
3. HSAB सिद्धांत की व्याख्या कीजिए।
4. अम्लों एवं क्षारकों की आरहीनियस अभिधारणाओं की व्याख्या कीजिए।
5. लिटमस क्या है? अम्ल तथा धातु के साथ अभिक्रिया को उदाहरण सहित परिभाषित कीजिए।
6. सिलिकॉन्स क्या है? सिलिकॉन्स की निर्माण की विधियां और उपयोग क्या है? उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।
7. फास्फेजीन्स को उदाहरण सहित परिभाषित कीजिए तथा इसके गुण और उपयोगों की भी व्याख्या करें।

1.10 सहायक पाठ्य सामग्री

Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन विज्ञान (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.

Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.

Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.

Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: HarperCollins Publishers.

Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.

Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.

Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.

Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

इकाई 2 संक्रमण धातु संकुलों में धात्विक लिगेंड बंध, उष्मागतिकी तथा रासायनिक बलगतिकी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी
टिप्पणी

संरचना

- 2.0 परिचय
- 2.1 उद्देश्य
- 2.2 धातु-लिगेंड बंध
 - 2.2.1 संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएं
- 2.3 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत
- 2.4 वर्ग समतल संकुल
- 2.5 क्रिस्टल क्षेत्र मापदण्ड या पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारक
- 2.6 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुप्रयोग
- 2.7 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएँ
- 2.8 धातुओं की उष्मागतिकी और रासायनिक बलगतिकी अवस्था
- 2.9 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 2.10 सारांश
- 2.11 मुख्य शब्दवली
- 2.12 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 2.13 सहायक पाठ्य सामग्री

2.0 परिचय

रसायन विज्ञान में, एक धातु-लिगेंड (Metal-Ligand) एक से अधिक बंध क्रम या बांड ऑर्डर (Bond Order) के साथ एक धातु के साथ कुछ लिगेंड को परिभाषित करता है। संक्रमण धातु कार्बाइन संकुल अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है। धातु ओक्सो (Oxo) ऑक्सीकरण उत्प्रेरण (Catalysis) हैं, जो कि ऑक्सीजन यौगिक जटिल है।

कई बंध क्रम होने के कारण एक धातु-लिगेंड बंध का वर्गीकरण अस्पष्ट है और प्रचलित नियम के अनुसार बंध क्रम एक अनिवार्य घटक है। इसके अलावा, कई बहु बंध (Multiple Bond) का उपयोग एक समान नहीं है। समरूपता के तर्क बताते हैं कि अधिकांश लिगेंड कई बंध के माध्यम से धातुओं को जोड़ते हैं। शब्द धातु-लिगेंड बहु बंध अक्सर CR_n और NR_n ($n=0, 1, 2$) और OR_n ($n=0, 1$) प्रकार के लिगेंड के लिए आरक्षित होता है, जहां R या H एक कार्बनिक पदार्थ है, या कृत्रिम हैलाइड (Pseudo Halide) है।

इस इकाई में आप धातु-लिगेंड बंध, संयोजन बंध सिद्धांत की सीमाएँ, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत, वर्ग समतल संकुल, क्रिस्टल क्षेत्र मापदंड या पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारक, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुप्रयोग, क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएँ, धातुओं की उष्मागतिकी और रासायनिक बलगतिकी की अवस्थाओं के बारे में अध्ययन करेंगे।

टिप्पणी

2.1 उद्देश्य

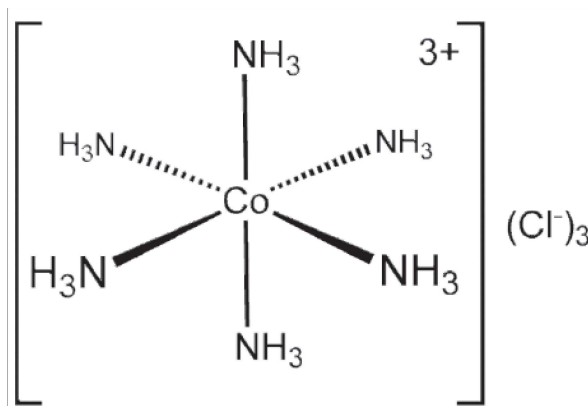
इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- धातु लिगेंड बंध को जान पाएंगे;
- संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाओं की व्याख्या कर पाएंगे;
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत का वर्णन कर पाएंगे;
- वर्ग समतल संकुल को समझ पाएंगे;
- क्रिस्टल क्षेत्र मापदंड या पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या कर पाएंगे;
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाओं को समझ पाएंगे;
- धातुओं की ऊष्मागतिकी और रासायनिक बलगतिकी की अवस्थाओं का वर्णन कर पाएंगे।

2.2 धातु-लिगेंड बंध

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (Crystal Field Theory या CFT) का प्रयोग बंध और लिगेंड के मध्य संबंध को दर्शाता है। यह धातु धनायन (Metal Cations) पर धनात्मक आवेश (Positive Charge) और लिगेंड के अनाबंध इलेक्ट्रॉन पर ऋणात्मक आवेश (Negative Charge) के मध्य आकर्षण को परिभाषित करता है। जैसे ही लिगेंड केन्द्रिय धातु आयन तक पहुँचता है तो इलेक्ट्रॉन की कक्षीय अवस्था (Orbital State) में d और f कक्षक विभक्त हो जाते हैं स्थिर विद्युतीय क्षेत्र के कारण। CFT धातु संकुलों (Metal Complexes) के कुछ चुम्बकीय गुणों, रंग और हाइड्रेशन ऊर्जा (Hydration Energy) का वर्णन करता है परन्तु यह बंध (Bonding) को परिभाषित नहीं करता है।

क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (Crystal Field Stabilisation Energy या CFSE) को स्थिरीकरण के रूप में परिभाषित कर सकते हैं जो कि लिगेंड-बंध का परिणाम है। केन्द्रिय धातु आयन (Central Metal Ion) के d -कक्षक (d -Orbital) और लिगेंड में इलेक्ट्रॉन एक दूसरे से दूर जाते हैं समान आवेश के कारण अर्थात् प्रतिकर्षण के कारण। CFSE का प्रयोग संक्रमण धातु संकुल (Transition Metal Complexes) की ज्यामितीय संरचना ज्ञात करने में होता है।



अष्टकोणीय (Octahedral) शब्द का प्रयोग केन्द्रिय आयन के बंध की ज्यामिती दर्शाता है, उदाहरण के लिए, हेक्साअमीनकोबाल्ट (III), क्लोराईड (Hexaammine Cobalt (III) Chloride) – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ एक अष्टकोणीय संकुल है।

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
ऊष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

2.2.1 संयोजकता बंध सिद्धांत की सीमाएं

संयोजकता बंध सिद्धांत (Valence Bond Theory) कई तथ्यों की व्याख्या करने में असमर्थ है जिन्हें यहाँ संक्षेप में प्रस्तुत किया गया है।

1. यह संकुलों में अनियोजित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को छोड़कर चुंबकीय व्यवहार का पूर्वानुमान करने की कोई संभावना प्रदान नहीं करता है।
2. कुछ धातु आयनों के संकुल निर्माण पूरी तरह से असंतोषजनक है, जैसे कि d^9 प्रकारों में Cu^{2+} जटिल या संकुल, dsp^2 संकरण एक उच्च स्तर ($4d$ कक्षीय (Orbital)) के लिए एक $3d$ -इलेक्ट्रॉन के संवर्धन द्वारा प्राप्त किया जाता है। इसलिए यह Cu^{2+} से Cu^{3+} के ऑक्सीकरण की ओर अग्रसर होना चाहिए जो एक प्रक्रिया है जो बहुत कम होती है।
3. इस सिद्धांत से यह स्पष्ट नहीं होता है कि किसी विशेष संरचना को क्यों पसंद किया जाता है, उत्तेजित अवस्था में अधिकतम युग्मन के बाद जैसे कि d^8 अणु या आयन वर्ग समतल (Square Planar) संकुलों (dsp^2 - संकरण) के रूप में। d^8 -अणु या आयन भी चतुष्कोणीय (sp^3 - संकरण) संकुलों का निर्माण कर सकते हैं जिनमें कोई उत्तेजना नहीं होती है।
4. यह सिद्धांत अधिकतम युग्मन के कारणों की कोई ठोस व्याख्या नहीं करता है।
5. इस सिद्धांत में धातु अणु या आयन पर बहुत अधिक महत्व दिया गया है जबकि लिगेंड की प्रकृति पर उचित रूप से महत्व नहीं दिया गया है।
6. यह सिद्धांत अभिक्रिया दर और अभिक्रियाओं की प्रणाली की व्याख्या नहीं कर सकता है।
7. यह सममित संकुलों में किसी भी विकृति (Distortion) का पूर्वानुमान नहीं कर सकता है जबकि सभी Cu (II) और Ti (III) संकुलों को विकृत किया जाता है।
8. यह संकुलों की ऊष्मागतिकी (Thermodynamic) गुणों की व्याख्या नहीं करता है।
9. यह संकुलों के स्पेक्ट्रम (Spectrum) की व्याख्या नहीं करता है।
10. यह संकुलों के तापमान पर निर्भर अनुचुम्बकत्व (Paramagnetism) की व्याख्या नहीं कर सकता है।

2.3 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत

यह सिद्धांत हंस बेथे (Hans Bethe) (1929) और जॉन हस्ब्रुक वैन विलेक (Jhon Hasbrouck Van Vleck) (1931–55) द्वारा क्रिस्टल में आयन की अंतःक्रिया पर सैद्धांतिक कार्य पर आधारित है। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत 1952 तक ज्ञात नहीं था। ऑर्गेनल

टिप्पणी

ने अकार्बनिक रसायनज्ञों के लिए क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के उपयोग को लोकप्रिय बनाया। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (Crystal Field Theory या CFT) एक स्थिर वैद्युतिकी दृष्टिकोण है, जहां एक संकुल एक केंद्रीय धनायन से घिरा हुआ है, जो आयनों के ऋणायनों से घिरा हुआ है। इस सिद्धांत में एक संकुल में केंद्रीय धातु और लिगेंड (Ligand) के बीच आकर्षण को विशुद्ध रूप से स्थिर वैद्युतिकी माना जाता है। संयोजन क्षमता बंध सिद्धांत की कुछ कमियों को समझाने में यह सिद्धांत काफी सफल रहा।

विद्युत क्षेत्र (लिगेंड से उत्पन्न) d -कक्षकों (d -Orbitals) की ऊर्जा को परिवर्तित कर देता है और यह ऊर्जा परिवर्तन संकुल निर्माण (Complex Formation) और संकुल के गुणों में बहुत महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

ऊर्जा स्तरों का विपाटन (Splitting of Energy Levels): एक पृथक परमाणु में सभी पाँच d -कक्षक समरूप ऊर्जा के प्रतीत होते हैं, अर्थात्, समान ऊर्जा के होते हैं, लेकिन एक लिगेंड क्षेत्र में वे दो समूहों में विभाजित हो जाते हैं।

- (i) e_g कक्षकों (Orbitals) का समूह या सेट (समुच्चय): d_z^2 और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक, इस समूह में वे कक्षक होते हैं जिनकी अक्षों के साथ उनके लोब (Lobe) होते हैं और इसलिए उन्हें अक्षीय कक्षक (Axial Orbital) कहा जाता है। स्पष्ट रूप से ये d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक हैं। समुह सिद्धांत उन e_g कक्षकों को कहा जाता है जिसमें e का मतलब दोगुना अपरिवर्तनीय समूह को संदर्भित करना है।
- (ii) t_{2g} कक्षकों (Orbitals) का समूह या सेट (समुच्चय): d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} कक्षक, इस समूह में वे कक्षक शामिल हैं जिनकी लोब (Lobe) अक्षों के बीच स्थित हैं और इसे गैर-अक्षीय कक्षक (Non-Axial Orbital) कहा जाता है। समुह सिद्धांत उन t_{2g} कक्षक को कहा जाता है जिसमें t त्रिमितीय रूप से अपरिवर्तनीय समुच्चय को संदर्भित करता है।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के महत्वपूर्ण सूत्र या अभिगृहीत सिद्धांत (Important Postulates of Crystal Field Theory)

- (i) केंद्रीय धातु का धनायन लिगेंड (Ligands) से घिरा होता है जिसमें एक या एक से अधिक एकल इलेक्ट्रॉनों के युग्म होते हैं।
- (ii) आयनिक लिगेंड (जैसे, F^- , Cl^- , CN^- , आदि) को ऋणात्मक बिंदु आवेश (जिसे बिंदु आवेश भी कहा जाता है) और उदासीन लिगेंड (जैसे, H_2O , NH_3 , आदि) के रूप में माना जाता है। बिंदु द्विध्रुव, या मात्र द्विध्रुव, यानी, इस सिद्धांत के अनुसार उदासीन लिगेंड द्विध्रुवीय हैं। यदि लिगेंड उदासीन है, तो इस लिगेंड द्विध्रुवीय का ऋणात्मक बिंदु धातु के धनायन की ओर उन्मुख होता है।
- (iii) CFT इलेक्ट्रॉनों को धातु के कक्ष में प्रवेश करने के लिए अनुमति नहीं देता है। इस प्रकार धातु आयन और लिगेंड अपने कक्षक को नहीं मिलाते हैं या इलेक्ट्रॉनों को साझा नहीं करते हैं, अर्थात्, यह किसी भी कक्षीय अतिछादन या अतिव्यापन (Overlapping) पर विचार नहीं करता है।

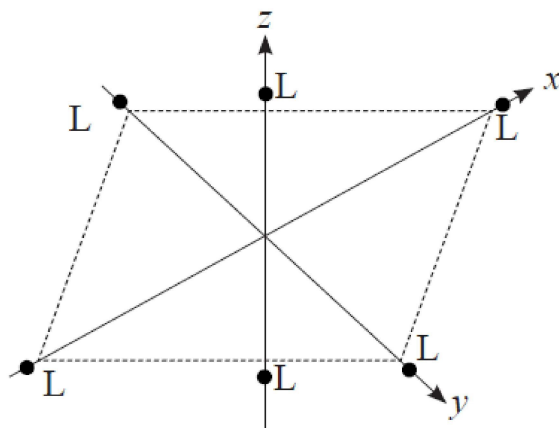
(iv) CFT के अनुसार, धातु धनायन और लिगेण्ड के बीच संबंध सहसंयोजक नहीं है, लेकिन इसे धनात्मक-आवेश (यानी, धनायन) और ऋणात्मक आवेश (यानी, ऋणायनों या द्विध्रुवीय अणुओं जो लिगेण्डों के रूप में कार्य करते हैं) के बीच प्रकारों के रूप में माना जाता है। इस प्रकार संकुलों को बनाने के लिए माना जाता है जब केंद्रीय रूप से स्थित धनायन विद्युत रूप से लिगेण्ड को आकर्षित करते हैं जो ऋणायनों या द्विध्रुवीय अणु हो सकते हैं। धनायनों और लिगेण्डों के बीच आकर्षण इसलिए होता है क्योंकि धनायनों को धनात्मक रूप से आवेशित किया जाता है और ऋणायनों को ऋणात्मक रूप से आवेशित किया जाता है और द्विध्रुवीय अणुओं को स्थिर वैद्युतिकी आकर्षण के ऋणात्मक रूप से बड़े हुए सिरों (Edges) को दर्शाता है।

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

अष्टकोणीय संकुलों में क्रिस्टल का क्षेत्र विभाजन (Crystal Field Splitting in Octahedral Complexes)

एक अष्टकोणीय के संकुलों पर विचार करें, $[ML_6]^{n+}$ जिसमें केंद्रीय धातु का धनायन, M^{n+} को अष्टर्पाश्वीय के केंद्र में रखा गया है और यह छह लिगेण्ड से घिरा हुआ है जो अष्टर्पाश्वीय के छह सिरों पर है, जिसे चित्र 2.1 में दर्शाया गया है— तीन अक्ष, अर्थात् x , y और z -अक्षों को इंगित किया गया है।



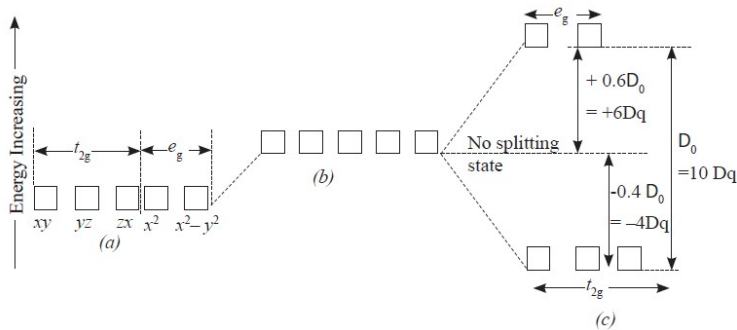
चित्र 2.1 केंद्रीय धातु धनायन की स्थिति, M^{n+} और छह लिगेण्ड, L's का एक अष्टकोणीय के संकुल $[ML_6]^{n+}$ में

अब मान लीजिए कि तीन अक्षों में से प्रत्येक पर दोनों लिगेण्डों अक्षों के दोनों सिरों से धातु के धनायन, M^{n+} की ओर पहुंच सकते हैं। इस प्रक्रिया में धातु के धनायन के d -कक्षक में इलेक्ट्रॉनों को ऋणात्मक बिंदु आवेश द्वारा या लिगेण्ड के द्विध्रुव पर ऋणात्मक आवेश से अपवर्तित किया जाता है। यह प्रतिकर्षण से सभी पाँच d -कक्षीय की ऊर्जा को बढ़ाएगा। यदि धातु आयन के निकट आने वाले सभी लिगेण्ड समान दूरी पर हैं, तो पाँच d -कक्षक में से प्रत्येक की ऊर्जा एक ही प्रकार से बढ़ेगी। लेकिन ऐसा नहीं है, क्योंकि दो कक्षक सीधे आने वाले लिगेण्डों के रास्ते में होती हैं, इन कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को तीन t_{2g} कक्षकों (यानी, d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षक) की तुलना में प्रतिकर्षण अधिक होगा। जिनके लोबों को निकट आने वाले लिगेण्ड के मार्ग के बीच खाली जगहों

टिप्पणी

में किया जाता है, अर्थात्, जैसे कक्षक की ऊर्जा बढ़ जाती है जबकि t_{2g} की कम होती है। इस प्रकार हम पाते हैं कि लिगेण्डों के निकट आने के प्रभाव में, पाँच d -कक्षक जो मूल रूप से मुक्त धातु के धनायन में अपरिवर्तनीय थे, अब दो स्तरों में विभाजित (या समाहित) हैं, अर्थात्, t_{2g} स्तर जो त्रिगुनी अपरिवर्तनीय है और निम्न ऊर्जा का है, और उदाहरण के e_g स्तर जो दोगुना अपरिवर्तनीय है और उच्च ऊर्जा (चित्र 2.2 देखें) का है। दूसरे शब्दों में, पाँच d -कक्षक की अधःपरिवर्तन को लिगेण्ड के प्रभाव के तहत हटा दिया जाता है। धातु आयन के पाँच d -कक्षक को अलग-अलग ऊर्जा वाले दो समूहों या समुच्चयों में विभाजित करने को क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन (Crystal Field Splitting) या ऊर्जा स्तर विपाटन (Energy Level Splitting) कहा जाता है। क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन की यह अवधारणा CET का आधार बनाती है।

T_{2g} और e_g के लिए समूह या समुच्चय के बीच ऊर्जा अंतर को 100 या $10Dq$ द्वारा निरूपित किया जाता है, जहां 0 में Δ_0 , केंद्रीय धातु धनायन के लिगेण्ड के एक अष्टकोणीय व्यवस्था को इंगित करता है। केंद्रीय धातु धनायन के कक्षक के t_{2g} और e_g समुच्चय पर लिगेण्ड द्वारा उत्सर्जित स्थिर वैद्युतिकीय (Electrostatic) क्षेत्र में अंतर के कारण यह ऊर्जा अंतर उत्पन्न होता है। Δ_0 या $10Dq$ को क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा कहा जाता है। सरल ज्यामिति की मदद से यह दिखाया जा सकता है कि t_{2g} कक्षक की ऊर्जा $0.4\Delta_0$ ($0 (= 4Dq)$) है जो कि काल्पनिक अपरिवर्तनीय d -कक्षक (चित्र 2.2 में बिंदीदार रेखा द्वारा दर्शाई गई कोई विपाटन स्थिति) से कम है और इसलिए, काल्पनिक अपरिवर्तनीय d -कक्षक के ऊपर e_g कक्षक $0.6\Delta_0$ ($= 6Dq$) है। इस प्रकार, हम पाते हैं कि t_{2g} समुच्चय $0.4\Delta_0$ ($= 4Dq$) के बराबर ऊर्जा खो देता है जबकि e_g समुच्चय $0.6\Delta_0$ ($= 6Dq$) के बराबर ऊर्जा प्राप्त करता है। चित्र 2.2 में t_{2g} और e_g कक्षक की ऊर्जा में हानि और लाभ क्रमशः ऋणात्मक (-) और धनात्मक (+) संकेतों द्वारा दिखाया गया है। Δ_0 को आमतौर पर सेमी cm^{-1} में मापा जाता है।



चित्र 2.2 अष्टकोणीय संकुलो में पाँच d -कक्षक का विपाटन। (a) पाँच अपरिवर्तनीय d -कक्षक केंद्रीय धातु धनायन पर जो किसी भी लिगेण्ड क्षेत्र से मुक्त हैं। (b) उच्च ऊर्जा स्तर पर काल्पनिक अपरिवर्तनीय d -कक्षक अष्टकोणीय संकुलो में छह लिगेण्डों के प्रभाव में t_{2g} और e_g कक्षक में d -कक्षक का विपाटन

**प्रबल और दुर्बल क्षेत्र का विभाजन/ d^x इलेक्ट्रॉन का वितरण ($x=1$ से 10)
(Strong and Weak Field Splitting/ Distribution of d^x Electron $x = 1$ to 10)**

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

t_{2g} में केंद्रीय धातु परमाणु के d^n इलेक्ट्रॉन और अष्टकोणीय संकुलों में e_g कक्षक का वितरण इस बात पर निर्भर करता है कि छह लिगेण्ड दुर्बल हैं या प्रबल। इसलिए, हमारे पास दो प्रकार के लिगेण्ड की स्थिति हैं—

- 1. जब लिगेण्ड दुर्बल होते हैं :** दुर्बल लिगेण्ड के प्रभाव के तहत, t_{2g} और e_g के बीच ऊर्जा अंतर Δ_0 छोटा होता है और सभी पांच d -कक्षक अपरिवर्तित रहते हैं, इसलिए d -इलेक्ट्रॉन का वितरण हुंड के नियम (Hund Rule) के अनुसार होता है। इस प्रकार दुर्बल क्षेत्र में पहले तीन इलेक्ट्रॉनों में t_{2g} और 4वें तथा 5वें इलेक्ट्रॉनों की पहचान e_g कक्षक (देखें तालिका 2.1) में होती है। दुर्बल लिगेण्ड वाले अष्टकोणीय संकुलों को दुर्बल क्षेत्र संकुल या निम्न क्षेत्र संकुल (High Spin) कहा जाता है।

तालिका 2.1 दुर्बल क्षेत्र (उच्च-चक्रण (High Spin) या चक्रण मुक्त (Spin-Free)) अष्टकोणीय संकुलों में t_{2g} और e_g समुच्चय में d^x इलेक्ट्रॉन ($x = 1$ से 10) के वितरण की व्याख्या दी गयी है, जहां ($n =$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या)।

$S =$ परिणामी चक्रण $= n/2$, $p+q=x = 1, 2, \dots, 8, 9$ या 10)। यहाँ $\Delta_0 < P$ ।

तालिका 2.1 d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण

d^x आयन	t_{2g} और e_g कक्षाओं में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण		$t_{2g}^p e_g^q$ विन्यास	n	$S = n/2$
	t_{2g} (निम्न ऊर्जा)	e_g (उच्च ऊर्जा)			
d^1	$\uparrow \uparrow \uparrow$	— — —	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	$1/2$
d^2	$\uparrow \uparrow \uparrow$	— — —	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	1
d^3	$\uparrow \uparrow \uparrow$	— — —	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	$3/2$
d^4	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	— — —	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	2
d^5	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	— — —	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$5/2$
d^6	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	— — — \uparrow	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	2
d^7	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	\uparrow — —	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$3/2$
d^8	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$	$t_{2g}^5 e_g^2$	2	1
d^9	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$1/2$
d^{10}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$t_{2g}^7 e_g^4$	0	0




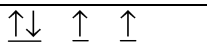
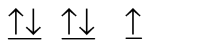
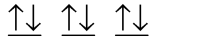
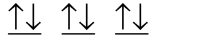
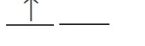
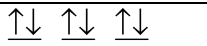
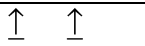
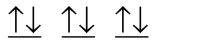

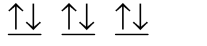
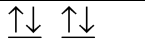
टिप्पणी

2. जब लिगेण्ड प्रबल होते हैं : अष्टकोणीय संकुलों, जिसमें प्रबल लिगेण्ड होते हैं, तो इस तरह से हुंड के नियमों का पालन नहीं होता है। पहले प्रबल छह इलेक्ट्रॉनों में t_{2g} कक्षक में जाते हैं और शेष चार इलेक्ट्रॉन e_g कक्षक में जाते हैं, जिन्हें तालिका 2.2 में दिखाया गया है। अष्टकोणीय संकुल में प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड होते हैं, जिन्हें प्रबल क्षेत्र या उच्च-क्षेत्र संकुल कहा जाता है।

तालिका 2.2 t_{2g} और e_g कक्षक में d^x इलेक्ट्रॉनों ($x = 1$ से 10) के वितरण को प्रबल (er) क्षेत्र (निम्न चक्रण (Low Spin) या चक्रण युग्म (Spin-Pair)) अष्टकोणीय संकुल ($n =$ अयुग्म इलेक्ट्रॉन की संख्या),

$S =$ परिणामी चक्रण $= n/2$, $p+q=x = 1, 2, \dots, 8, 9$ या 10)। यहाँ $\Delta_0 < P$ ।

तालिका 2.2 t_{2g} और e_g कक्षक में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण

d^x आयन	t_{2g} और e_g कक्षाओं में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण		t_{2g}^p e_g^q विन्यास	n	$S = n/2$
	t_{2g} (निम्न ऊर्जा)	e_g (उच्च ऊर्जा)			
d^1		— — —	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	1/2
d^2		— — —	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	1
d^3		— — —	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	3/2
d^4		— — —	$t_{2g}^4 e_g^1$	2	2
d^5		— — —	$t_{2g}^5 e_g^2$	1	1/2
d^6		— — —	$t_{2g}^6 e_g^2$	0	0
d^7			$t_{2g}^6 e_g^2$	1	1/2
d^8			$t_{2g}^6 e_g^2$	2	1
d^9			$t_{2g}^6 e_g^3$	1	1/2
d^{10}			$t_{2g}^7 e_g^4$	0	0

निम्नलिखित बिंदुओं को d_n इलेक्ट्रॉनों के वितरण में परिभाषित किया जा सकता है।

(i) d^1 , d^2 और d^3 विन्यासों के लिए प्रबल या दुर्बल क्षेत्र दोनों ही स्थिति में, इलेक्ट्रॉनों को d^8 , d^9 और d^{10} विन्यासों के लिए, निम्न ऊर्जा t_{2g} - स्तर (अधिक स्थिर) में जाता है, पहले छह इलेक्ट्रॉनों को जाता है t_g - स्तर और शेष दो (d^8 आयन के स्थिति में), तीन (d_9 आयन की स्थिति में) और हमारे (d_{10} आयन के स्थिति में) इलेक्ट्रॉनों e_g स्तर के पास जाते हैं। इस प्रकार, d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 और d^{10} विन्यासों के इलेक्ट्रॉनों का वितरण t_{2g} और e_g दोनों प्रबल और दुर्बल अष्टकोणीय लिगेण्ड क्षेत्र के लिए समान है।

(ii) d^4 , d^5 , d^6 और d^7 विन्यास में से प्रत्येक के लिए दुर्बल और प्रबल लिगेण्ड क्षेत्रों में इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था में अंतर है।

(iii) अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या (n): उच्च-चक्रण (High-Spin) और निम्न-चक्रण (Low-Spin) संकुल। d^4 , d^5 , d^6 और d^7 आयनों के दुर्बल क्षेत्र संकुलों में (समान आयनों) प्रबल क्षेत्र संकुलों की तुलना में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों (n) की अधिक संख्या होती है और इस प्रकार परिणामी चक्रण (Resultant Spin) (S) के उच्च मान होते हैं। यह इस कारण से है कि दुर्बल-क्षेत्र और प्रबल-क्षेत्र संकुलों को क्रमशः चक्रण-मुक्त या उच्च-चक्रण (HS के रूप में) और चक्रण-युग्मित या निम्न-चक्रण (LS) संकुल कहा जाता है। याद रखें कि VBT ने इन संकुलों को क्रमशः आयनिक (Pauling) या बाहरी-कक्षीय (हगगिन (Huggin)) और सहसंयोजक (Pauling) या आंतरिक-कक्षीय (हगगिन (Huggin)) संकुलों के रूप में कहा है।

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या (अर्थात्, परिणामी चक्रण का मान, S) स्थितियाँ में d^1 से d^3 और d^8 से d^{10} दोनों क्षेत्रों में समान है, और यह इस कारण से है कि इन विन्यासों के लिए HS - और LS - संकुलों का निर्माण नहीं होता है।

HS -संकुलों का अनुचुम्बकत्व LS - संकुलों की तुलना में बड़ा है, जो कि तालिका 2.1 और 2.2 से स्पष्ट है। HS -संकुल में LS -संकुल (यानी, S के छोटे मान) की तुलना में अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (यानी, S का बड़ा मान) है।

Δ_0 के परिमाण को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting the Magnitude of Δ_0)

Δ_0 का परिमाण निम्नलिखित कई कारकों पर निर्भर करता है।

A. धात्विक धनायन की प्रकृति (Nature of Metal Cation)

धात्विक धनायन की प्रकृति के प्रभावों का अध्ययन इस प्रकार किया जा सकता है:

1. समान धातु के धनायन पर अलग-अलग आवेश (Different Charges

on the Cation of Same Metal): एक ही धातु के समान ऑक्सीकरण अवस्था वाले Δ_0 का मान लगभग समान होता है, लेकिन उच्च ऑक्सीकरण वाले अवस्था का मान Δ_0 से अधिक होता है। उदाहरण के लिए,

(a)	Δ_0 for $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 10,400 \text{ cm}^{-1}$... $3d^6$
	Δ_0 for $[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 13,700 \text{ cm}^{-1}$... $3d^5$
(b)	Δ_0 for $[\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 9,300 \text{ cm}^{-1}$... $3d^7$
	Δ_0 for $[\text{Co}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 18,200 \text{ cm}^{-1}$... $3d^6$

इसका कारण यह है कि उच्च ऑक्सीकरण अवस्था के साथ केंद्रीय आयन (यानी, उच्च आवेश के साथ) लिगेण्ड को अधिक प्रभावी ढंग से ध्रुवीकृत करेगा और इस तरह लिगेण्ड ऐसे लिगेण्ड, कम ऑक्सीकरण अवस्था को धनायन करने

टिप्पणी

की तुलना में इस प्रकार के धनायन का अधिक निकटता से प्राप्त करेगा या अभिगम करेगा, जिसके परिणामस्वरूप अधिक विपाटन होगा।

2. विभिन्न धातुओं के धनायन पर विभिन्न आवेश (Different Charges on the Cation of Different Metals):

उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले धनायन का मान निम्न ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में Δ_0 होता है। उदाहरण के लिए,

$$\Delta_0, [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ के लिए } 12400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0, [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} \text{ के लिए } 17400 \text{ cm}^{-1}$$

3. धनायनों के साथ समान आवेश वाले संकुलों के स्थितियों में, लेकिन d -इलेक्ट्रॉनों की अलग-अलग संख्या के साथ, d -इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि के साथ Δ_0 की कमी होती है। उदाहरण के लिए,

$$\Delta_0, [\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ के लिए } 9,300 \text{ cm}^{-1} \quad \dots 3d^7$$

$$\Delta_0, [\text{Ni}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ के लिए } 8,400 \text{ cm}^{-1} \quad \dots 3d^8$$

ऊपर वर्णित प्रकरणों 1, 2 और 3 के संयोजन से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि:

(a) एक ही ज्यामिति और एक ही लिगेंड वाले संकुलों के लिए, लेकिन d -इलेक्ट्रॉनों की अलग-अलग संख्या होने के कारण, केंद्रीय धातु धनायन (d -इलेक्ट्रॉनों $\propto 1/\Delta_0$ की संख्या) में d -इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि के साथ Δ_0 की मात्रा घट जाती है।

(b) d -इलेक्ट्रॉनों की समान संख्या वाले संकुलों की स्थिति में Δ_0 का परिमाण केंद्रीय धातु धनायन (ऑक्सीकरण अवस्था $\propto \Delta_0$) पर आवेश (यानी, ऑक्सीकरण अवस्था) की वृद्धि के साथ बढ़ता है।

4. धनायन के d -कक्षीय क्वांटम संख्या (n): Δ_0 की वृद्धि लगभग 30–50% $3d^n$ से $4d_n$ तक और उसी प्रकार $4d_n$ से $5d_n$ संकुलों तक होती है।

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 23,000 \text{ cm}^{-1} \quad \dots 3d^6$$

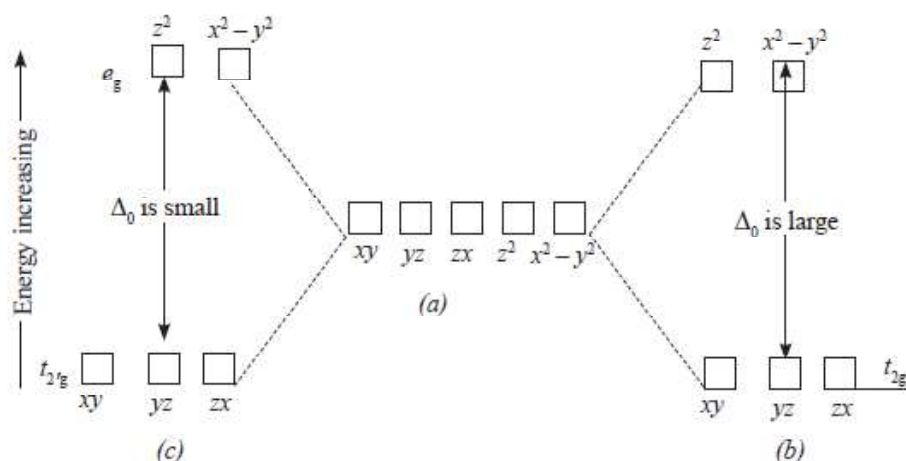
$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Rh}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 34,000 \text{ cm}^{-1} \quad \dots 4d^6$$

$$\Delta_0 \text{ for } [\text{Ir}^{3+}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 41,000 \text{ cm}^{-1} \quad \dots 5d^6$$

B. वर्णक्रमीय रसायन शृंखला (Spectro Chemical Series)

वर्णक्रमीय रसायन शृंखला लिगेंड सामर्थ्य पर सुव्यवस्थित किए गए लिगेंडों की एक सूची है और ऑक्सीकरण संख्या, समूह और इसकी पहचान के आधार पर धातु आयनों की एक सूची है। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत या CFT में, लिगेंड d कक्षक (Δ) के बीच ऊर्जा में अंतर को संशोधित करते हैं जिसे लिगेंड या क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन पैरामीटर (Crystal Field Splitting Parameter) के लिए लिगेंड क्षेत्र विपाटन पैरामीटर (Ligand Field Splitting Parameter) कहा जाता है, जो मुख्य रूप से समान धातु-लिगेंड संकुल के रंग में अंतर परिलक्षित होता है।

हमने पहले देखा है कि प्रबल लिगेण्ड वे होते हैं जो केंद्रीय धातु आयन पर एक प्रबल क्षेत्र का विस्तार करते हैं और इसलिए उच्च विपाटन की सामर्थ्य होती है जबकि दुर्बल लिगेण्ड में निम्न विपाटन की सामर्थ्य होती है क्योंकि वे केंद्रीय धातु धनायन पर दुर्बल क्षेत्र को बाहर निकालते हैं। इसे चित्र 2.3 में दिखाया गया है जहां प्रबल लिगेण्ड CN^- , Δ_0 का बड़ा मान देता है और दुर्बल लिगेण्ड F^- उत्पन्न Δ_0 का एक छोटा मान देता है।



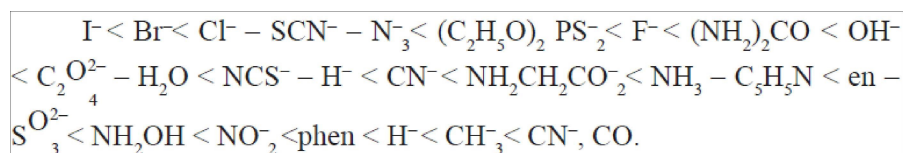
चित्र 2.3 एक अष्टकोणीय संकुल में प्रबल और दुर्बल लिगेण्डों की उपस्थिति में पांच d -कक्षक का विपाटन

चित्र 2.3 में,

- मुक्त धातु आयन में पांच d -कक्षक
- प्रबल लिगेण्डों की उपस्थिति में d -कक्षक का विपाटन
- दुर्बल लिगेण्डों की उपस्थिति में d -कक्षक का विपाटन।

चित्र 2.3 से पता चलता है कि न केवल Δ_0 , जो कक्षक के t_{2g} और e_g - समूह के बीच ऊर्जा अंतर को दर्शाता है, प्रबल क्षेत्र की तुलना में दुर्बल क्षेत्र संकुल में कम है, बल्कि यह भी कि दोनों दुर्बल क्षेत्र के t_{2g} और e_g -स्तर समान रूप से प्रबल क्षेत्र की तुलना में, अलग-थलग (मुक्त पृथक) धातुई आयन के पांच अपकृष्ट (Degenerate) d -कक्षक के क्षेत्र के करीब हैं।

d - कक्षक विपाटन के कारण सामान्य लिगेण्डों को उनकी बढ़ती विपाटन सामर्थ्य के क्रम में व्यवस्थित किया जा सकता है। इस शृंखला को वर्णक्रमीय रसायन शृंखला कहा जाता है और नीचे दिया गया है:



संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

इस शृंखला से पता चलता है कि शृंखला में Δ_0 का मान भी बाएं से दाएं बढ़ता है।
ऊपर दर्शायी गई सामान्य लिगेण्डों के क्षेत्र की सामर्थ्य का अनुक्रम, वास्तव में,
केंद्रीय धातु आयन की प्रकृति और संकुल की ज्यामिति से स्वतंत्र है।

वर्णक्रमीय रसायन शृंखला में बाएं से दाएं आगे बढ़ने पर Δ_0 के मान में वृद्धि
तालिका 2.3 में दिए गए कुछ अष्टकोणीय संकुलों के लिए Δ_0 के मानों से काफी स्पष्ट
है, जो स्पष्ट रूप से दर्शाता है कि $6Br^- \rightarrow 3en$ से आगे बढ़ने पर, क्षेत्र की सामर्थ्य
लिगेण्ड बढ़ता है, Δ_0 का मान भी तदनुसार बढ़ता है।

तालिका 2.3 Δ_0 मान (जैसे, t_{2g} और e_g के स्तर के बीच ऊर्जा अंतर) कुछ
अष्टकोणीय संकुलों के लिए $सेमी^{-1}$ में

Ligands →	6 Br	< 6Cl	< 6H ₂ O	< 6NH ₃	< 3 en
Metal Ion	Field Strength Increasing →				
Ni (II)	7000 cm^{-1}	< 7200 cm^{-1}	< 8500 cm^{-1}	< 10800 cm^{-1}	< 11500 cm^{-1}
Cr (III)	–	13800	< 17400	< 21600	< 21900
Co (III)	–	–	18200	< 23000	< 23200
Rh (III)	19000	< 20300	< 27000	< 34100	< 34600
	Δ ₀ Values (in cm^{-1}) also Increasing →				

Ligands = लिगेण्ड

Metal Ion = धात्विक आयन

Field Strength Increasing = क्षेत्र सामर्थ्य में वृद्धि

Δ_0 Values ($in\ cm^{-1}$) = Δ_0 मान ($सेमी^{-1}$ में)

माध्य युग्मन ऊर्जा (Mean Pairing Energy) (*P*)

एक ही कक्षक में इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण के विरुद्ध दो इलेक्ट्रॉनों के युग्मन के
लिए जिस ऊर्जा की आवश्यक होता है उसे माध्य युग्मन ऊर्जा कहा जाता है जो एक
इलेक्ट्रॉन युग्म है। यह आमतौर पर $सेमी^{-1}$ में व्यक्त किया जाता है। युग्मन ऊर्जा
 d -इलेक्ट्रॉनों के प्रमुख ऊर्जा स्तर (n) पर निर्भर करती है। यदि t_{2g} और e_g कक्षको
में युग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या है, तो, m इलेक्ट्रॉन युग्म = $mP\ cm^{-1}$ के लिए
कुल युग्मन ऊर्जा (Total Pairing Energy)।

एक अष्टकोणीय संकुल के चक्रण अवस्था का पूर्वानुमान (Predicting Spin State of an Octahedral Complex)

एक अष्टकोणीय संकुल के चक्रण अवस्था का पूर्वानुमान Δ_0 और P के मानों की तुलना
करके अनुमानित की जा सकती है, Δ_0 के कारण कई इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षक को घेरने

के लिए बाध्य होते हैं जबकि P में इलेक्ट्रॉनों को t_{2g} कक्षक में जोड़ने से रोका जाता है।

(i) जब $\Delta_0 > P$, इलेक्ट्रॉनों की युग्म बनती है और इसलिए कम चक्रण अष्टकोणीय संकुल प्राप्त होता है।

(ii) जब $\Delta_0 < P$, इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होते हैं और इसलिए उच्च चक्रण अष्टकोणीय संकुल प्राप्त होते हैं।

निम्न-चक्रण और उच्च-चक्रण संकुल के कुछ उदाहरण तालिका 2.4 में दिए गए हैं।

तालिका 2.4 कुछ LS और HS अष्टकोणीय संकुलों के उदाहरण

d^n विन्यास	संकुलों के उदाहरण	P (cm ⁻¹) के मान	Δ_0 (cm ⁻¹) के मान	चक्रण-अवस्था		Δ_0 और P के सापेक्ष चुंबकत्व
				CFT के द्वारा पूर्वानुमान	प्रयोगात्मक रूप से देखें	
d^4	[Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	23500	13900	HS	HS	$\Delta_0 < P$
	[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺	28800	21000	HS	HS	$\Delta_0 < P$
	[Mn(CN) ₆] ³⁻	28800	38500	LS	LS	$\Delta_0 > P$
d^5	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	25500	7800	HS	HS	$\Delta_0 < P$
	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	30000	13700	HS	HS	$\Delta_0 < P$
d^6	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	17600	10400	HS	HS	$\Delta_0 < P$
	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	17600	33000	LS	LS	$\Delta_0 > P$
	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	21000	23000	LS	LS	$\Delta_0 > P$
	[CoF ₆] ³⁻	21000	13000	HS	HS	$\Delta_0 < P$
d^7	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	22500	9300	HS	HS	$\Delta_0 < P$

C. क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (Crystal Field Stabilization Energy)

चित्र 2.3 से यह स्पष्ट है कि इलेक्ट्रॉन स्थिरता प्राप्त करने के लिए निम्न ऊर्जा (t_{2g}) कक्षको पर जुड़ेंगे। t_{2g} कक्ष में प्रवेश करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन $0.4\Delta_0$ इकाइयों द्वारा जटिल आयन को स्थिर करता है और उच्च इलेक्ट्रॉन (e_g) कक्ष में प्रवेश करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन $0.6\Delta_0$ तक जटिल आयन को अस्थिर करता है, अर्थात्, दोनों स्थितियों में स्थिरीकरण ऊर्जा क्रमशः $0.4\Delta_0$ और $0.6\Delta_0$ है। इलेक्ट्रॉनों द्वारा कक्षकों को प्राथमिकता (Preference) से भरने से प्राप्त ऊर्जा को क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (Crystal Field Stabilization Energy या CFSE) के रूप में जाना जाता है। संकुल की CFSE की मात्रा को कम करें, संकुल की स्थिरता अधिक है। व्युत्पत्ति CFSE के लिए नीचे चर्चा की गई है।

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

T_{2g} विन्यास युक्त एक d^x आयन पर विचार करें जिसमें t_{2g} समूह में इलेक्ट्रॉनों की संख्या p है, e_g समुच्चय और $x = p + q$ में इलेक्ट्रॉनों की संख्या q है। तो,

$$\begin{aligned} t_{2g} \text{ विन्यास के लिए ऊर्जा में परिवर्तन } (\Delta_0 \text{ के संदर्भ में}): \\ &= e_g \text{ समुच्चय में } q \text{ इलेक्ट्रॉनों के कारण ऊर्जा में } T_{2g} \text{ समुच्चय+ लाभ में } p \\ &\quad \text{इलेक्ट्रॉनों के कारण ऊर्जा में हानि} \\ &= -0.4 \Delta_0 \times p + 0.6 \Delta_0 \times q \\ &= [-0.4p + 0.6q] \Delta_0 \end{aligned} \quad (1)$$

अब, $\Delta_0 = 10 Dq$ के बाद से, उपरोक्त अभिव्यक्ति को निम्न रूप में भी लिखा जा सकता है:

$$\begin{aligned} t_{2g} \text{ विन्यास के लिए ऊर्जा में परिवर्तन } (Dq \text{ के संदर्भ में}) \\ &= [-0.4p + 0.6q] \times 10 Dq \\ &= [-4p + 6q] Dq \end{aligned} \quad (2)$$

इस प्रकार समीकरणों (1) और (2) t_{2g} विन्यास युक्त d^x आयन की ऊर्जा देते हैं। t_{2g} विन्यास युक्त d^x आयन के लिए ऊर्जा में परिवर्तन की गणना ऊपर के क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (CFSE) को d^x आयन के रूप में की जाती है, क्योंकि यह अपनी ऊर्जा को कम करके $d -$ कक्षीय को स्थिर करता है जिसके परिणामस्वरूप t_{2g} और e_g जैसे कक्षक में विपाटित होता है।

समीकरणों (1) और (2) के व्युत्पादन में हमने d^x आयन की युग्मन ऊर्जा, P को नहीं माना है, जो कि एक ही कक्षक में इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण (Electron-Electron Repulsion) के विरुद्ध दो इलेक्ट्रॉनों को युग्मित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा है। यदि आयन की युग्मन ऊर्जा किसी दिए गए d^x आयन के t_{2g} विन्यास में भी शामिल है, तो आयन का CFSE अभिव्यक्ति द्वारा दिया जाता है:

$$\text{CFSE} = [-0.4p + 0.6q] \Delta_0 + mP \quad (3)$$

$$= [-4p + 6q] Dq + mP (\because \Delta_0 = 10Dq) \quad (4)$$

यहां m कक्षको के t_{2g} और e_g समुच्चय में युग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या है। समीकरणों (3) और (4) का उपयोग CFSE मानों (क्रमशः Δ_0 और Dq , के संदर्भ में) की गणना करने के लिए किया गया है।

उच्च स्पिन और निम्न स्पिन अष्टकोणीय संकुलों के d^0 से d^{10} आयनों के लिए। उपरोक्त समीकरणों के द्वारा गणना किए गए मान तालिका 2.5 और तालिका 2.6 में सूचीबद्ध हैं। तालिका 2.5 में, दुर्बल क्षेत्र (चक्रण मुक्त या उच्च चक्रण) अष्टकोणीय संकुलों में केंद्रीय धातु आयन के d^x विन्यास ($x = 0$ से 10) के लिए CFSE मान (Δ_0 और Dq की इकाइयों में)। $m = t_{2g}$ और e_g कक्षक में युग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या, $p =$ माध्य युग्मन ऊर्जा, $p+q = x = 0, 1, 2, \dots, 8, 9$ या 10।

तालिका 2.5 CFSE दुर्बल क्षेत्र में केंद्रीय धातु आयन मान

d^x विन्यास	$T^p_{2g}e^q_g$ विन्यास	m	CFSE = $[-0.4p+0.6q] \Delta_0 + mP$ = $[-0.4p + 0.6q] \times 10Dq + mP$ = $[-4p + 6q] Dq + mP$
d^0	$t^0_{2g} e^0_g$	0	$0.0 \Delta_0 (0.0 Dq)$
d^1	$t^1_{2g} e^0_g$	0	$-0.4 \Delta_0 (-4Dq)$
d^2	$t^2_{2g} e^0_g$	0	$-0.8 \Delta_0 (-8 Dq)$
d^3	$t^3_{2g} e^0_g$	0	$-1.2 \Delta_0 (-12Dq)$
d^4	$t^3_{2g} e^1_g$	0	$-0.6 \Delta_0 (-6Dq)$
d^5	$t^3_{2g} e^2_g$	0	$-0.0 \Delta_0 (0.0Dq)$
d^6	$t^4_{2g} e^2_g$	1	$-0.4 \Delta_0 (-4Dq) + P$
d^7	$t^5_{2g} e^2_g$	2	$-0.8 \Delta_0 (-8 Dq) + 2P$
d^8	$t^6_{2g} e^2_g$	3	$-1.2 \Delta_0 (-12 Dq) + 3P$
d^9	$t^6_{2g} e^3_g$	4	$-0.6 \Delta_0 (-6 Dq) + 4P$
d^{10}	$t^6_{2g} e^4_g$	5	$0.0 \Delta_0 (0.0 Dq) + 5P$

तालिका 2.6 में प्रबल क्षेत्र में केंद्रीय धातु आयन (चक्रण की युग्मित या निम्न चक्रण) के d^x विन्यास ($x = 0$ से 10) के लिए CFSE मान (Δ_0 और Dq की इकाइयों में) को अष्टकोणीय संकुलों में।

जहाँ, $m = t_{2g}$ और e_g कक्षक में युग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या, $p =$ माध्य युग्मन ऊर्जा, $p+q = x = 0, 1, 2, \dots, 8, 9$ या 10।

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

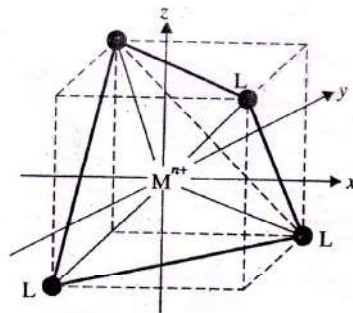
तालिका 2.6 CFSE प्रबल क्षेत्र में केंद्रीय धातु आयन मान

d^n Configuration	$t^m_{2g} e^q_g$ Configuration	m	CFSE = $[-0.4p+0.6q] \Delta_0 + mP$ = $[-0.4p + 0.6q] \times 10Dq + mP$ = $[-4p + 6q] Dq + mP$
d^0	$t^0_{2g} e^0_g$	0	$0.0 \Delta_0 (0.0 Dq)$
d^1	$t^1_{2g} e^0_g$	0	$-0.4 \Delta_0 (-4Dq)$
d^2	$t^2_{2g} e^0_g$	0	$-0.8 \Delta_0 (-8 Dq)$
d^3	$t^3_{2g} e^0_g$	0	$-1.2 \Delta_0 (-12 Dq)$
d^4	$t^4_{2g} e^0_g$	1	$-1.6 \Delta_0 (-16 Dq) + P$
d^5	$t^5_{2g} e^0_g$	2	$-2.0 \Delta_0 (-20 Dq) + 2P$
d^6	$t^6_{2g} e^0_g$	3	$-2.4 \Delta_0 (-24 Dq) + 3P$
d^7	$t^6_{2g} e^1_g$	3	$-1.8 \Delta_0 (-18 Dq) + 3P$
d^8	$t^6_{2g} e^2_g$	3	$-1.2 \Delta_0 (-12 Dq) + 3P$
d^9	$t^6_{2g} e^3_g$	4	$-0.6 \Delta_0 (-6 Dq) + 4P$
d^{10}	$t^6_{2g} e^4_g$	5	$0.0 \Delta_0 (0.0 Dq) + 5P$

चतुष्कोणीय संकुल में क्रिस्टल क्षेत्र का विभाजन (Crystal Field Splitting in Tetrahedral Complexes)

चतुष्कोणीय संकुल (Tetrahedral Complex) $[ML_4]^{n+}$ में लिगेंड घन के रूप में वैकल्पिक सिरों पर जुड़ते हैं, जिसके केंद्र में धात्विक धनायन रखा जाता है (देखें चित्र 2.4 देखें)। चार अक्ष तीन अक्षों के बीच स्थित हैं, अर्थात्, x, y और z जो घन के छह फलकों के केंद्र की ओर अग्रसर होते हैं और किसी वर्ण घन के केंद्र से होकर जाते हैं। तो, t_{2g} कक्षक (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) अक्षों के बीच में स्थित रहते हैं, अर्थात्, सीधे लिगेंड के मार्ग में। इसलिए ये कक्षक लिगेंडों से अधिक प्रतिकारक बल का अनुभव करेंगे। e_g ($d_{z^2} / d_{x^2-y^2}$) कक्षक अक्षों के साथ स्थित रहते हैं, अर्थात् लिगेंड के बीच की जगह के साथ, इस प्रकार कम प्रतिकारक बल का अनुभव होगा।

इस प्रकार t_{2g} कक्षक की ऊर्जा में वृद्धि होगी जबकि e_g कक्षक की ऊर्जा कम हो जाएगी।



चित्र 2.4 चतुष्कोणीय संकुल आयन, $[ML_4]^{n+}$ में धात्विक आयन (M^{n+}) के चारों ओर चार लिगेंडों (L) की चतुष्कोणीय व्यवस्था

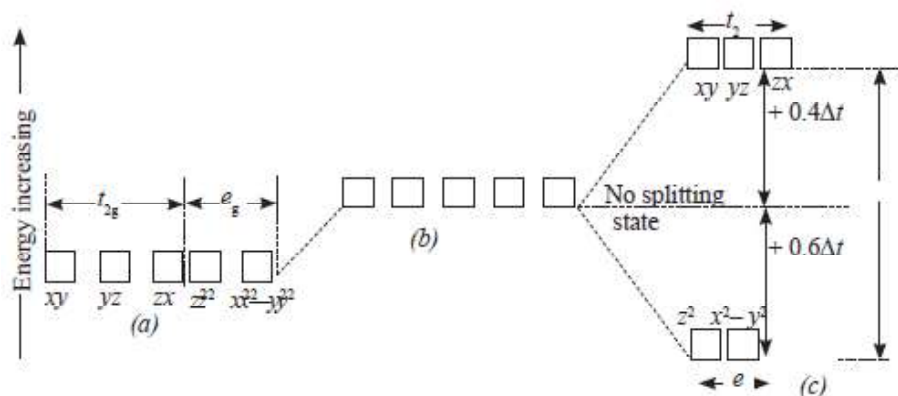
टिप्पणी

बाद में d -कक्षक फिर से दो समूह में विपाटित (Splitted) हो गए जैसा कि चित्र 2.5 में दिखाया गया है। अष्टकोणीय संकुलों (Octahedral Complexes) के स्थिति में मनाया गया t_{2g} और e_g कक्षक की ऊर्जा का क्रम उल्टा है। चतुष्कोणीय संकुलों के लिए t_{2g} और e_g कक्षक के बीच ऊर्जा अंतर को Δt के रूप में नामित किया गया है। यह दिखाया गया है कि $\Delta t < \Delta_0$, क्योंकि t_{2g} कक्षक सीधे लिगेंड की ओर इंगित नहीं करते हैं और साथ ही अष्टकोणीय संकुलों में छह लिगेंड के विपरीत चतुष्कोणीय संकुलों में केवल चार लिगेंड होते हैं, समान धातु और लिगेंड के लिए समान ही अंतर परमाणु दूरियां (Intermolecular Distance) हैं। यह भी दिखाया गया है कि, $\Delta t = 0.45 \Delta_0$ ।

इस प्रकार t_2 अवस्था की ऊर्जा $0.4 \Delta t = 0.18 \Delta_0$ से बढ़ी है जबकि e_g अवस्था की ऊर्जा $0.6 \Delta t = 0.27 \Delta_0$ से घटी है। संबंध अर्थात् $\Delta t = 0.45 \Delta_0$ से यह भी पता चलता है कि, अन्य गुण समान होने के कारण, चतुष्कोणीय संकुलों में विपाटित होने वाला क्रिस्टल क्षेत्र (Intermolecular Distance) एक अष्टकोणीय संकुल में लगभग आधा परिमाण होगा।

चतुष्कोणीय संकुल के स्थिति में, चूंकि Δt आमतौर पर P ($\Delta t < P$) से कम है, इसलिए इलेक्ट्रॉन अयुग्मित (Unpaired) रहते हैं और इसलिए केवल उच्च चक्रण चतुष्कोणीय संकुल (High Spin Tetrahedral Complex) को जाना जाता है, अर्थात्, निम्न संकुल (Low Complexes)।

नोट : अधोलिखित g का उपयोग चतुष्कोणीय संकुल में d -कक्षक के विपाटन के लिए नहीं किया जाता है क्योंकि एक चतुर्षाश्वीय (Tetrahedron) में समरूपता (Symmetric) का कोई केंद्र नहीं है। प्रतीक g का उपयोग लिगेंड क्षेत्र (Ligand Field) के लिए किया जाता है, जिसमें सममिति(समरूपता) का केंद्र होता है।



चित्र 2.5 चतुष्कोणीय संकुल में पाँच d -कक्षक (कक्षकों) का विभाजन, (a) केंद्रीय धात्विक धनायन पर पांच अपकृष्ट d -कक्षक जो किसी भी लिगेंड क्षेत्र से मुक्त हैं (b) परिकल्पित अपकृष्ट d -कक्षक एक उच्च ऊर्जा स्तर पर (c) चतुष्कोणीय संकुल में चार लिगेंडों के प्रभाव के तहत

e और t_2 कक्षक में d -कक्षक का विपाटन

टिप्पणी

चतुष्कोणीय संकुलों (Tetrahedral Complexes) में d^x इलेक्ट्रॉनों ($x = 1 - 10$) का वितरण

यह ऊपर चर्चा की गई है कि केवल उच्च चक्रण चतुष्कोणीय संकुलों को जाना जाता है। इन संकुलों की स्थिति में, e और t_2 कक्षक में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण हुंड के नियम (Hund Law) के अनुसार होता है, अर्थात्, इलेक्ट्रॉन केवल तभी जोड़ेगा जब पांच d -कक्षक में से प्रत्येक कम से कम पूर्ण रूप से भरा हो। इलेक्ट्रॉनों के युग्म e कक्षक से शुरू होगी, क्योंकि इन कक्षक में t_2 कक्षक की तुलना में निम्न ऊर्जा होती है। उच्च चक्रण चतुष्कोणीय संकुलों में d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण तालिका 2.7 में दिखाया गया है।

तालिका 2.7 में उच्च चक्रण चतुष्कोणीय संकुलों में e और t_2 कक्षक में d^x इलेक्ट्रॉनों ($x = 1$ से 10) का वितरण ($n =$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या, $p+q=x = 1, 2, \dots, 8, 9$ या 10 है।)। जहाँ $\Delta t < P$ है।

तालिका 2.7 d^x इलेक्ट्रॉनों का वितरण

d^x Ions	$e^p t_2^q$ Configuration	n	CFSE = $-0.27 \Delta_0 \times p + 0.18 \Delta_0 \times q$ = $[-0.27 \times p + 0.18 \times q] \Delta_0$
d^1	$e^1 t_2^0$	1	$[-0.27 \times 1 + 0.18 \times 0] \Delta_0 = -0.27 \Delta_0$
d^2	$e^2 t_2^0$	2	$[-0.27 \times 2 + 0] \Delta_0 = -0.54 \Delta_0$
d^3	$e^2 t_2^1$	3	$[-0.27 \times 2 + 0.18 \times 1] \Delta_0 = -0.36 \Delta_0$
d^4	$e^2 t_2^2$	4	$[-0.27 \times 2 + 0.18 \times 2] \Delta_0 = -0.18 \Delta_0$
d^5	$e^2 t_2^3$	5	$[-0.27 \times 2 + 0.18 \times 3] \Delta_0 = 0.0 \Delta_0$
d^6	$e^3 t_2^3$	4	$[-0.27 \times 3 + 0.18 \times 3] \Delta_0 = -0.27 \Delta_0$
d^7	$e^4 t_2^3$	3	$[-0.27 \times 4 + 0.18 \times 3] \Delta_0 = -0.54 \Delta_0$
d^8	$e^4 t_2^4$	2	$[-0.27 \times 4 + 0.18 \times 4] \Delta_0 = -0.36 \Delta_0$
d^9	$e^4 t_2^5$	1	$[-0.27 \times 4 + 0.18 \times 5] \Delta_0 = -0.18 \Delta_0$
d^{10}	$e^4 t_2^6$	0	$[0.27 \times 4 + 0.18 \times 6] \Delta_0 = 0.0 \Delta_0$

चतुष्कोणीय संकुलों में d^x इलेक्ट्रॉनों ($x = 1 - 10$) का CFSE

CFT के अनुसार, एक उच्च चक्रण चतुष्कोणीय संकुलों के गठन के दौरान केंद्रीय धातु आयन की ओर आने वाले चार लिगेंड के प्रभाव में, केंद्रीय धातु आयन के d -कक्षक हैं। कम ऊर्जा दोगुना e_g कक्षक (d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक) और उच्च ऊर्जा तिगुना t_{2g} कक्षक (d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षक) में विभाजित होता है। जैसे e_g और t_{2g} कक्षक के बीच ऊर्जा अंतर को Δt से दर्शाया जाता है जो $0.45 \Delta_0$ के बराबर होता है। e कक्षक की ऊर्जा $0.6 \Delta t = 0.6 \times 0.45 \Delta_0 = 0.27 \Delta_0$ से कम हो जाती है और t_{2g} कक्षक का भार $0.4 \Delta t = 0.4 \times 0.45 \Delta_0 = 0.18 \Delta_0$ बिना विपाटन की ऊर्जा (Energy of Splitting) के सापेक्ष द्वारा बढ़ाई जाती है। इस प्रकार e कक्षक की ओर अग्रसर करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन d -कक्षक की ऊर्जा को घटाता है $-0.6 \Delta t = -0.27 \Delta_0$ जबकि t_{2g} कक्षक

में जाने से इसकी ऊर्जा $+ 0.4\Delta_0 = +0.18\Delta_0$ तक बढ़ जाती है। (–) और (+) संकेत, क्रमशः, चार लिगेण्ड के प्रभाव में उनके विभाजन के कारण होने वाली d -कक्षक की ऊर्जा में कमी और वृद्धि दर्शाते हैं। अब आइए एक d^x आयन पर विचार करें, जिसमें $e^p t^q_2$ विन्यास है, जिसमें p कक्षक के e अवस्था में इलेक्ट्रॉनों की संख्या है और q कक्षक के t_2 अवस्था में इलेक्ट्रॉनों की संख्या और $x = p+q$ है। स्पष्ट रूप से, क्रिस्टल क्षेत्र की विपाटन ऊर्जा CFSE (Crystal Field Stabilization Energy या CFSE) के लिए $e^p t^q_2$ विन्यास = ऊर्जा में हानि p इलेक्ट्रॉनों के कारण e अवस्था में कक्षक या + ऊर्जा के कारण q इलेक्ट्रॉनों के t_2 अवस्था कक्षक में लाभ।

या

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= -0.27\Delta_0 \times p + 0.18 \Delta_0 \times q \\ &= [-0.27 \times p + 0.18 \times q] \Delta_0 \end{aligned}$$

2.4 वर्ग समतल संकुल

हमने देखा है कि अष्टकोणीय संकुलों में, t_{2g} कक्षक (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) की ऊर्जा कम हो जाती है, जबकि उदाहरण के लिए कक्षक ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) कक्षक बढ़ा दिए जाते हैं) जबकि d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक (e_g कक्षक) की ऊर्जा कम हो जाती है) की वृद्धि हुई है। [संदर्भ के लिए चित्र 2.6 देखें]।

अब बढ़े हुए विपाटित अष्टकोणीय संकुल में, चूंकि ट्रांसलिगेण्ड (L_a लिगेण्ड) की दूरी केंद्रीय धातु की आयन से z -अक्ष, d -कक्षक के साथ-साथ z -अक्ष (अर्थात् Δ_0 कक्षक), yz सतह में d कक्षक (यानी d_{yz} कक्षक) और zx सतह में d -कक्षक (यानी d_{zx} कक्षक) अष्टकोणीय संकुल में xy सतह में d -कक्षक (यानी, d_{xy} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक) अष्टकोणीय संकुल में होने वाली अधिक प्रतिकर्षण की तुलना में लिगेण्ड्स से कम प्रतिकर्षण का अनुभव करते हैं। परिणामस्वरूप d_{z^2}, d_{yz} और d_{yz} कक्षक की ऊर्जा ऊपर उठती है [चित्र 2.6 (c) देखें]। इस प्रकार वर्ग समतल संकुलों में विभिन्न कक्षकों में d -कक्षक का विपाटन चित्र 2.2 में दिखाया गया है। वर्ग समतल संकुल में विभिन्न विभाजित d -कक्षक के बीच सापेक्ष ऊर्जा का क्रम अनिश्चित है, लेकिन चित्र 2.6 (d) में दर्शाए गए क्रम को वर्णक्रमीय रसायन श्रृंखला या स्पेक्ट्रोस्कोपिक आंकड़ों (Spectroscopic Data) से $5d^8$ विन्यासों के लिए स्थापित किया गया है। वर्गमूल समतल संकुल में d -कक्षक के विपाटन की सीमा केंद्रीय धातु परमाणु और लिगेण्ड की प्रकृति पर निर्भर करती है। $Co^{2+} (3d^7), Ni^{2+} (3d^8)$ और $Cu^{2+} (3d^9)$ के वर्गमूल समतल संकुलों के लिए अर्ध-मात्रात्मक गणना से पता चला है कि

$$\Delta_1 = \Delta_0, \Delta_2 = \frac{2}{3} \Delta_0 \text{ (या } 0.08 \Delta_0 \text{)} \text{ और इसलिए,}$$

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

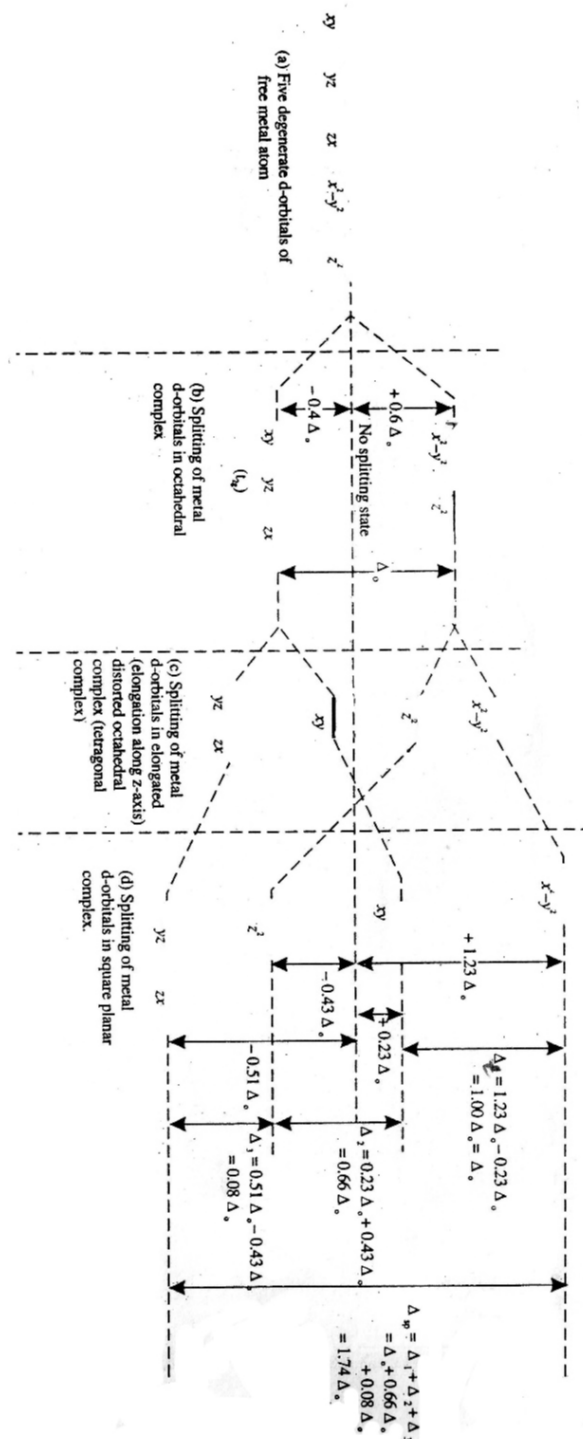
टिप्पणी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

$$\Delta_{sp} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = \Delta_0 + \frac{2}{3} \Delta_0 + \frac{1}{12} \Delta_0$$

$$= \Delta_0 + 0.66\Delta_0 + 0.08\Delta_0 = 1.74\Delta_0$$



चित्र 2.6 अष्टकोणीय, चतुष्कोणीय और वर्ग समतल संकुल में धातु d-कक्षक का विपाटन

$Pd^{2+} (4d^8)$ और $Pt^{2+} (5d^8)$ स्पेक्ट्रोस्कोपिक परिणामों के वर्ग समतल संकुलों के लिए दिखाया गया है कि:

$$\Delta_{sp} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = 1.3\Delta_0$$

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

2.5 क्रिस्टल क्षेत्र मापदण्ड या पैरामीटर को प्रभावित करने वाले कारक

Δ_0 या $10Dq$ का मान नीचे चर्चा दिए गए कारकों पर निर्भर करता है।

1. धातु आयन की प्रकृति।
2. लिगेण्डों की प्रकृति— यदि समान धातु आयन के संकुलों के लिए Δ_0 के मान अलग-अलग हैं, तो हम मानते हैं कि Δ_0 के मान नियमित रूप से भिन्न होते हैं। इसका अर्थ है कि Δ_0 का मान लिगेण्डों की प्रकृति पर निर्भर करता है। इस प्रकार क्रिस्टल क्षेत्र सामर्थ्य बढ़ने के क्रम में लिगेण्डों को व्यवस्थित किया जा सकता है और इस प्रकार प्राप्त श्रृंखला को वर्णक्रम रसायन श्रृंखला के रूप में जाना जाता है। जॉर्गेनसन (Jorgenson) (1962) ने पानी के लिगेण्ड के लिए एफ = 1.00 लेने वाले लिगेण्ड के लिए एक क्षेत्र फैक्टर (f) दिया है। जिन लिगेण्डों में 1.00 से कम ' f ' मान होता है उन्हें दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड के रूप में जाना जाता है और जिनके पास 1.00 से अधिक है उन्हें प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड कहा जाता है। कुछ सामान्य लिगेण्डों के लिए ' f ' के मान नीचे दिए गए हैं:

Ligand:	I^-	Br^-	SCN^-	Cl^-	NO_3^-	F^-	OH^-	$C_2O_4^{2-}$	CH_3COO^-	H_2O
' f ' value:	0.70	0.72	0.73	0.78	0.83	0.90	0.94	0.94	0.94	1.00
	NCS^-	NC^-	Py	NH_3	en	$dipy=phen$	NO_2^-	CN^-	CO	
	1.02	1.15	1.23	1.25	1.28	1.33	1.34	1.4	1.7	1.7

3. संकुलों की ज्यामितीय: जैसा कि पहले चर्चा की गई थी, अष्टकोणीय, चतुष्कोणीय और वर्ग समतल संकुल के लिए $10Dq$ के क्रम में हैं:

$$\Delta_{sp} > \Delta_0 > \Delta_t$$

$$1.3 \Delta_0 > \Delta_0 > 0.45 \Delta_0$$

या

यह क्रम निम्नलिखित तथ्यों के कारण है:

- (a) अष्टकोणीय संकुलों में छह लिगेण्ड शामिल हैं जबकि टेट्राहेड्रल संकुलों (Tetrahedral Complexes) में केवल चार लिगेण्ड शामिल हैं।
- (b) अष्टकोणीय संकुलों में लिगेण्ड $d_{x^2-y^2}$ d_z^2 कक्षक की दिशा में संपर्क करते हैं। जबकि चतुष्कोणीय संकुलों के स्थिति में ऐसा नहीं है। इस प्रकार

टिप्पणी

2.6 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुप्रयोग

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (Crystal Field Theory) के कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोगों निम्नलिखित हैं।

1. धातु संकुलों का रंग
2. स्पिनेल (Spinel) की क्रिस्टल संरचना

सामान्य सूत्र के मिश्रित ऑक्साइड, $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ खनिज स्पिनेल (Spinel), $MgAl_2O_4$ के नाम के बाद स्पिनेल (Spinel) कहलाते हैं। यहां $A^{2+} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{3+}, Zn^{2+}$ आदि, और $B^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$ आदि A^{2+} और B^{3+} आयन विभिन्न धातुओं या एक ही धातु के हो सकते हैं।

$A^{2+}B_2^{3+}O_4$ प्रकार के स्पिनेल को सामान्य या सरल और व्युत्क्रम स्पिनेल के रूप में वर्गीकृत किया गया है। सामान्य स्पिनेल में, सभी A^{2+} आयन और शेषयुक्त अर्ध B^{3+} आयन टेट्राहेड्रल छेदों (Octahedral Holes) में से एक की ओर अग्रसर होते हैं (ऐसे स्थान जहाँ एक धनायन को चार आयनों से घेरा जा सकता है) और सभी B^{3+} धनायन उपलब्ध अष्टकोणीय छेदों के अर्ध हिस्से पर अग्रसर होते हैं। सामान्य स्पिनेल को $A^{2+}[B_2^{3+}]O_4$ के रूप में दर्शाया गया है। यह प्रतिनिधित्व दिखाता है कि कोष्ठक के बाहर के धनायन (यानी, A^{2+} धनायन) ऑक्टाहेड्रल छेदों पर अग्रसर होते हैं।

सामान्य स्पिनेल के उदाहरण हैं:—

$Mg^{2+}[Cr_2^{3+}]O_4, Ni^{2+}[Cr_2^{3+}]O_4, Mn_3O_4$ या $Mn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4, Co_3O_4$ या $Co^{2+}[Co_2^{3+}]O_4$ आदि।

प्रतिलोम स्पिनेलों में, B^{3+} धनायन के सभी A^{2+} और अर्ध अष्टकोणीय में हैं और B^{3+} के अन्य अर्ध हिस्से चतुष्कोणीय छेद में हैं। व्युत्क्रम स्पिनेल को $B^{3+}[A^{2+}B^{3+}]O_4$ के रूप में दर्शाया गया है। इस सूत्र से पता चलता है कि चतुष्कोणीय छेद B^{3+} आयनों के अर्ध हिस्से पर और अष्टकोणीय छेदों द्वारा A^{2+} आयनों और शेष आधे B^{3+} आयनों द्वारा जुड़ जाते हैं। व्युत्क्रम स्पिनेल के उदाहरण हैं:—

$CuFe_2O_4$ या $Fe^{3+}[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4, MgFe_2O_4$

या $Fe^{3+}[Mg^{2+}Fe^{3+}]O_4, Fe_3O_4$

या $Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O_4$ आदि।

$A^{4+} B_2^{2+} O_4$ प्रकार के व्युत्क्रम स्पिनेल भी ज्ञात हैं। उदाहरण $TiZn_2O_4$ और $SnCo_2O_4$ हैं।

इन्हें क्रमशः $Zn^{2+} [Ti^{4+} Zn^{2+}] O_4$ और $Co^{2+} [Sn^{4+} Co^{2+}] O_4$ के रूप में दर्शाया गया है।

अब देखते हैं कि CFT स्पिनेल की संरचना का पूर्वानुमान लगाने में कैसे मदद करता है। उदाहरण के लिए CFT की मदद से यह दिखाया जा सकता है कि ऑक्साइड Mn_3O_4 या $Mn^{2+} Mn^{3+} O_4$ एक सामान्य स्पिनेल क्यों है जबकि ऑक्साइड Fe_3O_4 या $Fe^{2+} Fe^{3+} O_4$ एक व्युत्क्रम स्पिनेल है। व्याख्या के लिए अष्टकोणीय और चतुष्कोणीय क्षेत्रों में CFSE मानों का उपयोग किया गया है। इसके लिए यह माना जाता है कि ऑक्साइड आयन, O^{2-} , पानी के अणु की तरह, दुर्बल क्षेत्र का उत्पादन करते हैं। $Mn^{3+} (d^4)$, $Fe^{3+}, Mn^{2+} (d^5)$ और $Fe^{2+} (d^6)$ के लिए CFSE मान (अर्थात् अष्टकोणीय और चतुष्कोणीय दुर्बल लिगेंड में), उच्च चक्रण क्षेत्र में दिए गए हैं: (ऋणात्मक संकेत नहीं माना गया है)।

	$Mn^{3+}(d^4)$	$Mn^{2+}(d^5)$	$Fe^{3+}(d^5)$	$Fe^{2+}(d^6)$
CFSE (Octahedral Weak Field):	$0.60\Delta_0$	0	0	$0.40\Delta_0$
CFSE (Tetrahedral Weak Field):	$0.18\Delta_0$	0	0	$0.27\Delta_0$

यह स्पष्ट है कि $Mn^{3+} (d^4)$ और $Fe^{2+} (d^6)$ आयनों के लिए CFSE मान चतुष्कोणीय स्थलों की तुलना में अष्टकोणीय के लिए अधिक हैं। इस प्रकार Mn^{3+} और Fe^{2+} आयन अष्टकोणीय स्थलों की ओर अग्रसर होते हैं, प्रणाली के CFSE मानों को अधिकतम करेंगे। इसलिए Mn_3O_4 में सभी Mn^{3+} आयन अष्टकोणीय स्थलों की ओर अग्रसर होते हैं और सभी Mn^{2+} आयन चतुष्कोणीय स्थलों में हैं, यानी, यह एक सामान्य स्पिनेल है और इसकी संरचना है, इसलिए $Mn^{2+} [Mn^{3+}] O_4$ के रूप में प्रतिनिधित्व किया जाता है। Fe_3O_4 में सभी Fe^{2+} आयन और Fe^{3+} आयनों का अर्ध हिस्सा अष्टकोणीय स्थलों में है, जबकि Fe^{3+} आयनों के शेष अर्ध चतुष्कोणीय स्थलों की ओर अग्रसर होते हैं। इस प्रकार यह एक व्युत्क्रम स्पिनेल है और इसलिए, $Fe^{3+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O_4$ के रूप में दर्शाया गया है।

3. ऑक्सीकरण अवस्थाओं का स्थिरीकरण (Stabilization of Oxidation States):

कुछ ऑक्सीकरण अवस्थाओं को प्राथमिकता से कुछ लिगेंड के साथ समन्वय करके स्थिर किया जाता है। इस तथ्य को CFSE मानों का उपयोग करके समझाया जा सकता है। उदाहरण के लिए,

(a) हालांकि H_2O अणु जो एक दुर्बल लिगेंड है, को Co^{2+} और Co^{3+} आयनों के साथ उच्च चक्रण अष्टकोणीय संकुल बनाने की उम्मीद की जानी चाहिए, अर्थात्

टिप्पणी

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ और $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ क्रमशः, प्रयोगों से पता चलता है कि Co^{2+} आयन को H_2O स्थिर करता है न कि Co^{3+} , अर्थात्, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ की तुलना में $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ अधिक स्थिर है। यह इस तथ्य के कारण है कि Co^{2+} (d^7) एक ही विन्यास (CFSE = $0.4 \Delta_0$) में Co^{3+} (d^6) की तुलना में दुर्बल अष्टकोणीय विन्यास (CFSE = $0.8 \Delta_0$) में CFSE का मान अत्यधिक है।

(b) यदि हम Co^{2+} और Co^{3+} आयनों के साथ NH_3 अणुओं के उपसहसंयोजक पर विचार करते हैं, तो यह देखा जा सकता है कि NH_3 जो एक प्रबल लिगेण्ड है Co^{2+} आयन की तुलना में $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ का निर्माण करके Co^{3+} आयन को स्थिर करता है। यह इस तथ्य के कारण होता है कि Co^{3+} आयन (d^6 प्रणाली) में समान विन्यास (CFSE = $1.8 \Delta_0$) में Co^{2+} आयन (d^7 प्रणाली) की तुलना में प्रबल अष्टकोणीय विन्यास (CFSE = $2.4 \Delta_0$) में CFSE का मान अत्यधिक है।

4. संकुलों की त्रिविम रसायन (Stereo Chemistry of Complexes) : CFSE मान भी संकुल के त्रिविम रसायन की पूर्वानुमान करने में सहायक होते हैं। उदाहरण के लिए,

(i) CFSE मान पूर्वानुमान में सहायक है कि दोनों क्षेत्रों में चतुष्कोणीय या अष्टकोणीय संकुलों के बजाय Cu^{2+} आयन वर्ग समतल संकुल रूप हैं। ऐसा इसलिए है, क्योंकि अष्टकोणीय (CFSE = $0.6 \Delta_0$) या चतुष्कोणीय विन्यास (CFSE = $0.18 \Delta_0$) की तुलना में Cu^{2+} आयन (d^9 प्रणाली) का वर्ग समतल विन्यास (CFSE = $1.22 \Delta_0$) में CFSE मान की तुलना में बहुत अधिक है।

(ii) Ni^{2+} आयन (d^8 प्रणाली) के चार उपसहसंयोजक संकुलों (Coordinate Complexes) में से अधिकांश चतुष्कोणीय $[(NiX_4)]^{2-}$ के बजाय वर्ग समतल हैं, एक अपवाद है, $X = Cl^-, Br^-, I^-$ । ऐसा इसलिए है क्योंकि d^8 आयन के CFSE मान चतुष्कोणीय विन्यास (= $0.36 \Delta_0$) में समान आयन की तुलना में वर्ग समतल विन्यास (= $1.45 \Delta_0$) में अधिक हैं।

5. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अन्य अनुप्रयोगों निम्नलिखित हैं:

(i) किसी दिए गए जटिल आयन के केंद्रीय धातु आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों (n) की संख्या और इसलिए आयन के चुंबकीय आघूर्ण (Magnetic Moment) (μ) का मान μ (B.M. में) द्वारा दिया जाता है:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

इस प्रकार, $n = 0, \mu = 0.0$ (प्रतिचुंबकीय); $n = 1, \mu = 1.73\text{B.M.}$; $n = 2, \mu = 2.83\text{B.M}$ के लिए

$n = 3, \mu = 3.87\text{B.M.}$; $n = 4, \mu = 4.90\text{B.M.}$; $n = 5, \mu = 5.92\text{B.M.}$

(ii) क्या संकुल आयन उच्च चक्रण या निम्न चक्रण है।

(iii) क्या संकुल आयन अनुचुंबकीय या प्रतिचुंबकीय है।

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

2.7 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएँ

CFT की कुछ सीमाएँ हैं:

(i) CFT लिगेण्ड परमाणु पर धातु आयन और परमाणु आवेश के d -इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षक बलों की अनदेखी करता है। इसलिए, सभी गुण लिगेण्ड कक्षकों पर निर्भर हैं और धातु कक्षकों के साथ उनकी पारस्परिक क्रिया की व्याख्या नहीं की गई है।

(ii) CFT मॉडल में धातु-लिगेण्ड बंध की आंशिक सहसंयोजी को ध्यान में नहीं रखा जाता है। CFT के अनुसार धातु-लिगेण्डों बंध विशुद्ध रूप से स्थिर वैद्युतिकीय है।

(iii) CFT में केवल धातु आयन के d -इलेक्ट्रॉनों पर विचार किया जाता है, अन्य कक्षकों,

जैसे कि s, p_x, p_y और p_z पर विचार नहीं किया जाता है।

(iv) CFT में लिगेण्ड के π कक्षकों पर विचार नहीं किया जाता है।

(v) यह सिद्धांत लिगेण्ड की सापेक्ष सामर्थ्य की व्याख्या नहीं कर सकता है, अर्थात्, यह नहीं समझा सकता है कि स्पेक्ट्रोस्कोपी श्रृंखला के अनुसार OH की तुलना में H_2O अधिक प्रबल लिगेण्ड क्यों है।

(vi) यह अवशोषण मोड़ की तीव्रता पर आवेश स्थानांतरण वर्णक्रम की व्याख्या नहीं करता है।

2.8 धातुओं की ऊष्मागतिकी और रासायनिक बलगतिकी अवस्था

ऊष्मागतिकी

भौतिकी में ऊष्मागतिकी (Thermodynamic) (ऊष्मा + गतिकी = ऊष्मा की गति संबंधी या ऊष्मा और गति) के अन्तर्गत ऊर्जा का कार्य और ऊष्मा में रूपान्तरण, तथा इसका तापमान और दाब जैसे स्थूल चरों से सम्बन्ध का अध्ययन किया जाता है। इसमें ताप, दाब तथा आयतन का सम्बन्ध भी परिभाषित किया जाता है।

टिप्पणी

कार्यक्षेत्र

प्रारम्भ में ऊष्मागतिकी विज्ञान की वह शाखा थी जिसमें केवल ऊष्मा के कार्य में परिणत होने अथवा कार्य के ऊष्मा में परिणत होने का विवेचन किया जाता था। परन्तु अब इसका क्षेत्र अधिक विस्तृत हो गया है। अब इसमें ताप संबंधी लगभग सभी बातों का अध्ययन किया जाता है। उदाहरणतः यदि हम निकल (Nickel) जैसे किसी चुम्बकीय पदार्थ की एक छड़ को एक कुण्डली के भीतर रखें और इस कुण्डली में बिजली की धारा प्रवाहित कराकर एक चुंबकीय क्षेत्र स्थापित करें तो छड़ की लम्बाई में थोड़ा अन्तर आ जाएगा, वह थोड़ा गर्म हो जाएगा और उसकी विशिष्ट ऊष्मा में भी अन्तर हो जाएगा। ऐसे ही यदि नाइट्रोजन तथा हाइड्रोजन का मिश्रण लेकर हम उसमें एक उत्प्रेरक डाल दें तो इस मिश्रण में नाइट्रोजन, हाइड्रोजन तथा अमोनिया एक विशेष अनुपात में रहेंगे। ताप में परिवर्तन होने से इस अनुपात में भी परिवर्तन होता है और यह परिवर्तन उस ऊष्मा से सम्बन्धित है जो अमोनिया के संश्लेषण की क्रिया में ताप को अपरिवर्तित रखने के लिए उस मिश्रण से निकालनी आवश्यक होती है। ऐसी ही अन्य बातों का अध्ययन भी अब ऊष्मागतिकी के अन्तर्गत होता है जिससे इसका क्षेत्र बहुत विस्तृत हो गया है।

ऊष्मागतिकी के सिद्धान्त (Thermodynamic Principles)

19वीं शताब्दी के मध्य में ऊष्मागतिकी के दो सिद्धान्तों का प्रतिपादन किया गया था, जिन्हें ऊष्मागतिकी के प्रथम एवं द्वितीय सिद्धान्त कहते हैं। 20वीं शताब्दी के प्रारम्भ में दो अन्य सिद्धान्तों का भी प्रतिपादन किया गया है जिन्हें ऊष्मागतिकी का शून्यवाँ तथा तृतीय सिद्धान्त कहते हैं।

जूल (Joule) के प्रयोगों ने यह सिद्ध किया कि ऊष्मा, ऊर्जा का ही एक रूप है और वह अपनी मात्रा के अनुपात में ही काम कर सकती है। इसी को ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम कहते हैं। इसके अनुसार बिना लगातार ईंधन जलाए किसी उष्मिक इंजन से निरन्तर काम नहीं लिया जा सकता। किन्तु ऊष्मा की मात्रा तो चारों ओर अनन्त है और इसलिए यह सम्भावना हो सकती है कि हम चारों ओर के पदार्थों की ऊष्मा लेकर उसको कार्य में परिवर्तित करते रहें और इस प्रकार बिना व्यय के इंजन चला सकें। अनुभव यह बतलाता है कि ऐसा होना संभव नहीं और यही दूसरे नियम का विषय है।

यह नियम उन परिवर्तनों पर प्रयोग होता है जिनमें एक चक्र (Cycle) के उपरान्त ऊष्मा पुनः अपने मूल रूप में आ जाती है। इसका यह अर्थ है कि हम केवल ऐसे परिवर्तनों पर विचार करेंगे जिनमें ऊष्मा कार्य में परिवर्तित होती है और इसके अतिरिक्त कोई अन्य परिवर्तन नहीं होता। इस नियम के अनुसार यदि कोई पदार्थ और उसके परिपार्श्व (Surroundings) सब एक ही ताप पर हों तो उनकी ऊष्मा को कार्य में नहीं बदला जा सकता। ऐसा करने के लिए कम से कम दो भिन्न तापवाले पदार्थों की आवश्यकता होती है और उनसे ताप के अंतर के कारण ही कार्य करने के लिए ऊष्मा प्राप्त हो सकती है। इस नियम के मूल में यह तथ्य है कि अणुओं की ऊष्मिक गति अनियमित होती है और इंजन के पिस्टन की सुनियमित। जैसे ताश के पत्तों को बारंबार फँटकर उनका नियमित विन्यास करना असंभव सा ही है, ऐसे ही अणुओं की

अनियमित ऊष्मिक गति का भी स्वतः पिस्टन की नियमित गति में परिवर्तित होना मुश्किल है। इंजन जो भी ऊष्मा कार्य में परिवर्तित करते हैं उसका कारण यह है कि इसके साथ ही साथ उनमें कार्य करनेवाले पदार्थ कुछ ऊष्मा भट्टी से संघनित्र (Condenser) में स्थानांतरित कर देते हैं। इस कारण इसकी आणविक गति की अनियमितता बढ़ जाती है और कुल ऊष्मा की अनियमितता का ह्रास नहीं होता।

वैज्ञानिकों ने ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम के अनेक रूप दिए हैं जो मूलतः एक ही हैं, जैसे: ऐसे ऊष्मिक इंजन का निर्माण करना संभव नहीं जो पूरे चक्र में काम करते हुए केवल एक ही पदार्थ या पिण्ड से ऊष्मा ग्रहण करे और कार्य करने वाली पिण्ड में बिना परिवर्तन लाए उस संपूर्ण ऊष्मा को कार्य में बदल दे (प्लांक-केल्विन) (Planck-Kelvin) में।

बिना बाहरी सहायता के कोई भी स्वतः कार्य करनेवाली मशीन ऊष्मा को निम्नतापीय पिण्ड से उच्चतापीय पिण्ड में नहीं ले जा सकती, अर्थात् ऊष्मा ठंडे पिण्ड से गरम में स्वतः नहीं जा सकती (क्लाजिउस) (Clausius)।

कार्नोट (Carnot) ने, जो ऊष्मा के असली स्वरूप से अनभिज्ञ था, एक आदर्श इंजन की कल्पना करके उसकी दक्षता (Efficiency) की गणना की। इसका इंजन पूर्णरूपेण उत्क्रमणीय (Reversible) है। इसका यह अभिप्राय है कि किसी ऊष्मा की कार्यप्रणाली उलट देने पर उसके समस्त कार्यों की दिशा भी उलट जाती है, अर्थात् यदि सीधी विधि में ऊष्मा शोषित होती है तो विपरीत विधि में उतनी ही मात्रा उत्सर्जित होगी और यदि सीधी विधि में उत्सर्जित हुई तो विपरीत विधि में उतनी ही शोषित होती है। उत्क्रमणीय परिवर्तन वे ही होते हैं जिनमें निरन्तर साम्यावस्था (Equilibrium) रहती है।

जिन परिवर्तनों में बाहरी ऊष्मा का आवागमन नहीं होता उनको स्थिरोष्म (Adiabatic) कहते हैं। इनके कारण यदि आयतन में वृद्धि होती है तो दाब के विपरीत कार्य करने के कारण पिण्ड ठंडा हो जाता है और इसके विपरीत आयतन में कमी होने से पिण्ड गरम हो जाता है। यदि बाहरी ऊष्मा के सम्पर्क से पिण्ड का ताप स्थिर रहे तो परिवर्तन को समतापीय (Isothermal) कहते हैं।

कार्नोट ने सिद्ध किया कि किसी भी इंजन की दक्षता उत्क्रमणीय इंजन से अधिक नहीं हो सकती और सिलिंडर के भीतर कोई भी पदार्थ क्यों न कार्य करे, समस्त उत्क्रमणीय इंजनों की दक्षता एक ही होती है। इसी को कार्नोट प्रमेय कहते हैं। कार्नोट के प्रमाण का आधार यह है कि यदि कोई अन्य इंजन उत्क्रमणीय इंजन से अधिक दक्ष हो तो इन दोनों को उचित रूप से जोड़कर कम तापवाले संघनित्र से बिना अन्य परिवर्तन किए ऊष्मा लेकर कार्य कराना संभव हो सकता है। यह ऊष्मागतिकी के द्वितीय नियम के अनुसार संभव नहीं है।

ऊष्मागतिकी का शून्यवाँ नियम (Zeroth Law of Thermodynamic)

हम ऐसी दीवारों की कल्पना करेंगे जो विभिन्न द्रवों को एक दूसरे से अलग करती हैं। ये दीवारें इतनी सूक्ष्म होंगी कि इन द्रवों की पारस्परिक अंतः क्रिया को निश्चित करने के अतिरिक्त उन द्रवों के गुण के ऊपर उनका अन्य कोई प्रभाव नहीं होगा। द्रव इन दीवारों के एक ओर से दूसरी ओर न जा सकेगा। हम यह भी कल्पना करेंगे कि ये

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

दीवारें दो तरह की हैं। एक ऐसी दीवारें जिनसे आवृत द्रव में बिना उन दीवारों अथवा उनके किसी भाग को हटाए हम कोई परिवर्तन नहीं कर सकते और उन द्रवों में हम विद्युतीय या चुंबकीय बलों द्वारा परिवर्तन कर सकते हैं क्योंकि ये बल दूर से भी अपना प्रभाव डाल सकते हैं। ऐसी दीवारों को हम "स्थिरोष्म" (Adiabatic) दीवारें कहेंगे।

दूसरे प्रकार की दीवारों को हम "ऊष्मागम्य" (Diathermal) दीवारें कहेंगे। ये दीवारें ऐसी होंगी कि साम्यावस्था में इनके द्वारा अलग किए गए द्रवों की दाब तथा आयतन के मान स्वेच्छ नहीं होंगे, अर्थात् यदि एक द्रव की दाब एवं आयतन और दूसरे द्रव की दाब निश्चित कर दी जाए तो दूसरे द्रव का आयतन भी निश्चित हो जाएगा। ऐसी अवस्था में पहले द्रव की दाब एवं आयतन P_1 और V_1 तथा दूसरे द्रव की दाब एवं आयतन P_2 और V_2 में एक संबंध होगा जिसे हम निम्नांकित समीकरण द्वारा प्रकट कर सकते हैं :

$$F(P_1, V_1, P_2, V_2) = 0 \quad (5)$$

यह समीकरण उन द्रवों के तापीय संबंध का द्योतक है। दीवार का उपयोग केवल इतना है कि पदार्थ एक ओर से दूसरी ओर नहीं जा सकता। हम यह भी जानते हैं कि यदि एक द्रव के साथ अन्य द्रवों की तापीय साम्यावस्था (Thermal Equilibrium) हो तो स्वयं इन द्रवों में आपस में तापीय साम्यावस्था होगी। इसी को ऊष्मागतिकी का शून्यवाँ सिद्धांत कहते हैं।

यदि तापीय साम्यवस्था वाले तीन द्रवों के दबाव तथा आयतन क्रमशः (P_1, V_1) , (P_2, V_2) , तथा (P_3, V_3) हों तो इनमें समीकरण (5) की भाँति निम्नलिखित समीकरण होंगे :

$$\begin{aligned} f_1(P_1, V_1, P_2, V_2) &= 0 ; \\ f_2(P_2, V_2, P_3, V_3) &= 0 ; \\ f_3(P_3, V_3, P_1, V_1) &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

परंतु ऊष्मागतिकी के शून्यवें सिद्धांत के अनुसार इन समीकरणों में केवल दो ही स्वतंत्र हैं, अर्थात् पहले दोनों समीकरणों की संतुष्टि के फलस्वरूप तीसरे की संतुष्टि भी अवश्यंभावी है। यह तभी संभव है जब इन समीकरणों का रूप इस प्रकार हो :

$$f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2) = f_3(P_3, V_3) \quad (7)$$

इनमें से किसी एक द्रव का उपयोग तापमापी के रूप में किया जा सकता है और उस द्रव के फलन के मान को हम प्रायोगिक ताप की भाँति प्रयुक्त कर सकते हैं। यदि पहले द्रव को तापमापी माना जाए तथा उसके फलन का मान (x) हो तो दूसरे द्रव के लिए हमें जो समीकरण मिलेगा अर्थात् $f_2(P_2, V_2) = x$ वह दूसरे द्रव का समीकरण कहा जाएगा।

यों तो द्रव के किसी भी गुण का उपयोग तापमापी के लिए किया जा सकता है परंतु P तथा V के जिस संबंध का उपयोग किया जाए वह जितना ही सरल होगा उतना ही ताप नापने में सुगमता होगी। हम जानते हैं कि समतापीय अवस्था में अल्प दाब वाली गैस की दाब एवं आयतन का गुणनफल स्थिर होता है। अतएव $PV = RO$ को ताप नापने के लिए उपयोग में लाया जा सकता है और इस संबंध का उपयोग किया भी जाता है। परंतु यदि (दाब \times आयतन) अचर हो तो (दाब \times आयतन) का

वर्गमूल अथवा (दाब × आयतन) का वर्ग भी अचर होगा। किंतु इनका उपयोग नहीं किया जाता।

ΔQ निकाय को दी गई ऊष्मा, ΔU निकाय के आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि, एवं ΔW निकाय द्वारा किया गया कार्य है।

यदि निकाय ΔQ ऊष्मा लेती है तो धनात्मक और यदि ΔQ ऊर्जा निकाय द्वारा दी जाती है तो ऋणात्मक होती है। यदि निकाय द्वारा ΔW कार्य किया जाता है तो कार्य धनात्मक, यदि निकाय आयतन पर गैस के ताप को 1 डिग्री सेल्सियस बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा एवं स्थिर दाब पर गैस के ताप को 1 डिग्री सेल्सियस बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा में अन्तर रहता है। इस प्रकार गैस की दो विशिष्ट ऊष्माएँ होती हैं।

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम (First Law of Thermodynamics)

जूल (Joule) के नियमानुसार ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण का नियम ही है। $W = JHA$ । निकाय को दी गई ऊष्मा सम्पूर्ण रूप से कार्य में परिवर्तित नहीं होती। इसका कुछ भाग आन्तरिक ऊर्जा वृद्धि में व्यय होता है एवं बाकी कार्य में बदलता है। अतः प्रथम नियम इस प्रकार होगा,

$$dQ = \Delta U + dW$$

स्थिर आयतन पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा (Specific Heat of Gas on Fixed Volume) (C_v)— स्थिर आयतन पर गैस के इकाई द्रव्यमान का ताप 1 डिग्री सेल्सियस बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को स्थिर आयतन पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा कहते हैं एवं इसे से C_v प्रदर्शित करते हैं।

स्थिर दाब पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा (Specific Heat of Gas on Fixed Pressure) (C_p) — स्थिर दाब पर गैस के इकाई द्रव्यमान का ताप 1 डिग्री सेल्सियस बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा को स्थिर दाब पर गैस की विशिष्ट ऊष्मा (Specific Heat) कहते हैं। इसे (C_p) से प्रदर्शित करते हैं। C_p, C_v से बड़ा होता है — जब स्थिर आयतन पर किसी गैस को ऊष्मा दी जाती है तो सम्पूर्ण ऊष्मा उसके ताप बढ़ाने में व्यय होती है। परन्तु जब स्थिर दाब पर किसी गैस को ऊष्मा दी जाती तो उसका कुछ भाग आयतन बढ़ाने में व्यय होता है एवं बाकी भाग उसके ताप वृद्धि में व्यय होता है। अतः C_p, C_v से बड़ा होता है। अतः $C_p - C_v = R$ यह मेयर का संबंध (Mayer's Relation) है। यहां R सार्वभौमिक गैस स्थिरांक (Universal Gas Constant) है।

ऊष्मागतिकी का दूसरा नियम (Second Law of Thermodynamics)

ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण है। यह सभी महसूस करते हैं कि ऊष्मा गर्म वस्तु से ठंडे वस्तु की ओर प्रवाहित होती है। परन्तु प्रथम नियम यह स्पष्ट नहीं कर पाता कि वह ठंडी वस्तु से गर्म वस्तु की ओर प्रवाहित क्यों नहीं हो पाती। अर्थात् यह नियम ऊष्मा के प्रवाह की दिशा को बताने में असमर्थ है।

जब कोई गोली लक्ष्य को बेधती है तो वह लक्ष्य के ताप में वृद्धि करती है अर्थात् ऊष्मा उत्पन्न हो जाता है। परन्तु उस ऊष्मा के द्वारा जो लक्ष्य में उत्पन्न हुआ है, गोली को यांत्रिक ऊर्जा प्रदान नहीं की जा सकती है जिससे गोली अन्यत्र चली जाय। इससे

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
ऊष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
ऊष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

यह भी स्पष्ट नहीं होता कि किस सीमा तक ऊष्मा कार्य में परिवर्तित हो सकती है। इन सभी प्रश्नों का समाधान ऊष्मागतिकी के दूसरे नियम में मिलता है। वैज्ञानिक केल्विन प्लांक एवं क्लासियस (Kelvin-Planck-Clausius) के कथन से स्पष्ट होगा।

केल्विन प्लांक के कथन – यदि ऊष्मा इंजन की क्षमताओं पर आधारित है। किसी निकाय के लिए नियत ताप पर किसी स्रोत से ऊष्मा अवशोषित कर सम्पूर्ण मात्रा को कार्य में रूपांतरित करना संभव नहीं है।

क्लासियस का कथन – किसी निकाय में बाह्य कार्य किये बिना, ठंडी वस्तु से ऊष्मा लेकर उसे गर्म वस्तु को लौटाना असम्भव है।

अपनी प्रगति जांचिए

1. संयोजन बंध सिद्धांत की सीमाओं की व्याख्या करें।
2. e_g कक्षकों के समूह व t_{2g} कक्षकों क्या है?
3. प्रबल और दुर्बल क्षेत्र के विभाजन को परिभाषित कीजिए।
4. वर्णक्रमीय रसायन शृंखला क्या है?
5. माध्य युग्मन ऊर्जा को परिभाषित कीजिए।
6. क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा को परिभाषित कीजिए।
7. चतुष्कोणीय संकुलों में d^* इलेक्ट्रॉनों के CFSE की व्याख्या करें।
8. लिगेण्डों की प्रकृति का वर्णन कीजिए।
9. क्रिस्टल क्षेत्र के सिद्धांत के अनुप्रयोग की व्याख्या कीजिए।
10. क्रिस्टल क्षेत्र के सिद्धांत की सीमाओं का वर्णन कीजिए।
11. धातुओं के ऊष्मागतिकी और काइनेटिक अवस्था का वर्णन कीजिए।

2.9 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. (a) यह संकुलों में अनियोजित इलेक्ट्रॉनों की संख्या को छोड़कर चुंबकीय व्यवहार की पूर्वानुमान करने की कोई संभावना प्रदान नहीं करता है।
(b) कुछ धातु आयनों के संकुल निर्माण पूरी तरह से असंतोषजनक है, जैसे कि d^9 प्रकारों में Cu^{2+} जटिल, dsp^2 संकरण एक उच्च स्तर ($4d$ कक्षक) के लिए एक $3d$ इलेक्ट्रॉन के संवर्धन द्वारा प्राप्त किया जाता है। इसलिए यह Cu^{2+} से Cu^{3+} के लिए तैयार ऑक्सीकरण की ओर अग्रसर होना चाहिए जो एक प्रक्रिया है जो बहुत कम होती है।
2. d_z^2 और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक, इस समूह में वे कक्षक होते हैं जिनकी अक्षों के साथ उनके लोब होते हैं और इसलिए उन्हें अक्षीय कक्षक कहा जाता है। स्पष्ट रूप

से ये d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक हैं। समुह सिद्धांत इन e_g कक्षक को कहा जाता है जिसमें e का मतलब दोगुना अपकृष्ट समूह को संदर्भित करना है।

d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} कक्षक, इस समूह में वे कक्षक शामिल हैं जिनकी लोब (Lobe) अक्षों के बीच स्थित हैं और इसे गैर-अक्षीय कक्षक कहा जाता है। समुह सिद्धांत इन t_{2g} कक्षक को कहा जाता है जिसमें t त्रिमितीय रूप से अपकृष्ट समुच्चय को संदर्भित करता है।

3. t_{2g} में केंद्रीय धातु परमाणु के d^n इलेक्ट्रॉन और एक अष्टकोणीय संकुलों में e_g कक्षक का वितरण इस बात पर निर्भर करता है कि छह लिगेंड दुर्बल हैं या प्रबल।
4. वर्णक्रमीय रसायन शृंखला लिगेंड सामर्थ्य पर सुव्यवस्थित किए गए लिगेंडों की एक सूची है और ऑक्सीकरण संख्या, समूह और इसकी पहचान के आधार पर धातु आयनों की एक सूची है। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत या CFT में, लिगेंड d कक्षक (Δ) के बीच ऊर्जा में अंतर को संशोधित करते हैं जिसे लिगेंड या क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन पैरामीटर के लिए लिगेंड क्षेत्र विपाटन पैरामीटर कहा जाता है, जो मुख्य रूप से समान धातु लिगेंड संकुल के रंग में अंतर परिलक्षित होता है।
5. एक ही कक्षक में इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण के विरुद्ध दो इलेक्ट्रॉनों के युग्मन के लिए जिस ऊर्जा की आवश्यक होता है उसे माध्य युग्मन ऊर्जा कहा जाता है जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म है। यह आमतौर पर सेमी^{-1} में व्यक्त किया जाता है। युग्मन ऊर्जा d -इलेक्ट्रॉनों के प्रमुख ऊर्जा स्तर (n) पर निर्भर करती है। यदि मी t_{2g} और e_g कक्षको में युग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या है, तो, m इलेक्ट्रॉन युग्म $= mP \text{ cm}^{-1}$ के लिए कुल युग्मन ऊर्जा।
6. इलेक्ट्रॉन स्थिरता प्राप्त करने के लिए निम्न ऊर्जा (t_{2g}) कक्षको पर जुड़ेंगे। t_{2g} कक्ष में प्रवेश करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन $0.4\Delta_0$ इकाइयों द्वारा जटिल आयन को स्थिर करता है और उच्च इलेक्ट्रॉन (e_g) कक्ष में प्रवेश करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन $0.6\Delta_0$ तक जटिल आयन को अस्थिर करता है, अर्थात्, दोनों स्थितियों में स्थिरीकरण ऊर्जा क्रमशः $0.4\Delta_0$ और $0.6\Delta_0$ है। इलेक्ट्रॉनों द्वारा कक्षको को प्राथमिकता से भरने से प्राप्त ऊर्जा को क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (CFSE) के रूप में जाना जाता है।
7. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत CFT के अनुसार, एक उच्च स्पिन चतुष्फलकीय संकुलों के गठन के दौरान केंद्रीय धातु आयन की ओर आने वाले चार लिगेंड के प्रभाव में, केंद्रीय धातु आयन के d -कक्षक हैं। कम ऊर्जा दोगुना e_g कक्षक (d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक) और उच्च ऊर्जा त्रिपाद t_{2g} कक्षक (d_{xy}, d_{yz} और d_{zx} कक्षक) में विभाजित होता है।

टिप्पणी

8. यदि समान धातु आयन के संकुलों के लिए Δ_0 के मान अलग-अलग हैं, तो हम मानते हैं कि Δ_0 के मान नियमित रूप से भिन्न होते हैं। इसका अर्थ है कि Δ_0 का मान लिगेण्डों की प्रकृति पर निर्भर करता है।

9. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग निम्न हैं—

1. धातु संकुलों का रंग
2. स्पिनेल की क्रिस्टल संरचना

सामान्य सूत्र के मिश्रित ऑक्साइड, $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ खनिज स्पिनेल, $MgAl_2O_4$ के नाम के बाद स्पिनेल कहलाते हैं। यहां $A^{2+} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{3+}, Zn^{2+}$ आदि, और $B^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$ आदि A^{2+} और B^{3+} आयन विभिन्न धातुओं या एक ही धातु के हो सकते हैं।

$A^{2+}B_2^{3+}O_4$ प्रकार के स्पिनेल को सामान्य या सरल और व्युत्क्रम स्पिनेल के रूप में वर्गीकृत किया गया है।

10. (i) CFT लिगेण्ड परमाणु पर धातु आयन और परमाणु आवेश के d -इलेक्ट्रॉनों के बीच आकर्षक बलों की अनदेखी करता है। इसलिए, सभी गुण लिगेण्ड कक्षकों पर निर्भर हैं और धातु कक्षकों के साथ उनकी पारस्परिक क्रिया की व्याख्या नहीं की गई है।

(ii) CFT मॉडल में धातु-लिगेण्ड बंध की आंशिक सहसंयोजी को ध्यान में नहीं रखा जाता है। CFT के अनुसार धातु-लिगेण्डों बंध विशुद्ध रूप से स्थिर वैद्युतिकीय है।

(iii) CFT में केवल धातु आयन के d -इलेक्ट्रॉनों पर विचार किया जाता है, अन्य कक्षकों, जैसे कि s, p_x, p_y और p_z पर विचार नहीं किया जाता है।

(iv) CFT में लिगेण्ड के π कक्षकों पर विचार नहीं किया जाता है।

11. भौतिकी में ऊष्मागतिकी (Therodynamic) (ऊष्मा + गतिकी = ऊष्मा की गति संबंधी या ऊष्मा और गति) के अन्तर्गत ऊर्जा का कार्य और ऊष्मा में रूपान्तरण, तथा इसका तापमान और दाब जैसे स्थूल चरों से सम्बन्ध का अध्ययन किया जाता है। इसमें ताप, दाब तथा आयतन का सम्बन्ध भी परिभाषित किया जाता है।

2.10 सारांश

- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत एक स्थिर वैद्युतिकी दृष्टिकोण है, जहां एक संकुल एक केंद्रीय धनायन से घिरा हुआ है, जो आयनों के ऋणायनों से घिरा हुआ है।
- विद्युत क्षेत्र (लिगेण्ड से उत्पन्न) d -कक्षकों की ऊर्जा को परिवर्तित कर देता है और यह ऊर्जा परिवर्तन संकुल निर्माण और संकुल के गुणों में बहुत महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है।

टिप्पणी

- d_z^2 और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक, इस समूह में वे कक्षक होते हैं जिनकी अक्षों के साथ उनके लोब होते हैं और इसलिए उन्हें अक्षीय कक्षक कहा जाता है। स्पष्ट रूप से ये d_z^2 और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक हैं। समुह सिद्धांत इन e_g कक्षक को कहा जाता है जिसमें e का मतलब दोगुना अपकृष्ट समूह को संदर्भित करना है।
- d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} कक्षक, इस समूह में वे कक्षक शामिल हैं जिनकी लोब अक्षों के बीच स्थित हैं और इसे गैर-अक्षीय कक्षक कहा जाता है। समुह सिद्धांत इन t_{2g} कक्षक को कहा जाता है जिसमें t त्रिमितीय रूप से अपकृष्ट समुच्चय को संदर्भित करता है।
- आयनिक लिगेण्ड (जैसे, F^- , Cl^- , CN^- , आदि) को ऋणात्मक बिंदु आवेश (जिसे बिंदु आवेश भी कहा जाता है) और उदासीन लिगेण्ड (जैसे, H_2O , NH_3 , आदि) के रूप में माना जाता है।
- t_{2g} में केंद्रीय धातु परमाणु के d^n इलेक्ट्रॉन और एक अष्टकोणीय संकुलों में e_g कक्षक का वितरण इस बात पर निर्भर करता है कि छह लिगेण्ड दुर्बल हैं या प्रबल।
- दुर्बल लिगेण्ड के प्रभाव के तहत, t_{2g} और e_g के बीच ऊर्जा अंतर Δ_0 छोटा होता है और सभी पांच d -कक्षक अपकृष्ट रहते हैं, इसलिए d -इलेक्ट्रॉन का वितरण हुंड के नियम के अनुसार होता है।
- अष्टकोणीय संकुलों जिसमें प्रबल लिगेण्ड होते हैं, तो इस तरह से हुंड के नियमों का पालन नहीं होता है, पहले प्रबल छह इलेक्ट्रॉनों में t_{2g} कक्षक में जाते हैं और शेष चार इलेक्ट्रॉन e_g कक्षक में जाते हैं।
- एक ही धातु के समान ऑक्सीकरण अवस्था वाले Δ_0 का मान लगभग समान होता है, लेकिन उच्च ऑक्सीकरण वाले अवस्था का मान Δ_0 से अधिक होता है।
- उच्च ऑक्सीकरण अवस्था वाले धनायन का मान निम्न ऑक्सीकरण अवस्था की तुलना में Δ_0 होता है।
- इलेक्ट्रॉन स्थिरता प्राप्त करने के लिए निम्न ऊर्जा (t_{2g}) कक्षको पर जुड़ेंगे। t_{2g} कक्ष में प्रवेश करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन $0.4\Delta_0$ इकाइयों द्वारा जटिल आयन को स्थिर करता है और उच्च इलेक्ट्रॉन (e_g) कक्ष में प्रवेश करने वाला प्रत्येक इलेक्ट्रॉन $0.6\Delta_0$ तक जटिल आयन को अस्थिर करता है, अर्थात्, दोनों स्थितियों में स्थिरीकरण ऊर्जा क्रमशः $0.4\Delta_0$ और $0.6\Delta_0$ है। इलेक्ट्रॉनों द्वारा कक्षको को प्राथमिकता से भरने से प्राप्त ऊर्जा को क्रिस्टल क्षेत्र स्थिरीकरण ऊर्जा (CFSE) के रूप में जाना जाता है।

टिप्पणी

- CFT के अनुसार, एक उच्च चक्रण चतुष्कोणीय संकुलों के गठन के दौरान केंद्रीय धातु आयन की ओर आने वाले चार लिगेण्ड के प्रभाव में, केंद्रीय धातु आयन के d -कक्षक हैं। कम ऊर्जा दोगुना e_g कक्षक (d_{z^2} और $d_{x^2-y^2}$ कक्षक) और उच्च ऊर्जा तिगुना t_{2g} कक्षक (d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षक) में विभाजित होता है।
- यदि समान धातु आयन के संकुलों के लिए Δ_0 के मान अलग-अलग हैं, तो हम मानते हैं कि Δ_0 के मान नियमित रूप से भिन्न होते हैं। इसका अर्थ है कि Δ_0 का मान लिगेण्डों की प्रकृति पर निर्भर करता है।
- कुछ ऑक्सीकरण अवस्थाओं को प्राथमिकता से कुछ लिगेण्ड के साथ समन्वय करके स्थिर किया जाता है। इस तथ्य को क्रिस्टल क्षेत्र के विपाटन ऊर्जा CFSE मानों का उपयोग करके समझाया जा सकता है।
- Ni^{2+} आयन (d^8 प्रणाली) के चार समन्वित संकुलों में से अधिकांश चतुष्कोणीय $[(NiX_4)]^{2-}$ के बजाय वर्ग समतल हैं।
- यह सिद्धांत लिगेण्ड की सापेक्ष सामर्थ्य की व्याख्या नहीं कर सकता है, अर्थात्, यह नहीं समझा सकता है कि स्पेक्ट्रोस्कोपी शृंखला के अनुसार OH की तुलना में H_2O अधिक प्रबल लिगेण्ड क्यों है।
- भौतिकी में ऊष्मागतिकी (Therodynamic) (ऊष्मा + गतिकी = ऊष्मा की गति संबंधी या ऊष्मा और गति) के अन्तर्गत ऊर्जा का कार्य और ऊष्मा में रूपान्तरण, तथा इसका तापमान और दाब जैसे स्थूल चरों से सम्बन्ध का अध्ययन किया जाता है। इसमें ताप, दाब तथा आयतन का सम्बन्ध भी परिभाषित किया जाता है।
- प्रारम्भ में ऊष्मागतिकी विज्ञान की वह शाखा थी जिसमें केवल ऊष्मा के कार्य में परिणत होने अथवा कार्य के ऊष्मा में परिणत होने का विवेचन किया जाता था।
- जूल के प्रयोगों ने यह सिद्ध किया कि ऊष्मा, ऊर्जा का ही एक रूप है और वह अपनी मात्रा के अनुपात में ही कार्य कर सकती है। इसी को ऊष्मागति का प्रथम नियम कहते हैं।
- ऐसे ऊष्मिक इंजन का निर्माण करना संभव नहीं जो पूरे चक्र में काम करते हुए केवल एक ही पिंड से ऊष्मा ग्रहण करे और काम करनेवाले पिण्ड में बिना परिवर्तन लाए उस संपूर्ण ऊष्मा को कार्य में बदल दे (प्लांक-केल्विन)।
- उत्क्रमणीय परिवर्तन वे ही होते हैं जिनमें निरन्तर साम्यावस्था रहती है। जिन परिवर्तनों में बाहरी ऊष्मा का आवागमन नहीं होता उनको स्थिरोष्म कहते हैं।
- जूल के नियमानुसार ऊष्मागतिकी का प्रथम नियम ऊर्जा संरक्षण का नियम ही है। $W = JHA$ । निकाय को दी गई ऊष्मा सम्पूर्ण रूप से कार्य में परिवर्तित नहीं होती है। इसका कुछ भाग आन्तरिक ऊर्जा वृद्धि में व्यय होता है एवं बाकी कार्य में बदलता है।

2.11 मुख्य शब्दवली

- **लिगेण्ड** : केंद्रीय धातु का धनायन लिगेण्ड से घिरा होता है जिसमें एक या एक से अधिक एकल इलेक्ट्रॉनों के युग्म होते हैं।
- **स्पेक्ट्रोसायन** : वर्णक्रमीय रसायन शृंखला लिगेण्ड सामर्थ्य पर सुव्यवस्थित किए गए लिगेण्डों की एक सूची है और आक्सीकरण संख्या, समूह और इसकी पहचान के आधार पर धातु आयनों की एक सूची है।
- **वर्ग समतल** : वर्ग समतल संकुलों में विभिन्न कक्षकों में d -कक्षक का विघटन है और वर्ग समतल संकुल में विभिन्न d -कक्षक के सापेक्ष ऊर्जा का क्रम अनिश्चित है।
- **लिगेण्डों की प्रकृति** : यदि समान धातु आयन के संकुलों के लिए Δ_0 के मान अलग-अलग हैं तो हम मानते हैं कि Δ_0 के लिए नियमित रूप से भिन्न होते हैं।
- **ऊष्मागतिकी** : भौतिकी में ऊष्मागतिकी के अंतर्गत ऊर्जा का कार्य और ऊष्मा में रूपांतरण तथा इसका तापमान और दाब जैसे स्थूल चरों से संबंध का अध्ययन किया जाता है।

2.12 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. संयोजन बंध सिद्धांत क्या हैं?
2. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत से आप क्या समझते हैं?
3. प्रबल और दुर्बल लिगेण्ड की व्याख्या कीजिए।
4. वर्णक्रमीय रसायन शृंखला को परिभाषित कीजिए।
5. माध्य युग्मन ऊर्जा क्या है?
6. क्रिस्टल क्षेत्र मापदंड को प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या करें।
7. क्रिस्टल क्षेत्र को प्रभावित करने वाले कारकों को बताएं।
8. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत क्या हैं?
9. धातुओं की ऊष्मागतिकी अवस्था से आप क्या समझते हैं?

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. संयोजन बंध सिद्धांत को उदाहरण सहित परिभाषित करें तथा इसकी सीमाओं की व्याख्या करें।
2. क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की व्याख्या करें तथा लिगेण्ड क्षेत्र के प्रभाव से इसे दो क्षेत्रों में कैसे विभाजित किया जा सकता है उदाहरण सहित व्याख्या करें।
3. प्रबल तथा दुर्बल क्षेत्र को परिभाषित करें तथा लिगेण्ड की स्थिति की व्याख्या करें।

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेण्ड बंध,
ऊष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

संक्रमण धातु संकुलों में
धात्विक लिगेंड बंध,
उष्मागतिकी तथा रासायनिक
बलगतिकी

टिप्पणी

- वर्णक्रमीय रसायन शृंखला को उदाहरण देकर परिभाषित करें। d -कक्षक विघटन के कारण सामान्य लिगेण्डों को उनकी बढ़ती विघटन शक्ति के क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
- माध्य युग्मन ऊर्जा क्या है? एक अष्टकोणीय संकुल के चक्रण अवस्था की व्याख्या कीजिए।
- वर्ग समतल संकुल को परिभाषित करें तथा वर्ग समतल संकुलों के लिए अर्द्ध मात्रात्मक गणना की व्याख्या करें।
- क्रिस्टल क्षेत्र मापदंड को प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या करें।
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अनुप्रयोगों पर विस्तार से चर्चा कीजिए।
- धातुओं के ऊष्मागतिकी और बलगतिकी अवस्थाओं की कार्य विधि तथा प्रथम एवं दूसरे ऊष्मागतिकी के नियमों की व्याख्या करें।

2.13 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन विज्ञान (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: HarperCollins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

इकाई 3 संक्रमण धातु और यौगिक संकुलों के चुंबकीय गुण

संक्रमण धातु और यौगिक संकुलों के चुंबकीय गुण

टिप्पणी

संरचना

- 3.0 परिचय
- 3.1 उद्देश्य
- 3.2 चुंबकत्व की उत्पत्ति और गणना
- 3.3 चुंबकीय संवेदनशीलता
 - 3.3.1 चुंबकीय संवेदनशीलता का निर्धारण
- 3.4 चुंबकीय व्यवहार के प्रकार
- 3.5 चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान
- 3.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 3.7 सारांश
- 3.8 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 3.9 सहायक पाठ्य सामग्री

3.0 परिचय

विभिन्न पदार्थ हैं जो चुंबकीय व्यवहार (Magnetic Behaviour) दिखाते हैं। हमारे पास ऐसे पदार्थ हैं जो चुंबकीय क्षेत्र द्वारा आकर्षित होते हैं और उन्हें अर्ध-चुंबकीय (Semi-Magnetic) कहा जाता है। इस घटना को चुंबकत्व (Magnetism) कहा जाता है। अनुचुम्बकीय गुण (Paramagnetic Property) को केवल तब दिखाया जाता है जब पदार्थ में एक या अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electron) होते हैं। जब कोई पदार्थ स्थायी चुंबकीय क्षण प्राप्त करता है, तो इसे लौहचुम्बकीय (Ferromagnetic) के रूप में जाना जाता है और घटना को लौहचुम्बकत्व कहा जाता है। दूसरी ओर, हमारे पास ऐसे पदार्थ भी हैं जो चुंबकीय क्षेत्र द्वारा विस्थापित किये जाते हैं और इन्हें प्रतिचुम्बकीय पदार्थ कहा जाता है। एक पदार्थ प्रतिचुम्बकत्व (Diamagnetism) दिखाता है जब इसमें केवल युग्मित इलेक्ट्रॉनों होते हैं।

अधिकांश संक्रमण तत्व अनुचुम्बकीय (Paramagnetic) व्यवहार को दर्शाते हैं। $(n-1) d$ कक्षक (Orbitals) में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन चुंबकीय गुणों के लिए जिम्मेदार हैं। संक्रमण धातुओं की अनुचुम्बकीय विशेषता बाएं से दाएं बढ़ने पर बढ़ जाती है क्योंकि अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या एक से पांच तक बढ़ जाती है। मध्य तत्व में अधिकतम अनुचुम्बकीय गुण (Paramagnetic Property) पाए जाते हैं। चुंबकीय गुणों में कमी के साथ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कमी आती है। जो संक्रमण (Transition) धातु में युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे प्रतिचुम्बकीय व्यवहार को दर्शाते हैं।

इलेक्ट्रॉन एक आवेशित कण (ऋणात्मक रूप से आवेशित) होता है जो नाभिक के चारों ओर घूमता है और अपनी धुरी पर भी घूमता है। इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति (Orbital Movement) और चक्रण (Spin) के कारण एक चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है। एक कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन के चक्रण एक बंद परिपथ में विद्युत प्रवाह के समान है।

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

इसलिए, एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन को एक सूक्ष्म चुंबक के रूप में माना जाता है जिसमें एक निश्चित चुंबकीय क्षण होता है। एक पदार्थ जिसमें चुंबकीय क्षेत्र में रखे जाने पर एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, जो अनुप्रयुक्त क्षेत्र के साथ परस्पर क्रिया करता है। नतीजतन, एक आकर्षण सामर्थ्य को बढ़ाया जाता है और अनुचुम्बकीय गुण को दिखाया जाता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या चुंबकीय क्षण के परिमाण निर्धारित करती है। यदि अधिक से अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या चुंबकीय क्षण है तो अधिक से अधिक पदार्थ का अनुचुम्बकीय व्यवहार होगा।

युग्मित इलेक्ट्रॉनों के प्रकरण में, प्रत्येक युग्म में इलेक्ट्रॉनों के विपरीत चक्रण होगा। एक ही युग्म के इलेक्ट्रॉनों द्वारा बनाया गया चुंबकीय क्षेत्र प्रकृति में बराबर और विपरीत है। इसलिए, यदि एक इलेक्ट्रॉन द्वारा बनाए गए चुंबकीय क्षेत्र को दूसरे द्वारा रद्द कर दिया जाता है, तो चुंबकीय क्षण का शुद्ध प्रभाव शून्य है। इस प्रकार के पदार्थ प्रतिचुंबकीय गुण दिखाते हैं और अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र द्वारा दोहराए जाते हैं।

इस इकाई में आप धातु संकुलों के चुम्बकीय गुण, चुम्बकीय व्यवहार के प्रकार, प्रतिचुम्बकत्व, अनुचुम्बकत्व, लौहचुम्बकत्व, प्रतिलौहचुम्बकत्व, चुंबकत्व की उत्पत्ति एवं गणना, चुम्बकीय संवेदनशीलता को मापने की विधियां, चुम्बकीय आघूर्ण, L-S युग्मन, μ_{eff} मानों में सहसंबंध, चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षक योगदान के बारे में अध्ययन करेंगे।

3.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- धातु संकुलों के चुम्बकीय गुणों और चुम्बक की उत्पत्ति का वर्णन कर पाएंगे;
- चुम्बकीय व्यवहार के प्रकारों को समझ पाएंगे;
- चुम्बकत्व की गणना कर पाएंगे;
- प्रतिचुम्बकत्व, अनुचुम्बकत्व, प्रतिलौहचुम्बकत्व, चुम्बकत्व की उत्पत्ति एवं गणना की व्याख्या कर पाएंगे;
- चुम्बकीय संवेदनशीलता को मापने की विधि को समझ पाएंगे;
- चुम्बकीय आघूर्ण का वर्णन कर पाएंगे;
- L-S युग्मन μ_{eff} मानों में सहसंबंध की व्याख्या कर पाएंगे;
- चुम्बकीय आघूर्ण में कक्षक योगदान को समझ पाएंगे।

3.2 चुंबकत्व की उत्पत्ति और गणना

किसी पदार्थ के चुंबकीय गुण (Magnetic Property) व्यक्तिगत इलेक्ट्रॉनों के साथ जुड़े चुंबकीय क्षण के परिणाम होते हैं। इलेक्ट्रॉन निम्नलिखित दो तरीकों से चुंबकीय क्षण बनाता है—

- (i) एक इलेक्ट्रॉन को उसके अक्ष पर घूमने वाले एक छोटे ऋणात्मक आवेश के रूप में माना जा सकता है। आवेश का घूमना चुंबकीय क्षण उत्पन्न करता है।

(ii) एक नाभिक के चारों ओर एक कक्षक में घूमने वाला एक इलेक्ट्रॉन भी एक विद्युत प्रवाह की तरह चुंबकीय क्षण पैदा करता है जैसे कि तार के गोलाकार लूप में होता है।

इलेक्ट्रॉन के चक्रण (Spin) के कारण अपनी धुरी पर घूमने वाले चुंबकीय क्षण को **चक्रण चुंबकीय क्षण (Spin Magnetic Moment)** कहा जाता है और नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन की गति के कारण चुंबकीय क्षण को **कक्षीय चुंबकीय क्षण (Orbital Magnetic Moment)** कहा जाता है। आयन में एक परमाणु का मान चुंबकीय क्षण (Magnetic Moment), चक्रण चुंबकीय क्षण और कक्षीय चुंबकीय क्षण का योग है।

चुंबकीय क्षण को **बोहर मैग्नेटोन (Bohr Magneton)** नामक इकाइयों के संदर्भ में B.M. द्वारा व्यक्त किया जाता है। इलेक्ट्रॉन के लिए चुंबकीय क्षण जो आवेश (Charge) e और द्रव्यमान (Mass) m होता है, जिन्हें निम्न संबंध द्वारा दर्शाया जाता है।

$$\mu_s = \frac{eh}{4\pi mc}$$

जहाँ h प्लांक स्थिरांक (Planck's Constant) है और c प्रकाश का वेग (Velocity of Light) है।

उपरोक्त अभिव्यक्ति द्वारा प्राप्त इलेक्ट्रॉन के लिए μ_s का मान 0.9273×10^{-20} erg Gauss⁻¹ है। इसे **बोहर मैग्नेटोन** नामक चुंबकीय क्षण की एक इकाई के रूप में लिया जाता है। इस प्रकार, बोहर मैग्नेटोन के रूप में परिभाषित किया गया है:

$$1 \text{ B.M.} = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (1)$$

एकल इलेक्ट्रॉन का चुंबकीय क्षण μ_s निम्न संबंध द्वारा दिया जाता है:

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \quad (2)$$

जहाँ s चक्रण क्वांटम संख्या $= \frac{1}{2}$ है।

s का मान $\frac{1}{2}$, समीकरण (2) में रखने पर हम पाते हैं कि,

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \sqrt{3} = 1.732 \text{ B.M.}$$

इस प्रकार, परमाणु या आयन में एक बिना युग्म के या अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electron) होता है (उदाहरण के लिए, H, Cu²⁺) में 1.732 B.M. का एकल इलेक्ट्रॉन चक्रण से चक्रण चुंबकीय क्षण होना चाहिए। कई अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों वाले परमाणुओं या आयनों के लिए, संपूर्ण चक्रण क्षण निम्न संबंध द्वारा दिया जाता है:

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (3)$$

जहाँ S प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के लिए चक्रण क्वांटम संख्या (Spin Quantum Number) है।

टिप्पणी

उदाहरण के लिए Ti^{3+} के पास सिर्फ एक बिना युग्म का इलेक्ट्रॉन है, $S = \frac{1}{2}$, इस प्रकार Cr^{3+} के पास चार बिना युग्म के इलेक्ट्रॉन है, और $S = 4 \times \frac{1}{2} = 2$ इत्यादि।

समीकरण (3) को निम्न प्रकार से भी लिख सकते हैं:

$$\mu_s = \sqrt{4S(S+1)} \quad (4)$$

अब, हम एक अप्रभावित इलेक्ट्रॉन के लिए अलग-अलग संख्या में बिना युग्म या अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के लिए चुंबकीय क्षण की गणना निम्न संबंध द्वारा कर सकते हैं।

एक बिना युग्म का इलेक्ट्रॉन

$$S = \frac{1}{2}$$

$$\therefore \mu_s = \sqrt{4 \times \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \sqrt{3} = 1.732 \text{ B.M.}$$

दो बिना युग्म के इलेक्ट्रॉन

$$S = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) = 1$$

$$\therefore \mu_s = \sqrt{4 \times 1(1+1)} = 2\sqrt{2} = 2 \times 1.414 = 2.828 \text{ B.M.}$$

तीन बिना युग्म के इलेक्ट्रॉन

$$S = 3/2$$

$$\therefore \mu_s = \sqrt{4 \times \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right)} = 3.87 \text{ B.M.}$$

उपर्युक्त संबंध का उपयोग करके चुंबकीय क्षण की गणना करने के लिए अधिक सुविधाजनक प्रत्यक्ष विधि है।

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.} \quad (5)$$

जहाँ n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है। हम समीकरण (5) की वैधता को निम्नानुसार सत्यापित कर सकते हैं।

एक बिना युग्म का इलेक्ट्रॉन

$$\mu_s = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.732 \text{ B.M.}$$

दो बिना युग्म का इलेक्ट्रॉन

$$\mu_s = \sqrt{2(2+2)} = 2\sqrt{2} = 2 \times 1.414 = 2.828 \text{ B.M.}$$

तालिका 3.1 अलग-अलग संख्या में बिना युग्म या अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के लिए μ_s के परिकलित मान देता है।

तालिका 3.1 बिना जोड़ी इलेक्ट्रॉनों की विभिन्न संख्याओं के लिए चक्रण चुंबकीय क्षण मान

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	μ_s (B.M.)
1	1.73
2	2.84
3	3.87
4	4.90
5	5.92
6	6.93
7	7.94

चक्रण से केवल सूत्रों से प्राप्त कुछ संक्रमण धातु आयनों (Transition Metal Ions) के चुंबकीय क्षणों के प्रायोगिक मान में ज्ञात हैं, हालांकि कुछ प्रकरणों में प्रयोगात्मक मान चक्रण मानों से भिन्न होते हैं। ऐसा इसलिए है क्योंकि ऐसे प्रकरणों में इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति भी चुंबकीय क्षण में योगदान करती है। ऐसे प्रकरणों में चुंबकीय क्षण की गणना निम्नलिखित समीकरण द्वारा की जाती है:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (6)$$

जहाँ S परिणामी चक्रण कोणीय गति (Total Spin Angular Momentum) है और L परिणामी कक्षीय कोणीय गति क्वांटम संख्या (Orbital Angular Momentum of Quantum Number) है।

3.3 चुंबकीय संवेदनशीलता

किसी पदार्थ के चुंबकीय क्षण को सीधे मापा नहीं जा सकता है, पहले चुंबकीय संवेदनशीलता (Magnetic Susceptibility) को मापा जाता है।

चुंबकीय संवेदनशीलता (χ) किसी अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र में चुंबकीकरण (Magnetisation) मापने के लिए किसी पदार्थ की क्षमता का एक माप है। यदि किसी पदार्थ को सामर्थ्य H के चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो चुंबकीय प्रेरण या चुंबकीय प्रवाह घनत्व (Magnetic Induction या Magnetic Flux Density), B , को निम्न संबंध द्वारा दिया जाता है:

$$B = H - 4 \pi I \quad (7)$$

$$I = \frac{\text{चुंबकीय क्षण (Magnetic Moment)}}{\text{आयतन (Volume)}}$$

टिप्पणी

$$= \frac{m \times 2l}{a \times 2l} = \frac{m}{a}$$

जहाँ,

a = चुंबकीय पदार्थ के अनुप्रस्थ का एक क्षेत्र

$2l$ = पदार्थ की लंबाई

इसलिए, चुंबकीकरण की तीव्रता (Intensity) को पदार्थ के प्रति इकाई क्षेत्र की ध्रुवीय सामर्थ्य के रूप में भी परिभाषित किया गया है। अनुपात B/H , जिसे चुंबकीय पारगम्यता (Magnetic Permeability) कहा जा सकता है को निम्न संबंध द्वारा दिया जाता है:

$$\frac{B}{H} = 1 + 4\pi \frac{I}{H} \quad (8)$$

दोनों ओर H से भाग देने पर हम पाते हैं:

$$= 1 + 4\pi \kappa \quad (9)$$

κ को चुंबकीय संवेदनशीलता आयतन इकाई (Magnetic Susceptibility Unit Volume) कहा जाता है।

चुंबकीय पारगम्यता एक पदार्थ की क्षमता है जो इसके माध्यम से बल की चुंबकीय रेखाओं के पारित होने की अनुमति देता है। B/H पदार्थ के अभाव में उसी क्षेत्र में ऐसी रेखाओं के घनत्व में पदार्थ के भीतर बल की रेखाओं के घनत्व का अनुपात है। इसलिए, निर्वात या वैक्यूम $B/H = 1$ में निर्वात या वैक्यूम का आयतन संवेदनशीलता शून्य है, इसलिए, समीकरण (9) बन जाता है।

$$1 = 1 + 4\pi \kappa \text{ or } \kappa = 0$$

एक प्रतिचुम्बकीय (Diamagnetic) पदार्थ की संवेदनशीलता ऋणात्मक है क्योंकि प्रेरित द्विध्रुवीय बल की रेखाएं अनुप्रयुक्त क्षेत्र के कारण बल की रेखाओं को रद्द कर देती हैं और B/H , 1 से कम है।

अनुचुम्बकीय पदार्थों का प्रवाह होता है जो पदार्थ के भीतर अधिक से अधिक होता है जितना कि निर्वात में होता है और इस प्रकार अनुचुम्बकीय पदार्थों में धनात्मक संवेदनशीलता होती है।

संवेदनशीलता को दो रूपों में व्यक्त किया जा सकता है, विशिष्ट संवेदनशीलता और मोलर संवेदनशीलता जिन्हें निम्नलिखित संबंधों द्वारा दिया जा सकता है:

$$\text{विशिष्ट संवेदनशीलता (Specific Susceptibility), } \chi = \frac{\kappa}{\rho}$$

जहाँ ρ घनत्व है

$$\text{मोलर संवेदनशीलता (Molar Susceptibility), } \chi_M = \frac{\kappa - M}{\rho}$$

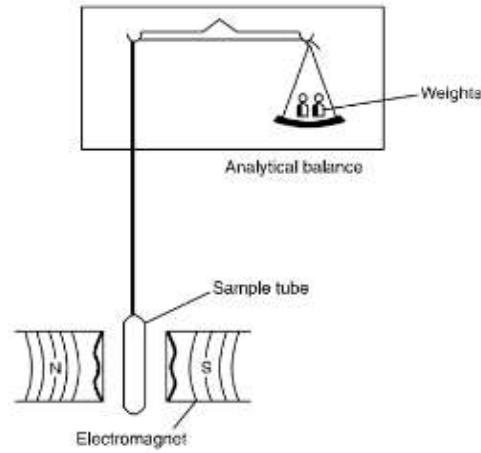
जहाँ M पदार्थ का आवणिक द्रव्यमान (Molecular Mass) है।

3.3.1 चुंबकीय संवेदनशीलता का निर्धारण

चुंबकीय संवेदनशीलता को निम्नलिखित विधियों द्वारा निर्धारित किया जा सकता है।

1. गॉइस विधि (Gouys Method): यह विधि 1889 में फ्रांसीसी वैज्ञानिक गॉइस (Gouys) द्वारा तैयार की गई थी। यह विभिन्न पदार्थों की चुंबकीय संवेदनशीलता की माप के तरीकों में से एक है। 'इस पद्धति का सिद्धांत इस तथ्य पर आधारित है कि चुंबकीय क्षेत्र में रखे जाने पर सैम्पल या प्रतिदर्श पर स्थित चुंबकीय क्षेत्र सीधे उसके द्रव्यमान के रूप में भिन्न होता है (अर्थात् विद्युतीय क्षेत्र के स्विच के ऑन और ऑफ होने पर द्रव्यमान में अंतर)।'

उपकरण और विधि: बारीक चूर्ण पदार्थ या घोल को पाइरेक्स ग्लास ट्यूब में लिया जाता है जिसे गॉइस ट्यूब कहा जाता है। पदार्थ को पहले चुंबकीय क्षेत्र के बिना तौला जाता है और फिर चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में। अनुचुम्बकीय, पदार्थ एक चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में अधिक वजन करेगा। वजन में वृद्धि पदार्थ के चुम्बकत्व का माप देती है। किसी पदार्थ में अप्रभावित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में अधिक वृद्धि, चुंबकीय क्षेत्र में इसके भार में वृद्धि है। चुंबकीय के ऑफ होने पर और जब यह ऑन होता है, तो संवेदनशीलता की गणना सैम्पल या प्रतिदर्श के वजन में अंतर से की जाती है।



चित्र 3.1 गॉइस की अनुचुम्बकीय मापने की विधि

चुंबकीय क्षण की गणना (Calculation of Magnetic Moment): सैम्पल या प्रतिदर्श एक सिलेंडर के रूप में होता है जिसे एक गैर-समरूप चुंबकीय क्षेत्र में निलंबित कर दिया जाता है और सैम्पल या प्रतिदर्श पर लगाया गया बल तौल द्वारा निर्धारित किया जाता है। सैम्पल या प्रतिदर्श पर कार्य करने वाला बल निम्न संबंध द्वारा दिया जाता है:

$$F = \frac{1}{2} A \kappa H^2 \quad (10)$$

जहाँ

A = सिलेंडर के अनुप्रस्थ काट का क्षेत्र

H = चुंबकीय क्षेत्र के केंद्रीय समरूप भाग में तीव्रता

κ = आयतन संवेदनशीलता

टिप्पणी

टिप्पणी

यह समीकरण केवल तभी मान्य होता है जब माप निर्वात (Vacuum) में किए जाते हैं। हालांकि, अगर सैम्पल या प्रतिदर्श हवा से घिरा हुआ है, तो हवा की संवेदनशीलता (κ') को मापी गई संवेदनशीलता से घटाया जाना चाहिए। ऐसे प्रकरण में, समीकरण (10) को संशोधित किया जाता है,

$$F = \frac{1}{2} AH^2 (\kappa - \kappa') \quad (11)$$

जहाँ,

κ' = वायु की आयतन संवेदनशीलता

अब, गॉइस ट्यूब स्वयं एक बल विकसित करता है जो हमेशा मौजूद रहता है। इसलिए, सैम्पल या प्रतिदर्श पर लगने वाला वास्तविक बल लगाये गये बल से घटाए गए गॉइस ट्यूब पर कार्य करने वाला बल है। यह बल ट्यूब के प्रतिचुम्बकीय (Diamagnetic) पदार्थ के कारण ऋणात्मक है। इसे समीकरण 8 से दर्शाया जाता है, फिर समीकरण (12) बन जाता है,

$$F = \frac{1}{2} AH^2 (\kappa - \kappa') + 8 \quad (12)$$

निरंतर लंबाई और अनुप्रस्थ अनुभागीय क्षेत्र के सैम्पल या प्रतिदर्श के लिए, कारक AH^2 स्थिर है। अब यदि सैम्पल या प्रतिदर्श का घनत्व लिया जाता है, तो समीकरण (12) को फिर से लिखा जा सकता है,

$$10^6 \chi = \frac{\alpha + \beta F'}{W} \quad (13)$$

जहाँ,

α = विस्थापित हवा के लिए अनुमति देता है, और 0.029 के बराबर है \times सैम्पल या प्रतिदर्श आयतन मिलीग्राम में व्यक्त किया गया है।

W = ग्राम में व्यक्त सैम्पल या प्रतिदर्श का भार।

F' = सैम्पल या प्रतिदर्श पर बल और F-8 के बराबर है: F और 8 दोनों mg में दिए गए हैं।

β = ट्यूब कैलिब्रेशन स्थिरांक (Tube Calibration Constant)।

किसी पदार्थ पर माप करके उस उपकरण को कैलिब्रेट किया जाता है जिसकी संवेदनशीलता स्पष्ट रूप से ज्ञात है।

2. भटनागर-माथुर विधि (Bhatnagar-Mathur Method): 1923 में, भटनागर और माथुर ने गॉइस संतुलन को इस तरह से संशोधित किया कि इसका उपयोग तरल पदार्थों की संवेदनशीलता के मापन के लिए किया जा सके। विधि में मूल सिद्धांत यह है कि सैम्पल या प्रतिदर्श पर काम करने वाली ताकतों को चुंबकीय प्रभाव के सीधे आनुपातिक रूप से भिन्न होता है जो चुंबकीय वर्तमान शुरू होने पर सूचक के विस्थापन का उत्पादन करता है।

3. क्विन्के की विधि (Quincke Method) : यह विधि 1885 में जी क्विन्के (G. Quincke) द्वारा दी गई है और तरल पदार्थ, जलीय समाधान और गैसों के लिए कुछ संशोधनों के साथ उपयोग के लिए उपयुक्त है।

सिद्धांत: इस विधि का सिद्धांत गॉइस की विधि में नियोजित विधि के समान है सिवाय इसके कि तरल सैम्पल या प्रतिदर्श पर काम करने वाले बल को हाइड्रोस्टैटिक दाब (Hydrostatic Pressure) के संदर्भ में मापा जाता है जब तरल को एक केशिका ट्यूब में रखा जाता है ताकि मेनिस्कस (Meniscus) का मजबूत और समान क्षेत्र रहें। जब क्षेत्र अनुप्रयुक्त किया जाता है, तो मेनिस्कस गिरता है अगर तरल प्रतिचुम्बकीय होगा, तथा मेनिस्कस बढ़ता है यदि तरल अनुचुम्बकीय (Paramagnetic) होगा।

4. क्यूरी की विधि (Curie Method) : क्यूरी का संतुलन एक सरल और उपयोगी चुंबकीय संतुलन है, जो 1895 में क्यूरी द्वारा विकसित किया गया था। इसका उपयोग तापमान के साथ चुंबकीय संवेदनशीलता की भिन्नता का अध्ययन करने के लिए किया जाता है, जिससे अनु, प्रति एवं लौहचुम्बकीय (Para, Di और Ferromagnetic) पदार्थों के बीच स्पष्ट अंतर होता है।

क्यूरी के संतुलन के सिद्धांत के अनुसार, यदि एक गैर-समरूप चुंबकीय क्षेत्र में एक सैम्पल या प्रतिदर्श रखा जाता है, तो इसे विस्थापन देने वाले सैम्पल या प्रतिदर्श पर एक बल लगाया जाता है जो सैम्पल या प्रतिदर्श को मूल स्थिति में वापस लाने के लिए टॉर्क (Torque) आवश्यकता के संदर्भ में मापा जाता है।

3.4 चुंबकीय व्यवहार के प्रकार

किसी यौगिक के चुंबकीय गुणों का निर्धारण उसके इलेक्ट्रॉन विन्यास (Electronic Configuration) तथा परमाणुओं के आकार से किया जा सकता है, क्योंकि चुंबकत्व, इलेक्ट्रॉनिक चक्रण (Electronic Spin) से उत्पन्न होता है, एक विशिष्ट परिसर में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या इंगित करती है कि यौगिक कितना चुंबकीय है। इस खंड में, डी-ब्लॉक तत्वों के चुंबकत्व (या संक्रमण धातु) परिभाषित किया गया है। इन यौगिकों में बड़ी संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। संक्रमण धातुओं की एक रोचक विशेषता यह है कि उनमें चुम्बक निर्माण की क्षमता है। धातु संकुलों (Metal Complexes) में जो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, चुंबकीय होते हैं। लिगेंड के बल के आधार पर, यौगिक अनुचुंबकीय या प्रतिचुंबकीय हो सकता है।

जैसे-जैसे विद्युत धारा तार से प्रवाहित होती है, तो चुंबकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है। इसी प्रकार इलेक्ट्रॉन जब अपनी धुरी पर घूमता है तो यह चुंबकीय आघूर्ण उत्पन्न करता है। एक ही कक्षक में आने वाले इलेक्ट्रॉनों की चुंबकीय गति शून्य होती है क्योंकि दो इलेक्ट्रॉनों के विपरीत प्रचक्रण चुंबकीय गति का प्रतिकार करती है। प्रबल चुंबकीय क्षेत्र द्वारा दुर्बल रूप से पीछे की ओर प्रतिकर्षण करने वाले पदार्थों को प्रतिचुंबकीय कहा जाता है, जबकि एक प्रबल चुंबकीय क्षेत्र के प्रति दुर्बल आकर्षण वाले पदार्थों को अनुचुंबकीय कहा जाता है।

टिप्पणी

टिप्पणी

- 1. प्रतिचुंबकत्व (Diamagnetism):** प्रतिचुंबकत्व युग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है जब एक अणु में सभी इलेक्ट्रॉनों के युग्म होते हैं। इसे प्रतिचुंबकीय यौगिक कहा जाता है। बाहरी चुंबकीय क्षेत्र द्वारा यौगिक को थोड़ा पीछे प्रतिकर्षित किया जाएगा।
- 2. अनुचुंबकत्व (Paramagnetism):** अनुचुंबकत्व एक यौगिक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण है। यौगिक बाहरी चुंबकीय क्षेत्रों द्वारा मध्यम रूप से आकर्षित किया जाएगा। द्विध्रुवों को समान रूप से संरेखित नहीं किया जाएगा लेकिन बाहरी क्षेत्रों की अनुपस्थिति में यादृच्छिक रूप से किया जाएगा।
- 3. लौहचुंबकत्व (Ferromagnetism):** लौहचुंबकीय यौगिक में, चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में भी चुंबकीय द्विध्रुव को समानांतर तरीके से व्यवस्थित किया जाता है। इसलिए, बाहरी चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में भी ये यौगिक चुंबकीय होंगे। ये यौगिक बाहरी चुंबकीय क्षेत्रों द्वारा पूरी तरह से आकर्षित होते हैं।
- 4. अलौहचुंबकत्व (Antiferromagnetism):** अलौहचुंबकत्व के प्रकरण में, चुंबकीय द्विध्रुव को प्रतिसमानांतर विधि में व्यवस्थित किया जाता है। ये यौगिक बाहरी क्षेत्रों द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं।

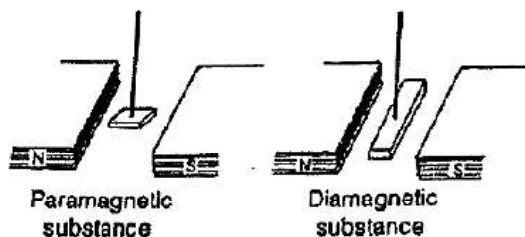
चुंबकीय परिघटना का चित्रण (Illustration of Magnetic Phenomena)

चुंबकीय परिघटना को स्पष्ट करने के लिए, अनुचुंबकीय पदार्थ की छड़ को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है जहाँ यह चुंबकीय क्षेत्र में समानांतर स्थिति लेता है। दूसरी ओर प्रतिचुंबकीय पदार्थ की एक छड़ चुंबकीय क्षेत्र में रखी जाती है, जब यह चुंबकीय क्षेत्र को समकोण पर संग्रहित होता है, जैसा कि चित्र 3.2 में दिखाया गया है।

तालिका 3.2 स्वेच्छ इकाइयों में अभिव्यक्त की गई प्रथम संक्रमण शृंखला के कुछ संक्रमण धातु आयनों के अनुचुंबकीय आघूर्णों को दर्शाती है।

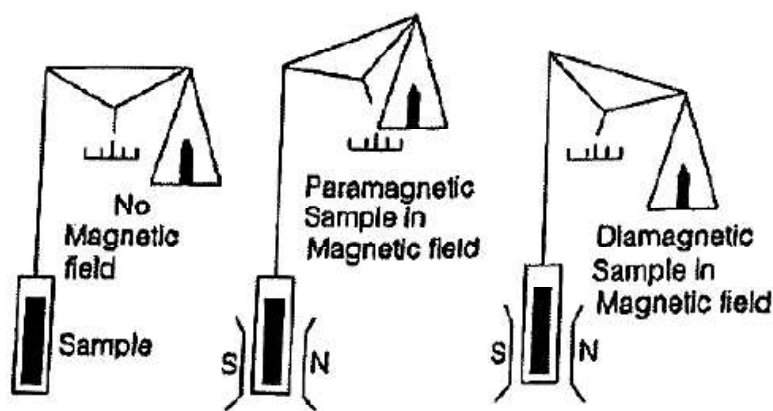
तालिका 3.2 चुंबकीय व्यवहार

Transition Metal Ion	Number of Electrons in 3d-Orbitals	Number of Unpaired 3d-Electrons	Paramagnetic Moments (Arbitrary Units)
Sc ³⁺	0	0	0
Ti ³⁺	1	1	1
V ³⁺	1, 1	2	2
Cr ³⁺	1, 1, 1	3	3
Mn ³⁺	1, 1, 1, 1	4	4
Mn ²⁺ Fe ³⁺	1, 1, 1, 1, 1	5	5
Fe ²⁺	2, 1, 1, 1, 1	4	4
Co ²⁺	2, 2, 1, 1, 1	3	3
Ni ²⁺	2, 2, 2, 1, 1	2	2
Cu ²⁺	2, 2, 2, 2, 1	1	1
Zn ²⁺	2, 2, 2, 2, 2	0	0



चित्र 3.2 अनुचुंबकीय और प्रतिचुंबकीय परिघटना

उपरोक्त तालिका 3.2 से, यह स्पष्ट है कि अनुचुंबकीय अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करता है। जब पदार्थ तथा प्रबल चुंबकीय क्षेत्र के मध्य आकर्षण का बल बहुत बड़ा होता है तब पदार्थ को लौहचुंबकीय कहा जाता है, उदाहरण के लिए, आयरन, कोबाल्ट और निकेल यौगिक। लौह, कोबाल्ट और निकेल जैसे लौहचुंबकीय आयनों को स्थायी रूप से चुंबकीय किया जाता है, जैसा कि चित्र 3.3 में दर्शाया गया है। जब उन्हें चुंबकीय क्षेत्र से हटाया जाता है तब भी उन्हें विचुंबकीय नहीं किया जा सकता है।



चित्र 3.3 एक अनुचुंबकीय पदार्थ एक चुंबकीय क्षेत्र में अधिक भार दिखाता है जबकि एक प्रतिचुंबकीय पदार्थ कम भार दिखाता है

संकुलों के चुंबकीय गुण (Property of Complexes)

ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State), इलेक्ट्रॉनिक संरचना (Electronic Configuration) और केंद्रीय धातु परमाणु या आयन की उपसहसंयोजक संख्या (Coordination Number) को तय करने में चुंबकीय गुण उपयोगी होते हैं।

सन् 1845 में फ़ैराडे (Faraday) ने इन तत्वों को प्रतिचुंबकीय और अनुचुंबकीय के रूप में वर्गीकृत किया। बाद में ये शब्द इलेक्ट्रॉनिक संरचना से संबंधित थे। जिन पदार्थों में युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं उन्हें प्रतिचुंबकीय कहते हैं और जिनमें एक या अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं उन्हें अनुचुंबकीय कहते हैं। अनुचुंबकीय प्रभाव केवल बाह्य

टिप्पणी

क्षेत्र की उपस्थिति में पाया जाता है। जब क्षेत्र को हटा दिया जाता है तो पदार्थ पर कोई समग्र आघूर्ण नहीं होता है।

टिप्पणी

जब किसी पदार्थ को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो पदार्थ के भीतर विकसित क्षेत्र या तो उत्पन्न चुंबकीय क्षेत्र से अधिक या उससे कम होगा, जो पदार्थ की प्रकृति (प्रतिचुंबकीय और अनुचुंबकीय) पर निर्भर करता है। दोनों के बीच अंतर (ΔH) निम्नानुसार दिया जा सकता है:

$$\Delta H = B - H_0 \quad (14)$$

जहाँ, B = प्रतिरूप के अंदर प्रेरित क्षेत्र

H_0 = मुक्त क्षेत्र मान

मुख्य रूप से अनुचुंबकीय $B > H_0$ के लिए और प्रतिचुंबकीय $B < H_0$ के लिए आमतौर पर (ΔH) को चुंबकीकरण की तीव्रता (Intensity of Magnetisation) (I) के रूप में व्यक्त किया जाता है, जो कि प्रति इकाई आयतन चुंबकीय आघूर्ण (Magnetic Moment Per Unit Volume) है, इसलिए,

$$4\pi I = B - H_0$$

या
$$\frac{4\pi I}{H_0} = \frac{B}{H_0} - 1 \quad (15)$$

जहाँ I/H_0 को चुंबकीय संवेदनशीलता प्रति इकाई आयतन (Magnetic Susceptibility Per Unit Volume) (k) में के रूप में जाना जाता है।

इसलिये,

$$4\pi k = \frac{B}{H_0} - 1 \quad (16)$$

लेकिन प्रयोगात्मक रूप से हमने विशिष्ट (या द्रव्यमान) संवेदनशीलता (Specific (Mass) Susceptibility) (χ) को निर्धारित किया।

इसलिए,

$$\chi = k/d \quad (17)$$

जहाँ d पदार्थ का घनत्व है।

अब χ को पदार्थ के आणविक भार से गुणा किया जाता है और इसे मोलर संवेदनशीलता (Molar Susceptibility) कहा जाता है, जिसे χ_m के रूप में दर्शाया जाता है।

$$\text{या } \chi_m = \chi \text{ आणविक भार} \quad (18)$$

चुंबकीय संवेदनशीलता (Magnetic Susceptibility) के माप की अनेक विधियाँ हैं—गॉइस, फ़ैराडे या एनएमआर (NMR) विधि। लेकिन गॉइस की विधि सामान्यतः इस्तेमाल की जाती है। इस पद्धति में हम पदार्थ के मोलर संवेदनशीलता (χ_m) को निर्धारित करते हैं, यानी, पदार्थ की मोलर संवेदनशीलता की गणना की जाती है। यह पदार्थ के चुंबकीय आघूर्ण (Magnetic Moment) (μ) से संबंधित होता है,

$$\mu = 284\sqrt{\chi_m \cdot T} \text{ BM} \quad (19)$$

जहाँ केल्विन में T का तापमान होता है, BM बोहर मैग्नेटोन (Bohr Magnetons) है।

$$1 \text{ BM} = eh/4\pi me = 9.273 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

सामान्यतः प्रभावी चुंबकीय आघूर्ण (Effective Magnetic Moment) (μ_{eff}) शब्द का उपयोग किया जाता है, जो निम्नानुसार प्राप्त होता है:

$$\mu_{\text{eff}} = 284\sqrt{\chi_m \cdot T} \text{ BM} \quad (20)$$

$$\text{जहाँ } \chi_m = \chi_m - \chi_{\text{dia}}$$

जहाँ χ_{dia} प्रतिचुंबकीय संशोधन (Diamagnetic Corrections) (पास्कल का स्थिरांक Pascal's Constant)।

विभिन्न परमाणुओं, आयनों और बंधों के लिए χ_{dia} के मान ज्ञात हैं जो मानक सारणीयों (Literature) से लिए जा सकते हैं।

चूंकि, अनुचुंबकीय का उद्गम पदार्थ में अयुग्मी इलेक्ट्रॉनों के चक्रण और कक्षीय गति से होता है, इसलिए निम्न तीन प्रकार के युग्मों का अनुगमन संभव है:

- चक्रण—चक्रण (Spin-Spin)
- कक्षीय—कक्षीय (Orbital-Orbital)
- चक्रण — कक्षीय (Spin-Orbital)

इस प्रकार के युग्मन विशेष रूप से लैंथेनाइडों (Lanthanides) में सामान्य हैं जो तालिका 3.2 में दिए गए हैं।

$$\mu = g [J(J+1)]^{1/2} \quad (21)$$

टिप्पणी

टिप्पणी

जहाँ,

J = कुल चक्रण कोणीय आघूर्ण क्वांटम संख्या (Total Spin Angular Momentum Quantum Number)

g = लैण्डे के विपाटन का कारक (Lande's Splitting Factor) जो इस रूप में दिया जा सकता है,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (22)$$

जहाँ,

S = कुल चक्रण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या

L = कुल कक्षीय कोणीय संवेग क्वांटम संख्या

उन संकुलों के लिए जहाँ चक्रण और कक्षीय युग्मन महत्वपूर्ण हैं और चक्रण-कक्षीय युग्मन नगण्य (Negligible) है, μ के लिए अभिव्यक्ति निम्नानुसार दी जा सकती है:

$$\mu = [4(S)(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (23)$$

तालिका 3.3 चुंबकीय आघूर्ण (BM) की गणना और लैन्थेनाइडों के लिए प्रयोगात्मक मान

लैन्थेनाइड आयन	f -इलेक्ट्रॉनों की संख्या	निम्नतम अवस्था	μ_{cal} BM	μ_{exp} BM
Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	2.54	2.28
Pr ³⁺	2	³ H ₄	3.58	3.40
Nd ³⁺	3	⁴ I _{g/2}	3.62	3.50
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	1.6*	1.58
Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	3.61*	3.42
Sm ²⁺	6	⁷ F ₀	3.61*	3.57
Gd ³⁺	7	⁸ S _{3/2}	7.94	7.91
Eu ²⁺	7	⁸ S _{3/2}	7.94	7.91
Tb ³⁺	8	⁶ F ₆	9.72	9.50
Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	10.63	10.40
Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	10.60	10.40
Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	9.57	9.40
Tm ³⁺	12	³ H _g	7.63	7.10
Yb ³⁺	13	² F _{9/2}	4.50	4.86

तालिका 3.3 में निम्नतम और उच्चतम ऊर्जा पदों के लिए मिश्रण के बाद प्राप्त मान दर्शाएँ गये हैं।

यह देखा गया है कि समीकरण (23) कभी भी परिसरों में संतुष्ट नहीं होता है क्योंकि वास्तविक कक्षीय योगदान हमेशा आदर्श मान से कुछ कम होता है। क्योंकि यह लिगेंड की उपस्थिति में कम हो जाता है। जब 'L' का मान शून्य हो जाता है, तो चुंबकीय आघूर्ण का शमन हो जाता है। यह A या E निम्नतम अवस्था और $-3d -$ शृंखलाबद्ध संक्रमण धातुओं के संकुलों के लिए है। इस तरह के संकुलों के लिए $L = 0$, इसलिए समीकरण (23) को निम्न रूप में दर्शा सकते हैं,

$$\mu = [4S(S+1)]^{1/2} = 2[S(S+1)]^{1/2} \quad (24)$$

समीकरण (24) को चुंबकीय आघूर्ण के लिए चक्रण केवल सूत्र के रूप में जाना जाता है। चूँकि S का संबंध अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों से है और $S = n/2$ है, इसलिए समीकरण (24) को निम्न रूप में लिखा जा सकता है,

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \quad (25)$$

μ के मान की गणना अलग-अलग संख्या में अयुग्मी इलेक्ट्रॉनों के लिए (समीकरण (25) का उपयोग करके) की जा सकती है। $3d -$ शृंखला धातु आयनों के लिए गणना की गई और प्रयोगात्मक मान तालिका 3.4 में दिए गए हैं।

तालिका 3.4 चुंबकीय आघूर्ण (BM) पहली पंक्ति संक्रमण धातुओं के लिए प्रयोगात्मक मान

धातु आयन	इलेक्ट्रॉनों की संख्या	उच्च-चक्रण संकुल			निम्न-चक्रण संकुल		
		n	$\mu_{cal}(BM)$	$\mu_{exp}(BM)$	n	$\mu_{cal}(BM)$	$\mu_{exp}(BM)$
Ti ⁺³ , V ⁺⁴	1	1	1.73	1.68-1.78	-	-	-
V ⁺³	2	2	2.84	2.76-2.85	-	-	-
Cr ⁺³ , Mn ⁺⁴	3	3	3.88	3.66-4.0	-	-	-
Cr ⁺² , Mn ⁺³	4	4	4.90	4.88-5.08	2	2.84	3.20-3.30
Mn ⁺² , Fe ⁺³	5	5	5.92	5.18-6.10	1	1.73	1.80-2.50
Fe ⁺² , Co ⁺³	6	4	4.90	5.10-5.7	-	-	-
Co ⁺² , Ni ⁺³	7	3	3.88	4.30-5.20	1	1.73	1.8-2.0
Ni ⁺²	8	2	2.84	2.80-3.50	-	-	-
Cu ⁺²	9	1	1.73	1.70-2.20	-	-	-

$n =$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या (Number of Unpaired Electrons)

$\mu_{cal} =$ परिकलित चुंबकीय आघूर्ण (Calculated Magnetic Moment)

$\mu_{exp} =$ प्रयोगात्मक चुंबकीय आघूर्ण (Experimental Magnetic Moment)

चक्रण पारगमन (Spin Crossover)

चुंबकीय मापन हमें बताता है कि क्या संकुल एक उच्च-चक्रण या निम्न-चक्रण संकुल है। चुंबकीय संवेदनशीलता मापन द्वारा इन शब्दों को बहुत सरलता से पहचाना जा सकता है। लिगेंड क्षेत्र सिद्धांत (Ligand Field Theory या LFT) के अनुसार इन अष्टफलकीय संकुलों में इन दो चक्रण विन्यास की व्याख्या Δ_0 के सापेक्ष परिमाण और युग्मन ऊर्जा (P) द्वारा की जा सकती है। उच्च-चक्रण संकुल के लिए $\Delta_0 < P$ और निम्न-चक्रण संकुल के लिए $\Delta_0 > P$ । ये संकुल जिनमें Δ_0 और P के बीच बहुत कम अंतर होता है, को मध्यवर्ती क्षेत्र परिस्थिति कहा जाता है। यहां दो चक्रण अवस्थाओं के बीच संतुलन स्थापित होता है। आइए हम d^6 विन्यास के दो संकुलों पर विचार करें,

टिप्पणी

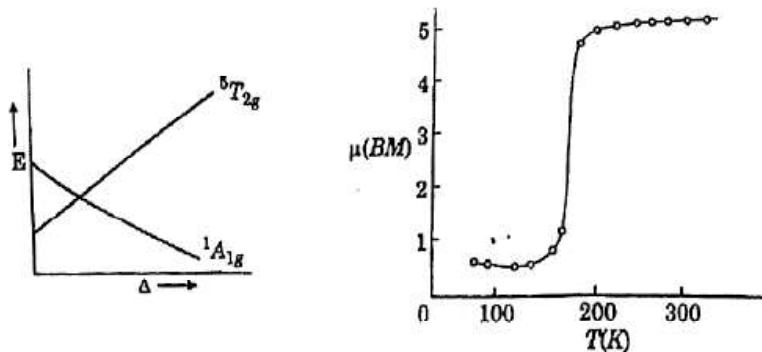
अर्थात्, उच्च-चक्रण अनुचुंबकीय $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ($S=2$) और निम्न-चक्रण प्रतिचुंबकीय $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ($S=0$)। **तानबे-सुगानो (Tanabe-Sugano)** आरेख से पता चलता है कि दुर्बल और प्रबल क्षेत्र के बीच पारगमन बिंदु के पास ${}^5T_{2g}$ और ${}^1A_{1g}$ के बीच ऊर्जा का अंतर निम्नतम अवस्था में बहुत छोटा है (चित्र देखें 3.4)। ये दोनों अवस्थाएं $\Delta_0 - P = kT$ के रूप में तापमान पर निर्भर करती हैं। अगर हम संकुल $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ पर विचार करते हैं, तो चुंबकीय आघूर्ण और तापमान के बीच इसका ग्राफ चित्र 3.4 में दिए अनुसार प्राप्त किया जा सकता है। यह स्पष्ट है कि उच्च तापमान पर चार अयुग्मी इलेक्ट्रॉन होते हैं, लेकिन कम तापमान पर निम्न चक्रण रूप हावी होता है।

यह स्पष्ट है कि चक्रण पारगमन बिंदु के पास ऊर्जा अंतर छोटा है।

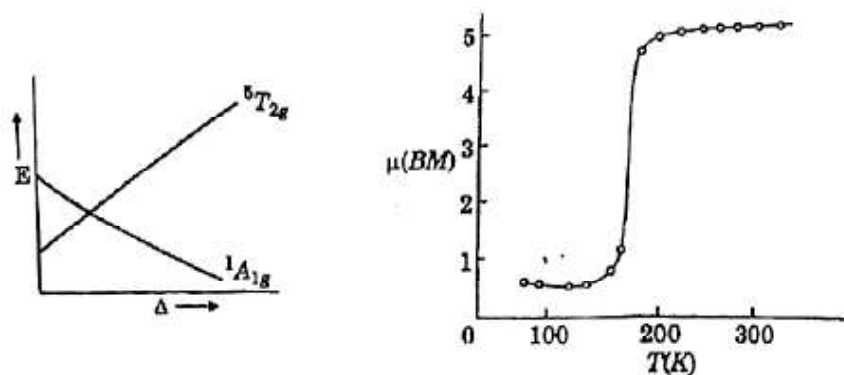
चुंबकीय विनिमय (Magnetic Exchange)— 1895 में पियरे क्यूरी (Pierre Curie) ने अनुचुंबकीय संवेदनशीलता तापमान के बीच संबंध स्थापित किया। उनके अनुसार चुंबकीय संवेदनशीलता पूर्ण तापमान के लिए व्युत्क्रम आनुपातिक है, अर्थात्

$$\chi = \frac{I}{T}$$

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (26)$$



चित्र 3.4 Fe^{2+} अष्टफलकीय संकुल (d^6 - विन्यास) के लिए Δ_0 बढ़ाने के साथ ${}^5T_{2g}$ और ${}^1A_{1g}$ प्रकरण की ऊर्जा में विविधता



चित्र 3.5 तापमान के साथ $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ के चुंबकीय क्षण में भिन्नता

टिप्पणी

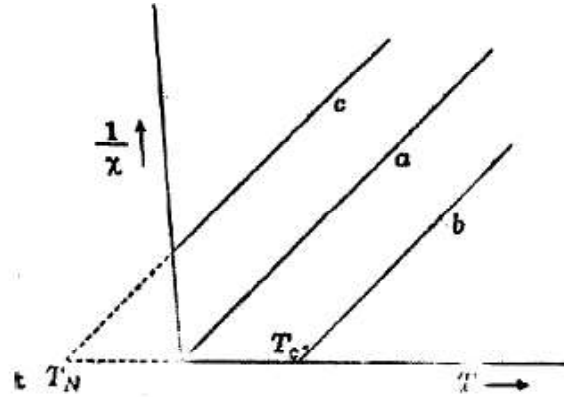
जहाँ C एक नियतांक है और समीकरण (26) को क्यूरी के नियम (Curie's Law) के रूप में जाना जाता है। अनुचुम्बकीय पदार्थ इस नियम का पालन करते हैं और चुम्बकीय रूप से तनु कहलाते हैं, अर्थात्, वे पदार्थ जिनमें अनुचुम्बकीय केंद्र प्रतिचुम्बकीय एक दूसरे से परमाणुओं द्वारा पृथक होते हैं। दूसरी ओर, वे पदार्थ जो चुम्बकीय रूप से नजदीकी परमाणुओं पर तनु अयुग्मित चक्रण चुंबकीय नहीं होते हैं वे एक दूसरे के साथ जुड़ सकते हैं, इस घटना को **चुंबकीय विनिमय (Magnetic Exchange)** कहा जाता है। ऐसे पदार्थ के लिए समीकरण (26) को निम्नानुसार संशोधित किया गया है:

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad (27)$$

जहाँ θ तापमान की इकाइयों के साथ एक स्थिरांक है और इसे **वेइस स्थिरांक (Weiss Constant)** कहा जाता है। समीकरण (27) को **क्यूरी-वेइस नियम (Curie Weiss Law)** कहा जाता है।

यदि θ का मान धनात्मक है, अर्थात्, $0^\circ K$ से ऊपर है, तो पदार्थ को लौहचुंबकीय कहा जाता है और यदि θ ऋणात्मक है, अर्थात्, $0^\circ K$ से नीचे, तो पदार्थ को अलौहचुंबकीय कहा जाता है।

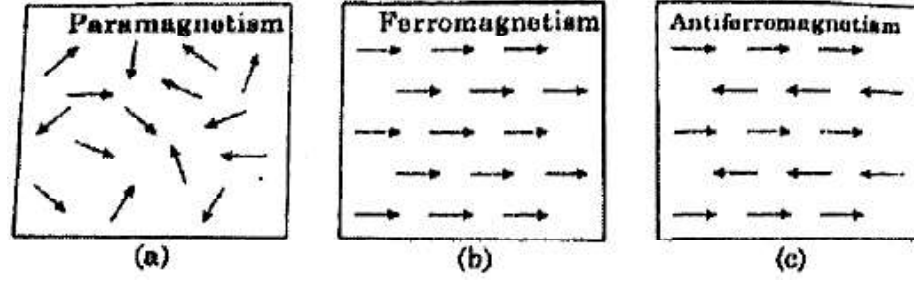
पदार्थ को 'लौहचुंबकीय' (Ferromagnetic) कहा जाता है, अगर निकटता परमाणुओं पर परस्पर चुंबकीय द्विध्रुव एक समानांतर संरेखण मान लेते हैं (चित्र 3.6 देखें)। दूसरी ओर यदि प्रवृत्ति युग्मित चक्रण की प्रतिसमानांतर अनुक्रम की प्रवृत्ति है, तो पदार्थ को 'अलौहचुंबकीय' (Antiferromagnetic) (चित्र 3.7 देखें) कहा जाता है।



चित्र 3.6 चुंबकीय संवेदनशीलता और केल्विन में तापमान के आलेख

चित्र 3.6 केल्विन (Kelvin) में चुंबकीय संवेदनशीलता और तापमान के पारस्परिक संबंध के बीच आलेख चित्रित किए गए ग्राफ को दिखाता है, जिसमें (a) क्यूरी नियम के अनुसार (b) क्यूरी-वेइस नियम के अनुसार क्यूरी तापमान T_c के साथ लौहचुंबकीय पदार्थों के लिए (c) नील (Neel) तापमान T_N के साथ अलौहचुंबकीय पदार्थों के लिए क्यूरी-वेइस नियम के अनुसार।

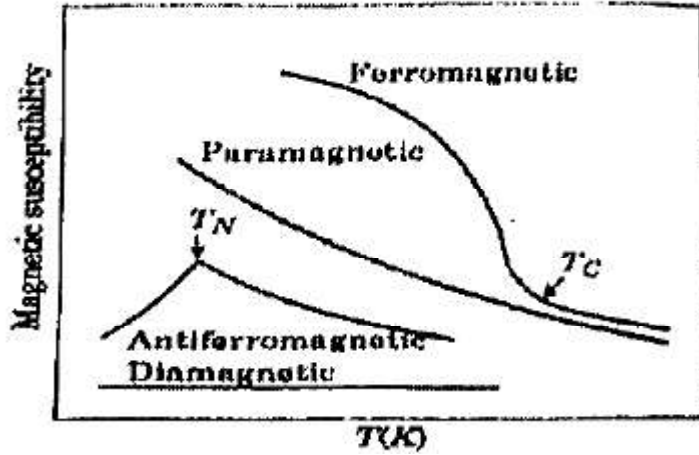
टिप्पणी



चित्र 3.7 चुंबकीय द्विध्रुव व्यवस्था का प्रतिनिधित्व (a) अनुचुंबकीय (b) लौहचुंबकीय और (c) अलौहचुंबकीय पदार्थ

चित्र 3.7 के आधार पर, हम बता सकते हैं कि कोई भी वस्तु जो चुंबकीय विनिमय को प्रदर्शित करती है, चक्रण संरेखण की प्रवृत्ति चक्रण यादृच्छिकता की अनुकूल चक्रण की प्रवृत्ति से पूरी हो जाएगी। नीचे का तापमान, जिस पर चुंबकीय विनिमय प्रमुख है, क्यूरी तापमान (T_c) कहलाता है, यदि प्रदर्शित विनिमय का प्रकार लौहचुंबकीय और नील तापमान (Neel Temperature) (T_n) है, तो यह अलौहचुंबकीय है।

चित्र 3.8 में, चार प्रकार के चुंबकत्व (प्रतिचुंबकत्व, अनुचुंबकीय, लौहचुंबकीय और अलौहचुंबकीय) को दिखाया गया है जबकि उनके चुंबकीय गुण तालिका 3.5 में दिए गए हैं।



चित्र 3.8 प्रतिचुंबकत्व, अनुचुंबकीय, लौहचुंबकीय और अलौहचुंबकीय पदार्थों के लिए तापमान के साथ चुंबकीय संवेदनशीलता की विविधता

तालिका 3.5 चुंबकीय गुणों की तुलना

Properties	Sign	Magnitude of χ (cgs)	Temperature Dependence of χ	Field Dependence of χ	Origin
Diamagnetic	Negative	1×10^{-6}	Independent	Independent	Electronic Charge
Paramagnetic	Positive	$0 - 10^{-4}$	$\frac{1}{T}$ or $\frac{1}{T - \theta}$	Independent	Angular Momentum (Electron Spin)
Ferromagnetic	Positive	$10^{-2} - 10^{-4}$	Decrease Before T_c	Dependent	$\uparrow\downarrow$ Dipole Exchange
Antiferromagnetic	Positive	$0 - 10^{-4}$	Increase Before T_n	Dependent	$\uparrow\downarrow$ Dipole Exchange

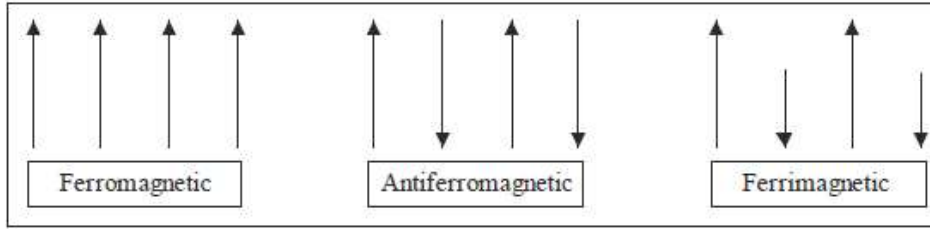
लौहचुंबकीय, अलौहचुंबकीय और लौहचुंबकीय की उपस्थिति दुर्लभ हैं।

संक्रमण धातु और यौगिक
संकुलों के चुंबकीय गुण

लौहचुंबकीय (Ferrimagnetism)

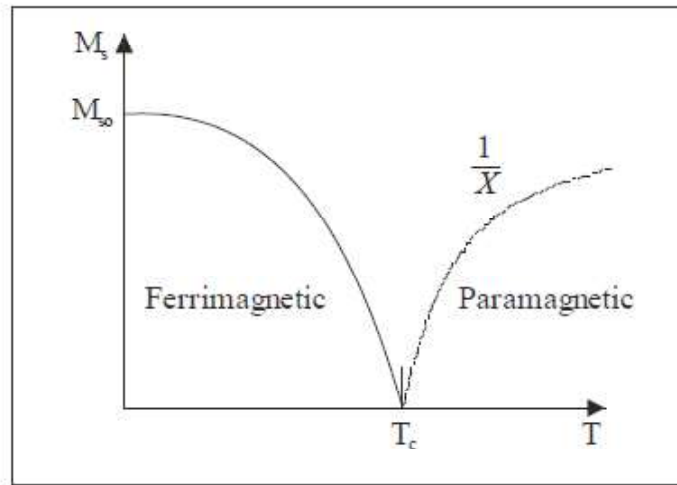
‘लौहचुंबकीय’ एक स्थायी चुंबकत्व है जिसमें मूल परमाणुओं से जुड़े चुंबकीय क्षेत्र स्वयं को कुछ समानांतर, या समान दिशा में (लौहचुंबकीय में) और अन्य प्रति समानांतर में संरेखित करते हैं, या विपरीत दिशा में अलौहचुंबकीय में युग्मित करते हैं।

अधिकांश लौहचुंबकीय पदार्थों में दो या दो से अधिक प्रकारों के धनायन होते हैं, उप-जालकों (Sub-Lattices) में दो प्रकार के परमाणुओं के लिए अलग-अलग चुंबकीय आघूर्ण के साथ दो अलग-अलग प्रकार के आयन होते हैं और परिणामस्वरूप, शुद्ध चुंबकत्व शून्य के बराबर नहीं होता है। उदाहरण के लिए, घनीय स्पिनेल फेराइटों (Cubic Spinel Ferrites), जैसे $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $CuFe_2O_4$, आदि अन्य उदाहरण षट्कोणीय फेराइट्स (Hexagonal Ferrites) हैं, जैसे $BaFe_{12}O_{19}$, गारनेटों (Garnets) जैसे $Y_3Fe_5O_{12}$, आदि। चुंबकीय आवेशित पदार्थों में चुंबकीय आघूर्ण की व्यवस्था का एक योजनाबद्ध निरूपण चित्र 3.9 में दिया गया है।



चित्र 3.9 चुंबकीय आवेशित पदार्थ में चुंबकीय आघूर्णों की व्यवस्था

ये पदार्थ भी लौहचुंबकीय पदार्थ द्वारा दिखाए गए समान तरीके से क्यूरी संक्रमण (Curie Transition) (वास्तव में नील संक्रमण (Neel Transition)) के पास चुंबकीयकरण और संवेदनशीलता की एक तापमान निर्भरता का अनुसरण करती हैं। पदार्थ, जैसे कि लौहचुंबकीय पदार्थ, चुंबकीय संक्रमण तापमान के नीचे काफी बड़ा चुंबकीयकरण प्रदर्शित करते हैं और इसलिए, अक्सर तापमान पर निर्भर व्यवहार को लौहचुंबकीय पदार्थ के संयोजन के साथ जोड़ा जाता है, जैसा कि चित्र 3.10 में दिखाया गया है।



चित्र 3.10 चुंबकीयकरण पर तापमान निर्भरता और लौहचुंबकीय पदार्थ में संवेदनशील

टिप्पणी

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

प्रभावी चुंबकीय आघूर्ण (Effective Magnetic Moment) (μ_{eff})

किसी पदार्थ का चुंबकीय आघूर्ण किसी चुंबकीय क्षेत्र के साथ संरेखित करने के लिए पदार्थ की प्रवृत्ति का एक माप है। यह उस प्रकृति को निर्धारित करता है कि चुंबक विद्युत धाराओं पर और उस चुंबकीय क्षेत्र पर एक टॉर्क (Torque) का विस्तार कर सकता है, जिस पर एक चुंबकीय क्षेत्र होगा। चुंबकीय आघूर्ण में चक्रण (Spin) और कक्षीय कोणीय संवेग (Orbital Angular Momentum) से योगदान होता है। एक अगोलाकार क्षेत्र, कक्षीय कोणीय संवेग से योगदान को कम कर सकता है। हालांकि, चक्रण केवल सभी चुंबकीय आघूर्ण प्रकरणों में रहता है और अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या से संबंधित है।

$$\mu_{eff} = \mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)} = \text{BM}$$

तालिका 5.5 प्रभावी चुंबकीय आघूर्ण को दर्शाता है।

तालिका 3.6 प्रभावी चुंबकीय आघूर्ण

Ion	Number of Unpaired Electrons	S	Predicted μ_{eff} Values
Ti ³⁺	1	1/2	$\sqrt{3} = 1.73$
V ³⁺	2	1	$\sqrt{8} = 2.83$
Cr ³⁺	3	3/2	$\sqrt{15} = 3.87$
Mn ³⁺	4	2	$\sqrt{24} = 4.90$
Fe ³⁺	5	5/2	$\sqrt{35} = 5.92$

यदि कक्षीय कोणीय संवेग से योगदान की संभावना है,

$$\mu = \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}$$

कक्षीय क्वांटम संख्या l के दिए गए मान के लिए, चुंबकीय क्वांटम संख्या m में $-l$ से $+l$ और $L = m$ का कोई मान हो सकता है।

d -कक्षक इलेक्ट्रॉनों के लिए, $m = 2, 1, 0, -1, -1$

यदि d -कक्षक में केवल एक इलेक्ट्रॉन है, तो $L = 2$

तालिका 3.7 $n = 1$ से 10 के लिए विन्यास $3d^n$ को प्रदर्शित करता है, और 300 K के पर μ_{eff} के अवलोकन मानको।

तालिका 3.7 विन्यास $3d^n$ ($n = 1$ से 10) और 300 K पर μ_{eff} के अवलोकन मान

Configuration $3d^n, n = 1$ to 10	$\mu_{so} = \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}$ BM	$\mu_s \sqrt{4S(S+1)}$ BM	μ_{eff} Observed at 300 K
1	3.00	1.73	1.7 – 1.8
2	4.47	2.83	2.8 – 2.9
3	5.20	3.87	3.7 – 3.9
4	5.48	4.90	4.8 – 5.0
5	5.92	5.92	5.8 – 6.0
6	5.48	4.90	5.1 – 5.7
7	5.20	3.87	4.3 – 5.2
8	4.47	2.83	2.9 – 3.9
9	3.00	1.73	1.7 – 2.2
10	0.00	0.00	0

$K_3[Fe(CN)_6]$ में $2.3M$ का चुंबकीय आघूर्ण होता है, जो कि एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के साथ d^5 निम्न-चक्रण संकुल (Low-Spin Complex) है। $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ आयन पाँच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ उच्च-चक्रण संकुल (High-Spin Complex) हैं। इसमें $6BM$ का चुंबकीय आघूर्ण है।

टिप्पणी

3.5 चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान

संक्रमण धातुओं (विशेष रूप से $3d$ -शृंखला) के कुछ परिसरों के चुंबकीय क्षण एक चुंबकीय क्षण को बहुत अधिक μ_B देते हैं। यह चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान के कारण है। इलेक्ट्रॉन का चक्रण कोणीय गति इसके परिवेश से स्वतंत्र है, जबकि, इलेक्ट्रॉन की कक्षीय कोणीय गति रासायनिक क्षेत्र पर निर्भर करती है। चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान की भरपाई या शमन हो सकता है। नतीजतन, माना गया चुंबकीय क्षण चक्रण-केवल (Spin-Only) चुंबकीय क्षण मानों के बहुत करीब हैं। कक्षीय कोणीय गति को शमन संक्रमण धातु परिसरों में बंधन के क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर समझाया जा सकता है।

एक संक्रमण धातु आयन में पांच $3d$ कक्षक होते हैं जो अपविकसित होते हैं। एक इलेक्ट्रॉन एक दिए गए अक्ष के साथ एक कोणीय गति रखता है यदि इस कक्ष के चारों ओर घूमकर अपने कक्षीय को दूसरे कक्षीय में बदलना संभव है जो आकार, आकार और ऊर्जा में इसके बराबर है। इलेक्ट्रॉन का यह संचालन एक धारा प्रवाह के बराबर है और इसलिए, यह एक चुंबकीय प्रभाव पैदा करता है।

इस प्रकार, चुंबकीय क्षण के लिए कक्षीय योगदान के लिए, ये दो या अधिक अपविकसित कक्षक (Degenerated Orbitals) होने चाहिए जो कि एक उपयुक्त अक्ष के बारे में घूर्णन से परस्पर जुड़े हो सकते हैं और कक्षकों को असमान रूप से अधिकृत कर लिया जाना चाहिए।

इस तरह की कक्षीय कक्षक में इलेक्ट्रॉन द्वारा दी गई धुरी के साथ कक्षीय कोणीय गति उस धुरी के चारों ओर 90° के घूमने के दौरान कक्षक में जितनी बार परिक्रमा होती है, उतनी ही बार कक्षीय गति होती है। यदि कक्षीय अपविकसित रासायनिक बंधन या क्रिस्टल क्षेत्र प्रभावों से लुप्त हो जाता है, तो कुल चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान आंशिक या पूरी तरह से लुप्त हो जाता है।

अपनी प्रगति जांचिए

1. चुंबकीय क्षण को परिभाषित कीजिए।
2. चुंबकीय संवेदनशीलता की व्याख्या कीजिए।
3. चुंबकीय व्यवहार को परिभाषित कीजिए।
4. संकुलों के चुंबकीय गुणों का उपयोग किस स्थिति में किया जाता है?
5. मध्यवर्ती क्षेत्र परिस्थिति का वर्णन कीजिए।
6. चुंबकीय विनिमय को परिभाषित कीजिए।
7. लौहचुंबकीय की व्याख्या करें।
8. चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान की व्याख्या कीजिए।

टिप्पणी

3.6 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. इलेक्ट्रॉन के चक्रण के कारण अपनी धुरी पर घूमने वाले चुंबकीय क्षण को चक्रण चुंबकीय क्षण कहा जाता है और नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन की गति के कारण चुंबकीय क्षण को कक्षीय चुंबकीय क्षण कहा जाता है।
2. किसी पदार्थ के चुंबकीय क्षण को सीधे मापा नहीं जा सकता है, पहले चुंबकीय संवेदनशीलता को मापा जाता है।
3. किसी यौगिक के चुंबकीय गुणों का निर्धारण उसके इलेक्ट्रान संरचना तथा परमाणुओं के आकार से किया जा सकता है, क्योंकि चुंबकत्व, इलेक्ट्रॉनिक चक्रण से उत्पन्न होता है, एक विशिष्ट परिसर में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या इंगित करती है कि यौगिक कितना चुंबकीय है। डी-ब्लॉक तत्वों के इन यौगिकों में बड़ी संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। संक्रमण धातुओं की एक रोचक विशेषता यह है कि उनमें चुंबक निर्माण की क्षमता है। धातु संकुलों में जो अयुग्मित इलेक्ट्रान होते हैं, चुंबकीय होते हैं। लिगेंड के बल के आधार पर, यौगिक अनुचुंबकीय या प्रतिचुंबकीय हो सकता है।
4. ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉनिक संरचना और केंद्रीय धातु परमाणु या आयन की उपसहसंयोजक संख्या को तय करने में चुंबकीय गुण उपयोगी होते हैं।
5. संकुल के लिए $\Delta_0 < P$ और निम्न-चक्रण संकुल के लिए $\Delta_0 > P$ । ये संकुल जिनमें Δ_0 और P के बीच बहुत कम अंतर होता है, को मध्यवर्ती क्षेत्र परिस्थिति कहा जाता है।
6. वे पदार्थ जो चुंबकीय रूप से नजदीकी परमाणुओं पर तनु अयुग्मित चक्रण चुंबकीय नहीं होते हैं वे एक दूसरे के साथ जुड़ सकते हैं, इस घटना को चुंबकीय विनिमय कहा जाता है।
7. 'लौहचुंबकीय' एक स्थायी चुंबकत्व है जिसमें व्यक्तिगत परमाणुओं से जुड़े चुंबकीय क्षेत्र स्वयं को कुछ समानांतर, या समान दिशा में (लौहचुंबकीय में) और अन्य प्रतिसमानांतर में संरेखित करते हैं, या विपरीत दिशा में अलौहचुंबकीय में युग्मित करते हैं।
8. संक्रमण धातुओं (विशेष रूप से $3d$ -शृंखला) के कुछ परिसरों के चुंबकीय क्षण एक चुंबकीय क्षण को बहुत अधिक μ_s देते हैं। यह चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान के कारण है। इलेक्ट्रॉन का चक्रण कोणीय गति इसके परिवेश से स्वतंत्र है, जबकि, इलेक्ट्रॉन की कक्षीय कोणीय गति रासायनिक क्षेत्र पर निर्भर करती है।

3.7 सारांश

- एक इलेक्ट्रॉन को उसके अक्ष पर घूमने वाले एक छोटे ऋणात्मक आवेश के रूप में माना जा सकता है। आवेश का घूमना चुंबकीय क्षण उत्पन्न करता है।

टिप्पणी

- एक नाभिक के चारों ओर एक कक्षक में घूमने वाला एक इलेक्ट्रॉन भी एक विद्युत प्रवाह की तरह चुंबकीय क्षण पैदा करता है जैसे कि तार के गोलाकार लूप में।
- किसी पदार्थ के चुंबकीय क्षण को सीधे मापा नहीं जा सकता है, पहले चुंबकीय संवेदनशीलता को मापा जाता है।
- यौगिकों में बड़ी संख्या में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। संक्रमण धातुओं की एक रोचक विशेषता यह है कि उनमें चुम्बक निर्माण की क्षमता है। धातु संकुलों में जो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, चुंबकीय होते हैं। लिगेंड के बल के आधार पर, यौगिक अनुचुंबकीय या प्रतिचुंबकीय हो सकता है।
- प्रतिचुम्बकत्व युग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है जब एक अणु में सभी इलेक्ट्रॉनों के युग्म होते हैं। इसे प्रतिचुंबकीय यौगिक कहा जाता है। बाहरी चुंबकीय क्षेत्र द्वारा यौगिक को थोड़ा पीछे प्रतिकर्षित किया जाएगा।
- अनुचुंबकत्व एक यौगिक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण है। यौगिक बाहरी चुंबकीय क्षेत्रों द्वारा मध्यम रूप से आकर्षित किया जाएगा। द्विध्रुवों को समान रूप से संरेखित नहीं किया जाएगा लेकिन बाहरी क्षेत्रों की अनुपस्थिति में यादृच्छिक रूप से किया जाएगा।
- लौहचुंबकीय यौगिक में, चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में भी चुंबकीय द्विध्रुव को समानांतर तरीके से व्यवस्थित किया जाता है। इसलिए, बाहरी चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में भी ये यौगिक चुंबकीय होंगे। ये यौगिक बाहरी चुंबकीय क्षेत्रों द्वारा पूरी तरह से आकर्षित होते हैं।
- अलौहचुंबकत्व के प्रकरण में, चुंबकीय द्विध्रुव को प्रतिसमानांतर विधि में व्यवस्थित किया जाता है। ये यौगिक बाहरी क्षेत्रों द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं।
- जब पदार्थ तथा प्रबल चुंबकीय क्षेत्र के मध्य आकर्षण का बल बहुत बड़ा होता है तब पदार्थ को लौहचुंबकीय कहा जाता है,
- जिन पदार्थों में युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं उन्हें प्रतिचुंबकीय कहते हैं और जिनमें एक या अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं उन्हें अनुचुंबकीय कहते हैं।
- जब किसी पदार्थ को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो पदार्थ के भीतर विकसित क्षेत्र या तो उत्पन्न चुंबकीय क्षेत्र से अधिक या उससे कम होगा, जो पदार्थ की प्रकृति (प्रतिचुंबकीय और अनुचुंबकीय) पर निर्भर करता है।
- चुंबकीय मापन हमें बताता है कि क्या संकुल एक उच्च-चक्रण या निम्न-चक्रण संकुल है। चुंबकीय संवेदनशीलता मापन द्वारा इन शब्दों को बहुत सरलता से पहचाना जा सकता है। लिगेंड क्षेत्र सिद्धांत (LFT) के अनुसार इन अष्टफलकीय संकुलों में दो चक्रण विन्यास की व्याख्या Δ_0 के सापेक्ष परिमाण और युग्मन ऊर्जा (p) द्वारा की जा सकती है।
- 1895 में पियरे क्यूरी ने अनुचुंबकीय संवेदनशीलता तापमान के बीच संबंध स्थापित किया। उनके अनुसार चुंबकीय संवेदनशीलता पूर्ण तापमान के लिए व्युत्क्रम आनुपातिक है।

टिप्पणी

- वे पदार्थ जो चुंबकीय रूप से नजदीकी परमाणुओं पर तनु अयुग्मित चक्रण चुंबकीय नहीं होते हैं वे एक दूसरे के साथ जुड़ सकते हैं, इस घटना को चुंबकीय विनिमय कहा जाता है।
- 'लौहचुंबकीय' एक स्थायी चुंबकत्व है जिसमें व्यक्तिगत परमाणुओं से जुड़े चुंबकीय क्षेत्र स्वयं को कुछ समानांतर, या समान दिशा में (लौहचुंबकीय में) और अन्य प्रतिसमानांतर में संरेखित करते हैं, या विपरीत दिशा में अलौहचुंबकीय में युग्मित करते हैं।
- अधिकांश लौहचुंबकीय पदार्थों में दो या दो से अधिक प्रकारों के धनायन होते हैं, उप-जालकों में दो प्रकार के परमाणुओं के लिए अलग-अलग चुंबकीय आघूर्ण के साथ दो अलग-अलग प्रकार के आयन होते हैं।
- चुंबकीय क्षण के लिए कक्षीय योगदान के लिए दो या अधिक अपविकसित कक्षक होने चाहिए जो कि एक उपयुक्त अक्ष के बारे में घूर्णन से परस्पर जुड़े हो सकते हैं और कक्षक को असमान रूप से अधिकृत कर लिया जाना चाहिए।

3.8 मुख्य शब्दावली

- **चक्रण चुंबकीय क्षण** : इलेक्ट्रॉन के चक्रण के कारण अपनी धुरी पर घूमने वाले चुंबकीय क्षण को चक्रण चुंबकीय क्षण कहा जाता है।
- **अनुचुंबकीय यौगिक** : संक्रमण धातुओं की एक रोचक विशेषता यह है कि उनमें चुंबक निर्माण की क्षमता है। धातु संकुलों में जो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, वे चुंबकीय होते हैं। लिगेंड के बल के आधार पर, यौगिक अनुचुंबकीय या प्रतिचुंबकीय हो सकता है।
- **प्रतिचुंबकत्व** : प्रतिचुंबकत्व युग्मित इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है जब एक अणु में सभी इलेक्ट्रॉनों के युग्म होते हैं तो इसे प्रतिचुंबकीय यौगिक कहा जाता है। बाहरी चुंबकीय क्षेत्र द्वारा यौगिक को थोड़ा पीछे प्रतिकर्षित किया जाएगा।
- **अलौहचुंबकत्व** : अलौहचुंबकत्व के प्रकरण में चुंबकीय द्विध्रुव को प्रतिसमानांतर विधि में व्यवस्थित किया जाता है। ये यौगिक बाहरी क्षेत्रों द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं।
- **चुंबकीय संवेदनशीलता** : चुंबकीय मापन हमें बताता है कि क्या संकुल एक उच्च-चक्रण या निम्न-चक्रण संकुल है। चुंबकीय संवेदनशीलता मापन द्वारा इन अवस्थाओं को बहुत सरलता से पहचाना जा सकता है।
- **लौहचुंबकीय** : लौहचुंबकीय एक स्थायी चुंबकत्व है जिसमें व्यक्तिगत परमाणुओं से जुड़े चुंबकीय क्षेत्र स्वयं को कुछ समानांतर, या समान दिशा में और अन्य प्रतिसमानांतर में संरेखित करते हैं, या विपरीत दिशा में अलौहचुंबकीय में युग्मित करते हैं।

3.9 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. चुंबकीय क्षण क्या है?
2. चुंबकीय संवेदनशीलता को परिभाषित कीजिए।
3. चुंबकीय व्यवहार क्या है?
4. संकुलों के चुंबकीय गुण से आप क्या समझते हैं?
5. चक्रण परागमन क्या है?
6. चुंबकीय विनियम को परिभाषित कीजिए।
7. चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान को परिभाषित कीजिए।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. चुंबकत्व की उत्पत्ति और चुंबकत्व की गणना उचित उदाहरण सहित कीजिए।
2. चुंबकीय संवेदनशीलता क्या है? चुंबकीय प्रेरण या चुंबकीय प्रवाह घनत्व के संबंध का वर्णन उदाहरण सहित कीजिए।
3. चुंबकीय व्यवहार क्या है? इसके प्रकारों को उदाहरण सहित परिभाषित कीजिए।
4. संकुलों के चुंबकीय गुणों को परिभाषित करें। प्रतिचुंबकीय और अनुचुंबकीय गुणों का विस्तार से वर्णन करें।
5. चक्रण परागमन के साथ ही माध्यवर्ती क्षेत्र की स्थिति की व्याख्या उदाहरण सहित करें।
6. प्रभावी चुंबकीय आघूर्ण को अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या के संबंध में उदाहरण सहित व्याख्या करें।
7. चुंबकीय क्षण में कक्षीय योगदान क्या है? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या कीजिए।

टिप्पणी

3.10 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन विज्ञान (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: HarperCollins Publishers.

टिप्पणी

Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.

Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.

Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.

Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

इकाई 4 संक्रमण धातु संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

संक्रमण धातु संकुलों में
इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

टिप्पणी

संरचना

- 4.0 परिचय
- 4.1 उद्देश्य
- 4.2 संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा
- 4.3 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार
- 4.4 कार्ब-धात्विक यौगिकों का नामकरण एवं वर्गीकरण
- 4.5 लिथियम के एल्काइल और एरिल कार्ब-धात्विक यौगिक
- 4.6 कार्ब-धात्विक यौगिक
- 4.7 कार्ब-धात्विक यौगिकों के अनुप्रयोग
- 4.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 4.9 सारांश
- 4.10 मुख्य शब्दवली
- 4.11 स्व-मूल्यांकन प्रश्न और अभ्यास
- 4.12 सहायक पाठ्य सामग्री

4.0 परिचय

रसायन विज्ञान में, संक्रमण धातु (Transition Metal) (या संक्रमण तत्व) शब्द की तीन संभावित परिभाषाएँ हैं। IUPAC परिभाषा : एक संक्रमण धातु को परिभाषित करती है 'एक तत्व जिसका परमाणु में आंशिक रूप से भरा डी उप-कोश है, या जो अपूर्ण डी उप-कोश के साथ है'। कई संक्रमण धातु संकुल एक दृश्यमान सीमा (Visible Range) में भिन्न तीव्रता के रंग प्रदर्शित करते हैं। इन संकुलों की इस विशेषता को $d-d$ संक्रमण द्वारा समझाया जा सकता है। कई वैज्ञानिक एक 'संक्रमण धातु' का वर्णन आवर्त सारणी के d -ब्लॉक में किसी भी तत्व के रूप में करते हैं, जिसमें आवर्त सारणी पर समूह 3 से 12 शामिल हैं। वास्तविक व्यवहार में, f -ब्लॉक लैंथेनाइड (Lanthanide) और एक्टिनाइड (Actinide) शृंखला को संक्रमण धातु भी माना जाता है और इसे 'आंतरिक संक्रमण धातु' कहा जाता है। कॉटन और विल्किंसन (Cotton and Wilkinson) ने संक्षिप्त IUPAC परिभाषा का विस्तार करते हुए निर्दिष्ट किया कि कौन से तत्व शामिल हैं। साथ ही समूह 4 से 11 के तत्व, वे समूह 3 में स्कैंडियम और यट्रियम को जोड़ते हैं, जो धातु की स्थिति में आंशिक रूप से भरा हुआ उप-कोश है। लैन्थानम (Lanthanum) और एक्टिनियम (Actinium) समूह 3 में हैं, हालांकि, क्रमशः लैंथेनाइड्स और एक्टिनाइड्स के रूप में वर्गीकृत किया गया है।

अंग्रेजी रसायनज्ञ चार्ल्स बूरी (Charles Bury) (1890–1968) ने पहली बार 1921 में इस संदर्भ में संक्रमण शब्द का इस्तेमाल किया, जब उन्होंने इलेक्ट्रॉनों की एक आंतरिक परत के परिवर्तन के दौरान तत्वों की एक संक्रमण शृंखला का उल्लेख किया (उदाहरण के लिए $n = 3$ को 4 वीं पंक्ति में आवधिक तालिका) 8 के एक स्थिर समूह से 18 तक, या 18 से 32 तक। इन तत्वों को अब d -ब्लॉक के रूप में जाना जाता है।

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

टिप्पणी

इस इकाई में आप संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण एवं उसके प्रकार, $d-d$ संक्रमण के लिए चयन (वरण) नियम, संकुलों में स्पेक्ट्रोस्कोपिक अवस्थायें एवं स्पेक्ट्रोस्कोपिक मूल अवस्थायें, रासायनिक वर्णक्रम स्पेक्ट्रम या श्रेणी, कार्ब-धात्विक रसायन, कार्ब-धात्विक यौगिकों का नामकरण, वर्गीकरण एवं बनाने की सामान्य विधियों के बारे में अध्ययन करेंगे।

4.1 उद्देश्य

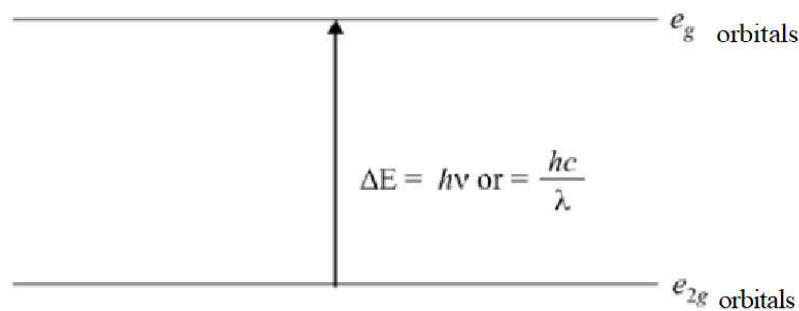
इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा का वर्णन कर पाएंगे;
- इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण एवं उसके प्रकारों की व्याख्या कर पाएंगे;
- $d-d$ संक्रमण के लिए चयन (वरण) नियम का वर्णन कर पाएंगे;
- संकुलों में स्पेक्ट्रोस्कोपिक अवस्थायें एवं स्पेक्ट्रोस्कोपिक मूल अवस्थाओं को समझ पाएंगे;
- रासायनिक वर्णक्रम श्रेणी का वर्णन कर पाएंगे;
- कार्ब-धात्विक यौगिकों के नामकरण एवं वर्गीकरण को समझ पाएंगे।

4.2 संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

हम जानते हैं कि कई संक्रमण धातु संकुल (Transition Metal Complex) एक दृश्यमान सीमा (Visible Range) में भिन्न तीव्रता (Intensity) के रंग प्रदर्शित करते हैं। इन संकुलों की इस विशेषता को $d-d$ संक्रमण द्वारा समझाया जा सकता है। इसलिए इन संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा (Electronic Spectra) हमें इन यौगिकों में संरचना और संबंध का अध्ययन करने में मदद करते हैं।

टेट्राहेड्रल संकुलों में, इलेक्ट्रॉन d -कक्षक के मूल अवस्था (Ground State) से d -कक्षक के उच्च अवस्था (High State) तक उत्तेजित (Excited) हो जाते हैं जब दृश्य प्रकाश (Visible Light) उन पर घटना होती है। संक्रमण के परिणामस्वरूप t_{2g} और e_g स्तरों के बीच ऊर्जा अंतर के अनुरूप दृश्यमान प्रकाश के कुछ चयनित तरंगदैर्घ्य (Wavelength) को अवशोषित (Absorbed) किया जाता है। पारगमित प्रकाश (Transmitted Light) संकुलों को रंग प्रदान करता है। यह निम्नलिखित आरेख व समीकरण की मदद से समझाया गया है:



अवशोषित ऊर्जा की मात्रा निम्नानुसार दी गई है:

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

जहाँ c प्रकाश का वेग (Velocity of Light) और h प्लांक स्थिरांक (Plank's Constant) है। प्रकाश के अवशोषण की तीव्रता की सीमा समीकरण द्वारा परिभाषित बीयर-लेम्बर्ट नियम (Beer's-Lambert Law) द्वारा दी गई है।

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon Cl$$

जहाँ, A = अवशोषक (Absorbance)

C = अवशोषित करने वाले पदार्थ की मोलर सान्द्रता

ϵ = मोलर अवशोषण गुणांक (Molar Absorption Coefficient)

l = विलयन के माध्यम से पथ की लंबाई (सेमी में)

मोलर अवशोषकता (Molar Absorptivity) बनाम तरंगदैर्घ्य का एक प्लॉट अणु या आयन की एक वर्गक्रम (Spectrum) विशेषता देता है। यह वर्गक्रम अणु या आयन के संबंध और संरचना के बारे में बहुमूल्य जानकारी प्रदान करता है।

क्वांटम संख्याएँ (Quantum Numbers)

यह याद किया जा सकता है कि एक परमाणु में इलेक्ट्रॉन को चार क्वांटम संख्याओं के समूह द्वारा पूरी तरह से वर्णित किया जा सकता है, संक्षेप में नीचे चर्चा की गई है।

(i) **मुख्य क्वांटम संख्या, n (Principal Quantum Number):** यह मुख्य ऊर्जा स्तर या कोश को निर्धारित करता है जिसमें इलेक्ट्रॉन मौजूद होता है। n का मान धनात्मक पूर्णांक (Positive Integer) हो सकते हैं जैसे:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

(ii) **द्विगंशीय क्वांटम संख्या, l (Azimuthal Quantum Number):** यह इलेक्ट्रॉन के कोणीय आघूर्ण से संबंधित है। बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में (एक परमाणु जिसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या होती है) n के अलावा ऊर्जा, l पर भी निर्भर करती है। n के प्रत्येक मान के अनुरूप, l के संभावित मान हैं:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

l के इन विभिन्न मानों (प्रत्येक कोश में एक या अधिक उपकोश (Sub-Shells) या उप स्तर (Sub-Levels) होते हैं) उपकोशों को s, p, d, f, \dots संकेतन के रूप में नामित किया गया है।

l का मूल्य	0	1	2	3	4	, इत्यादि
संकेत	s	p	d	f	g	, इत्यादि

(iii) **चुंबकीय क्वांटम संख्या, m (Magnetic Quantum Number):** चुंबकीय क्वांटम संख्या समन्वय अक्ष के संगत कक्षकों के त्रिविम अभिविन्यास के बारे में

टिप्पणी

टिप्पणी

जानकारी प्रदान करता है। l के दिए गए मान के लिए, m में $(2l + 1)$ मान हो सकते हैं:

$$m = -l, -(l-1) \dots\dots\dots 0 \dots\dots\dots + (l-1), +l$$

इस प्रकार

यदि $l = 1$, m में 3 मान होंगे, जो $-1, 0, +1$ है।

यदि $l = 2$, m में 5 मान होंगे, जो $-2, -1, 0, +1, +2$ है।

(iv) **चक्रण क्वांटम संख्या, s (Spin Quantum Number)**: यह इलेक्ट्रॉन के चक्रण अभिविन्यास का वर्णन करता है। चूंकि इलेक्ट्रॉन केवल दो तरीकों से चक्रण कर सकते हैं: वामावर्त (Anticlockwise) और दक्षिणावर्त (Clockwise), s में केवल दो मान $+1/2$ और $-1/2$ मान हो सकते हैं। इन मानों क्रमशः ऊपर (\uparrow) और नीचे (\downarrow) इंगित करने वाले तीरों द्वारा संकेत दे सकते हैं। यह चक्रण कोणीय आघूर्ण (Spin Angular Momentum) निर्धारित करता है।

एक परमाणु में विभिन्न स्तरों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण **इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास (Electronic Configuration)** के रूप में जाना जाता है। कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की पूर्ति को तीन प्रसिद्ध नियमों द्वारा नियंत्रित किया जाता है।

1. **आफबाऊ सिद्धांत (Aufbau Principle)** : इस नियमानुसार परमाणुओं की मूल अवस्था में, कक्षकों को उनकी ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरा जाता है। इलेक्ट्रॉनों ने सबसे पहले ऊर्जा के कक्षकों में प्रवेश किया और बाद में इलेक्ट्रॉन ऊर्जा के बढ़ते क्रम ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d\dots\dots\dots$) से भरे जाते हैं।
2. **पाउली का अपवर्जन सिद्धांत (Pauli Exclusion Principle)**: इस नियमानुसार एक परमाणु में कोई भी दो इलेक्ट्रॉन चार क्वांटम संख्या के लिए समान मान नहीं रख सकते हैं।
3. **हुंड का नियम (Hund Law)**: जब एक ही ऊर्जा के कई कक्षक उपलब्ध होते हैं जिन्हें समभ्रंश कक्ष (Degenerate Orbitals) कहा जाता है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों का अयुग्मित (Unpaired) रहना संभव है, अर्थात् एक ही उपकोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक नहीं होता जब तक उस उपकोश के सभी कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन प्रवेश न कर पाए।

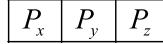
बाहरी रूप से इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास को आमतौर पर एक बॉक्स आरेख द्वारा दर्शाया जाता है। बॉक्स कक्षक इलेक्ट्रॉनों का प्रतिनिधित्व करते हैं और इसे तीर द्वारा इंगित किए जाते हैं। उदाहरण के लिए, s -कक्षक को एक बॉक्स द्वारा इंगित किया जाता है, p -कक्षक को तीन बॉक्स द्वारा इंगित किया जाता है, p_x, p_y और p_z कक्षक के लिए एक-एक बॉक्स इंगित किया जात है।

d -कक्षकों को पांच बॉक्स से दर्शा सकते हैं, जिसमें से प्रत्येक $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{n^2-y^2}$ और d_{z^2} दर्शाता है, जैसे यहाँ दिखाया गया है।

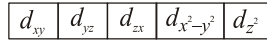
One *s*-Orbitals



Three *p*-Orbitals



Five *d*-Orbitals



टिप्पणी

f-कक्षक को सात बक्से द्वारा दर्शाया गया है। एक चक्रण क्वांटम संख्या + 1/2 को (↑) तीर द्वारा और -1/2 को (↓) तीर द्वारा दर्शाया गया है। जब केवल एक इलेक्ट्रॉन एक समभ्रंश ऊर्जा (Degenerate Energy) स्तर में मौजूद होता है जैसे कि *s*, *p* या *d* उपकोश, यह किसी भी संभावित अवस्था पर अधिकृत कर सकता है।

हालांकि, समभ्रंश कक्षक में एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों के लिए, कई अलग-अलग अवस्थाएं संभव हैं जो एक ही ऊर्जा के नहीं हो सकते हैं। इनमें से कुछ अवस्थाएं उच्च ऊर्जा की होंगी और कुछ अलग-अलग अंतर इलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण समभ्रंश होंगी। व्यवस्था के लिए अंतर इलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण जहाँ एक ही कक्ष में दो इलेक्ट्रॉन मौजूद होते हैं, उन अवस्थाओं की तुलना में अधिक होते हैं, जहाँ वे विभिन्न कक्षाओं में मौजूद होते हैं। इसलिए, पूर्व की अवस्था इलेक्ट्रॉनों के लिए ऊर्जा बाद की अवस्था के लिए बड़ी होगी। इस प्रकार, बहुइलेक्ट्रॉन प्रणाली (Multielectron System) में कई और ऊर्जा राज्य मौजूद हैं। उन विभिन्न व्यवस्थाओं को समभ्रंश ऊर्जा अवस्थाओं के अलग-अलग समूहों में बांटा जा सकता है। इसके अलावा, इलेक्ट्रॉन के चक्रण कोणीय आघूर्ण (*s*) और कक्षीय कोणीय आघूर्ण (*l*) पूरे बहुइलेक्ट्रॉन परमाणु के लिए परिणामी कोणीय आघूर्ण देने के लिए अंतःक्रिया या युग्मन कर सकते हैं। परिणामी कोणीय आघूर्ण और प्रणाली की ऊर्जा एक शब्द प्रतीक (Symbol) में व्यक्त की जाती है।

शब्द प्रतीकों का उपयोग इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास और परमाणु के परिणामी कोणीय आघूर्ण को इंगित करने के लिए किया जाता है।

किसी विशेष परमाणु अवस्था के लिए प्रतीक चिन्ह को निम्न के रूप में व्यक्त किया जाता है:

$$2^{S+1}L_J$$

जहाँ,

S = कुल चक्रण कोणीय क्वांटम संख्या (Total Spin Angular Quantum Number)

L = कुल कक्षीय कोणीय क्वांटम संख्या (Total Orbital Angular Quantum Number)

J = कुल कोणीय आघूर्ण क्वांटम संख्या (Total Angular Momentum Quantum Number)

(2S + 1) को चक्रण बहुलता अवस्था (State) कहा जाता है।

हमारे पास चिह्न है *s*, *p*, *d*, *f*, जो *l* = 0, 1, 2, 3, के लिए L का मान देते हैं, S, P, D, F, G, H, I, इत्यादि। इस प्रकार S अवस्था दर्शाती है L = 0, और P अवस्था दर्शाती है L = 1, इत्यादि।

L	0	1	2	3	4	5	6	7
State	S	P	D	F	G	H	I	K

यह ध्यान दिया जा सकता है कि हम अवस्था J को नियत नहीं करते हैं क्योंकि इस प्रतीक का उपयोग किसी अन्य क्वांटम संख्या अर्थात् कुल कोणीय आघूर्ण क्वांटम संख्या का प्रतिनिधित्व करने के लिए किया जाता है।

टिप्पणी

एक परमाणु के कुल कोणीय आघूर्ण, J को आमतौर पर $L-S$ या रसेल सॉन्डर्स युग्मन (Russell Saunders Coupling या R-S Coupling) और $J-J$ युग्मन द्वारा निर्धारित किया जा सकता है।

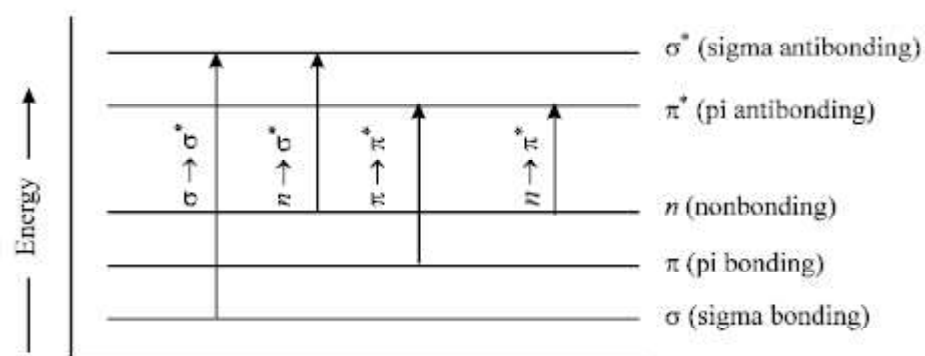
4.3 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार

पराबैंगनी (Ultra-Violet) और दृश्य विकिरणों (Visible Radiation) के अनुरूप ऊर्जा निम्नलिखित इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजनाओं (Electronic Excitations) के बारे में बता सकती है:

- सिग्मा बंध (Sigma Bonding) इलेक्ट्रॉनों से रिक्त प्रतिबंध कक्षीय या कक्ष (Orbitals) $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- पाई बंध इलेक्ट्रॉनों से रिक्त पाई प्रतिबंध कक्षीय $\pi \rightarrow \pi^*$
- अनाबंध (Non-Bonding) इलेक्ट्रॉनों से रिक्त सिग्मा प्रतिबंध कक्षीय $n \rightarrow \sigma^*$ और
- अनाबंध इलेक्ट्रॉनों से रिक्त पाई प्रतिबंध कक्षीय $n \rightarrow \pi^*$ ।

इन संक्रमणों(परिवर्तनों) के लिए आवश्यक ऊर्जा क्रम

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^* \text{ में है,}$$



चित्र 4.1 एक अणु में ऊर्जा का स्तर और इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण संभव है

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ Transition):** इन संक्रमणों के लिए आवश्यक ऊर्जा अधिक है और रिक्त पराबैंगनी क्षेत्र (210 nm से नीचे) में निहित है। फलस्वरूप, ऐसे यौगिक जिनमें सभी संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन एकल बंधन (Single Bond) के रूप में शामिल होते हैं जैसे संतृप्त हाइड्रोकार्बन सामान्य पराबैंगनी क्षेत्र (अर्थात् $200-400 \text{ nm}$) में कोई अवशोषित नहीं होते हैं। मीथेन संक्रमण के अनुरूप 125 nm पर अवशोषण बंध दिखाता है।
- $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण ($n \rightarrow \sigma^*$ Transition):** अनाबंध (अविभाजित) इलेक्ट्रॉन से रिक्त सिग्मा प्रतिबंध की परिक्रमा करने के लिए आवश्यक ऊर्जा उसकी तुलना में बहुत कम होती है। इसलिए एक युग्म या अनाबंध इलेक्ट्रॉन वाले अणु केवल

सिग्मा इलेक्ट्रॉनों वाले यौगिकों की तुलना में उच्च तरंगदैर्घ्य (Wavelength) को अवशोषित करते हैं।

संक्रमण धातु संकुलों में
इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

इस प्रकार $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण में

CH_3OH , 183 nm पर होता है।

CH_3NH_2 , 215 nm पर होता है।

CH_3I , 258 nm पर होता है।

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$, 227 nm पर होता है।

ध्रुवीय विलायक (Polar Solvent) इन $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण को कम तरंग दैर्घ्य (उच्च ऊर्जा) की ओर स्थानांतरित करते हैं क्योंकि विलायक (Solvent) के साथ कुछ अनाबंध इलेक्ट्रॉनों की अंतःक्रिया होती है। जलीय अम्ल में ट्राई-मिथाइलएमाइन का स्पेक्ट्रम $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण (227 nm पर) के कारण कोई अवशोषण नहीं दिखाता है क्योंकि अम्ल विलयन में ट्राई-मिथाइलएमीन (Tri-Methylamine) प्रोटोनीकृत (Protonated) होती है और कोई मुक्त रूप से बंध रहित इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं।

(iii) $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण ($\pi \rightarrow \pi^*$ Transitions) : पाई कक्षीय को रिक्त करने के लिए पाई इलेक्ट्रॉनों के संबंध के उत्तेजन को $n \rightarrow \sigma^*$ उत्तेजन की तुलना में कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए ये अवशोषण आम तौर पर सामान्य पराबैंगनी क्षेत्र में होते हैं। कुछ सामान्य यौगिकों में $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण (परिवर्तन) नीचे दिए गए हैं।

बंध पाई कक्षीय से रिक्त प्रतिबंध पाई कक्षीय के $n \rightarrow \sigma^*$ उत्तेजना की तुलना में काफी कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः यह अवशोषण आम तौर पर सामान्यतया पराबैंगनी क्षेत्र में होता है। कुछ सामान्य यौगिकों में $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण नीचे दिया गया है:

Ethylene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 170 nm

Acetone ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) 180 nm

Acetylene ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) 178 nm

π बंधों का संयुग्मन अधिकतम अवशोषण की तरंगदैर्घ्य को दीर्घ तरंगदैर्घ्य में बदलता है। इस प्रकार 1,3 ब्यूटाडाइन (Butadiene) में 217 nm पर λ_{max} दिया गया है।

ध्रुवीय विलायक आगे संयुग्मित प्रणालियों में लंबे समय तक अवशोषण की तरंग दैर्घ्य में स्थानान्तरित हो जाते हैं।

(iv) $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण: ऐसे संक्रमण केवल अनाबंध (n) इलेक्ट्रॉनों और कई बंधों (इलेक्ट्रॉनों) के होने वाले संयुग्मनों में ही संभव हैं क्योंकि उनके साथ रिक्त प्रतिबंध पाई कक्षीय से अनाबंध इलेक्ट्रॉन के आवेश को शामिल किया जाता है। ये आम तौर पर सबसे कम ऊर्जा संक्रमण होते हैं और उच्च तरंगदैर्घ्य पर होते हैं।

टिप्पणी

टिप्पणी

कुछ आम यौगिकों में $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण नीचे दिया गया है:

Acetone (CH_3COCH_3)	280 nm
Acetaldehyde (CH_3CHO)	292 nm
Benzaldehyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)	328 nm
Nitroethane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	271 nm

यहाँ भी संयुग्मन अवशोषण को उच्च तरंगदैर्घ्य की ओर स्थानान्तरित हो जाता है। इस प्रकार 320 nm पर $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ अवशोषित होता है लेकिन ध्रुवीय विलायकों के साथ अनाबंध इलेक्ट्रॉनों के बीच अंतःक्रिया के कारण इन $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण को कम तरंग दैर्घ्य में स्थानांतरित कर देते हैं।

इस प्रकार हेक्सेन (Hexane) में एसीटोन (Acetone) का $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण 280 nm पर, इथेनॉल (Ethanol) में 270 nm पर और पानी में 264 nm पर होता है।

σ, π और n इलेक्ट्रॉनों वाले अणु सभी प्रकार के संभावित संक्रमणों हो सकते हैं जो कई अवशोषण बंध देते हैं। नीचे दी गई तालिका 4.2 कुछ उदाहरण देती है।

तालिका 4.2 ऊर्जा संक्रमण

Compound	λ_{max}	ϵ_{max}
CH_3COCH_3	$n \rightarrow \sigma^*$	
	166 nm	16,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	180 nm	10,000
	$n \rightarrow \pi^*$	
	280 nm	20
	<hr/>	
CH_3CHO	$n \rightarrow \sigma^*$	
	160 nm	20,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	194 nm	10,000
	$n \rightarrow \pi^*$	
	292 nm	17
	<hr/>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	244 nm	15,000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	280 nm	1,500
	$n \rightarrow \pi^*$	
	328 nm	20
	<hr/>	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	
	201 nm	5,000
	$n \rightarrow \pi^*$	
	271 nm	19

उत्तेजित अवस्था की सटीक इलेक्ट्रॉनिक संरचना अच्छी तरह से समझ में नहीं आती है, लेकिन कुछ प्रकार के इलेक्ट्रॉनों का पुनर्वितरण होता है – जरूरी नहीं कि इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण नियमों के अनुसार हो। अवशोषित ऊर्जा आमतौर पर प्रकाश के रूप में पुनः उत्सर्जित होती है।

संक्रमण धातु संकुलों में
इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

टिप्पणी

4.4 कार्ब-धात्विक यौगिकों का नामकरण एवं वर्गीकरण

कार्ब-धात्विक यौगिकों (Organometallic Compound) को कार्बन से धातु के बन्ध वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, लैड, टिन, जिंक, कैडमियम, पारा आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक (Stable Organic Compound) बनाते हैं। कार्बनिक अवशेष आमतौर पर एक एल्काइल, एल्केनाइल, एल्काइनाइल या एराइल समूह है। विभिन्न धातुओं के कुछ कार्ब-धात्विक यौगिक नीचे दिए गए हैं:

Group I	Group II	Group III	Group IV
<i>Alkali Metals</i>	<i>Alkaline Earth Metals</i>		
CH ₃ Li Methyl-lithium	C ₂ H ₅ MgBr Ethylmagnesium bromide	(CH ₃) ₃ Al Trimethylaluminium	(C ₂ H ₅) ₄ Pb Tetraethyl lead
CH ₂ C=CH.Na Vinylsodium	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{MgCl}$ 1-Phenylethylmagnesium chloride		(CH ₃) ₂ SnCl ₂ Dimethyltin chloride
	CH ₃ C≡CMgX Propynylmagnesium halide		
	C ₂ H ₅ OCH ₂ .MgCl Ethoxymethylmagnesium chloride		
	<i>Transition Metals</i>		
(C ₂ H ₅) ₂ Zn Diethylzinc	(CH ₃) ₂ Cd Dimethylcadmium	C ₆ H ₅ HgCl Phenylmercury chloride	(C ₂ H ₅) ₂ Hg Diethylmercury

बोरॉन, सिलिकॉन, जर्मेनियम और आर्सेनिक जैसे उपधातु (Submetal) भी कार्बनिक यौगिकों का निर्माण करते हैं जिन्हें कार्ब-धात्विक यौगिकों के रूप में भी माना जाता है।

कार्ब-धात्विक यौगिक एल्काइल्सोडियम और पोटेशियम यौगिकों के रूप में आयनिक हो सकते हैं या अनिवार्य रूप से एल्काइलमर्करी यौगिकों के रूप में सहसंयोजक आबंध (Covalent Bond) हो सकते हैं। सामान्य तौर पर, जितना अधिक विद्युत धनात्मक धातु होता है, धातु बंध के लिए कार्बन अधिक आयनी होता है। सोडियम एसीटेट, कैल्शियम फॉर्मेट जैसे यौगिक, जहाँ धातु ऑक्सीजन से जुड़ी होती है, ऑक्सीजन और धातु के विद्युतऋणात्मकता (Electronegativity) में अधिक अंतर के कारण काफी हद तक आयनिक होते हैं। इसलिए, ऐसे यौगिकों को सही कार्ब-धात्विक यौगिक नहीं माना जाता है।

कार्ब-धात्विक यौगिकों की अभिक्रिया कार्बन के आयनिक लक्षण में वृद्धि से धातु बंध तक बढ़ जाती है। विशेष अभिरुचि के मध्यवर्ती आयनिक लक्षण के यौगिक हैं

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

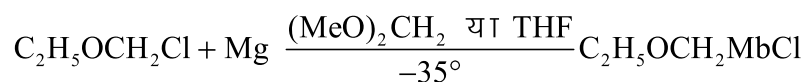
क्योंकि उनकी अभिक्रिया और उनकी अभिक्रियाओं की चयनात्मक प्रकृति होती है। मोटे और बड़े, कार्ब-धात्विक यौगिकों को प्रत्यक्ष या अप्रत्यक्ष रूप से एल्काइल हैलाइड्स (Alkyl Halide) प्राप्त होते हैं।

टिप्पणी

उन्हें एक विस्तृत शृंखला में अलग-अलग उपयोग करने के लिए रखा जाता है। इस प्रकार टिन, लेड(सीसा), एल्युमिनियम, बोरॉन यौगिकों का फंगीसाइड(फफूंदनाशक), एंटीकॉन यौगिकों, उत्प्रेरकों के रूप में तकनीकी महत्व है, जबकि आर्सेनिक, एंटीमनी, बिस्मथ, मर्करी, सिल्वर के यौगिकों का उपयोग युद्ध गैसों, औषधियों और कीटनाशकों के रूप में किया जाता है। हालांकि, सबसे महत्वपूर्ण कार्ब-धात्विक यौगिक मैग्नीशियम, जिंक और लिथियम हैं, जो बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में उपयोग किए जाते हैं।

4.5 लिथियम के एल्काइल और एरिल कार्ब-धात्विक यौगिक

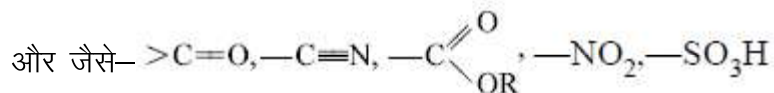
सन् 1899 में बार्बियर (Barbier) ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिक (Organic Compound) तैयार करने के लिए ईथर में एल्काइल हैलाइड और मैग्नीशियम के मिश्रण का उपयोग किया। बाद में 1900 में, बार्बियर के एक छात्र, ग्रिग्नार्ड ने एल्काइलमैग्नीशियम हैलाइड घोल तैयार किया और विभिन्न प्रकार के यौगिकों के साथ इसकी अभिक्रियाओं का अध्ययन किया। इसलिए एल्काइलमैग्नीशियम हैलाइड को आमतौर पर खोजकर्ता के नाम के बाद ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों (Grignard Reagent) के रूप में जाना जाता है। उनका सामान्य सूत्र $R-Mg-X$ है जहाँ R एक असमान (एकसंयोजी) हाइड्रोकार्बन तत्व है जैसे; $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-CH_2$; $-CH=CH_2$; $-C_6H_5$; $C_6H_5CH_2$ और $-X$ एक हैलोजन है। अभिक्रिया को प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक एल्काइल हैलाइडों पर प्रयोग किया जा सकता है। हालांकि एल्काइल ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक सामान्य तरीके से या टेट्राहाइड्रोफ्यूरान (THF या TetraHhydroFuran) में तैयार किया जा सकता है। एल्काइल ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक एल्कीनमैग्नीशियम हैलाइड ($RC \equiv CH + C_2H_5MgX \Delta RC \equiv C.MgX + C_2H_6$) द्वारा एल्काइन से एक प्रोटॉन के पृथक्करण द्वारा तैयार किया जाता है। उपयुक्त उत्प्रेरक की उपस्थिति में मैग्नीशियम के साथ एल्काइल फ्लोराइड्स को उत्तेजित करके एल्काइलमैग्नीशियम फ्लोराइड तैयार किया जा सकता है। α -हैलो ईथर से ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक का प्रयोग केवल तब किया जा सकता है जब THF या डाइमिथोक्सिमिथेन को कम तापमान पर विलायक के रूप में उपयोग किया जाता है।



एराइल या विनाइल हैलाइडों की कम अभिक्रिया के कारण एराइल और विनाइलमैग्नीशियम हैलाइडों को तैयार करने में कुछ कठिनाई होती है। हालांकि, इस कठिनाई को अभिकर्मक की तैयारी के दौरान ईथर के स्थान पर टेट्राहाइड्रोफ्यूरान (THF) का उपयोग करके नॉर्मंट (Normant) (1953-1957) द्वारा दूर किया गया था।

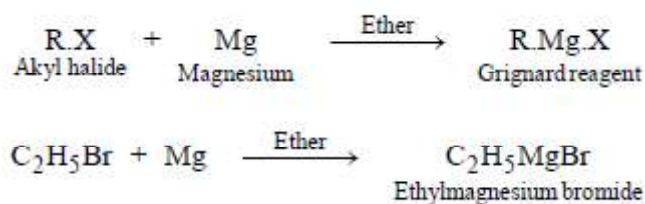
ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक एल्काइल हैलाइडों से तैयार नहीं किया जा सकता है जिसमें ऐसे समूह हैं जिनके साथ यह अभिक्रिया करने के लिए जाना जाता है। इस प्रकार

केवल कुछ ही समूह जैसे, R , OR , X , एल्काइल हैलाइड में मौजूद हो सकते हैं, जहाँ से ग्रिगार्ड अभिकर्मक तैयार किया जाना है। उन्हें एल्काइल हैलाइड से तैयार नहीं किया जा सकता है जैसे कि $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$,



ग्रिगार्ड अभिकर्मकों की निर्माण विधि (Formation of Grignard Reagents)

सामान्य ग्रिगार्ड अभिकर्मकों को एल्कोहॉल मुक्त और शुष्क ईथर के संरक्षण में एल्काइल हैलाइड पर मैग्नीशियम धातु की क्रिया द्वारा तैयार किया जाता है।



डाइएथाइलईथर सबसे सामान्य विलायक है, हालांकि अन्य ईथर जैसे ब्यूटाइल ईथर, ग्लाइकोल(डिग्लाइम) डाइमिथाइल-ईथर या टेट्राहाइड्रोफ्यूरन (THF) का भी उपयोग किया जा सकता है। मैग्नीशियम के साथ विभिन्न एल्काइल हैलाइडों की अभिक्रियाशीलता का क्रम आयोडाइड > ब्रोमाइड > क्लोराइड हैं जो किसी दिए गए एल्काइल समूह के लिए हैं, लेकिन उत्पादन विपरीत क्रम में होती हैं। जैसे-जैसे कार्बन परमाणुओं की संख्या बढ़ने से ग्रिगार्ड अभिकर्मकों का निर्माण अधिक से अधिक कठिन हो जाता है और दिए गए हैलोजन के लिए एल्काइल समूहों का क्रम या अभिक्रियाशीलता $CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7$ आदि है। यह महत्वपूर्ण है कि सभी अभिकर्मक बिल्कुल सूखे और शुद्ध होने चाहिए। क्योंकि नमी और अशुद्धियों की उपस्थिति अभिक्रिया को कम करती है और इसके परिणामस्वरूप अन्य अवांछित उत्पादों की उत्पत्ति होती है।

अभिकर्मकों की शुद्धिकरण (Purification of Reagents)

- 1. मैग्नीशियम (Magnesium):** मैग्नीशियम टुकड़े या पट्टी को सैंड पेपर पर रगड़कर मैग्नीशियम ऑक्साइड की सतह झिल्ली को हटाने के लिए तनु अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है। इसे ईथर से धोकर इस्तेमाल करने से पूर्व तुरंत सुखाया जाता है।
- 2. ईथर (Ether):** डाइएथाइलईथर को पानी से धोया जाता है ताकि उसके बाद निर्जल कैल्शियम क्लोराइड पर 2-3 दिनों के लिए सूख जाता है ताकि एल्कोहॉल और नमी का निशान निकल सके। यह एल्कोहॉल और पानी के अंतिम निशान को हटाने के लिए सोडियम या फॉस्फोरस पेंटोक्साइड पर आसुत होता है।
- 3. एल्काइल हैलाइड (Alkyl Halide):** एल्काइल हैलाइड निर्जल कैल्शियम क्लोराइड के ऊपर सूख जाता है और फिर फॉस्फोरस पेंटोक्साइड पर आसुत होता है।

टिप्पणी

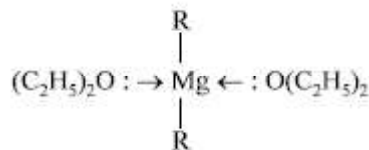
टिप्पणी

शुष्क और स्वच्छ मैग्नीशियम टुकड़े को एक निचली तल की फ्लास्क में, सूखी और शुद्ध ईथर में निलंबित कर दिया जाता है, जो पानी के द्रवनित्र से युक्त होता है जिसमें सबसे ऊपर कैल्शियम क्लोराइड रक्षक नलिका होती है। ईथर का वजन मैग्नीशियम के लगभग 10 गुना है। एल्काइल हैलाइड (Mg के हर 1 ग्राम परमाणु के लिए 1 ग्राम मोल) ईथर में घुलने के बाद धीरे-धीरे रक्षक नलिका को निकालने के बाद द्रवनित्र के माध्यम से डाला जाता है। तब फ्लास्क को गर्म किया जाता है और अभिक्रिया को उत्प्रेरित करने के लिए आयोडीन या इथिलीन ब्रोमाइड की कुछ क्रिस्टल या कुछ बूंदें डाली जाती हैं। एक बार अभिक्रिया शुरू होने के बाद, यह अक्सर तेज हो जाता है और अभिक्रिया को नियंत्रित करने के लिए फ्लास्क को ठंडा करना कभी-कभी आवश्यक होता है।

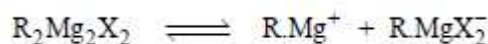
एल्काइल हैलाइड के पूरा होने के बाद, फ्लास्क के जल को गर्म किया जाता है जब तक कि सभी मैग्नीशियम घुल न जाएं। इस घोल का उपयोग अधिकांश अभिक्रियाओं के लिए किया जाता है और कृत्रिम प्रयोजनों के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक को ठोस अवस्था में कभी भी अलग नहीं किया जाता है।

अभिक्रिया एक मुक्त कण प्रणाली द्वारा संपन्न होती है। एल्काइल हैलाइड मैग्नीशियम की सतह पर अवशोषित होता है जो तब एक इलेक्ट्रॉन को हैलोजन में स्थानांतरित करता है और एल्काइल समूहों के बीच मैग्नीशियम का सम्मिलन होता है और हैलोजन एल्काइलमैग्नीशियम हैलाइड प्राप्त होता है।

ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की संरचना, ईथर का कार्य और ग्रिग्नार्ड अभिक्रियाओं की प्रकृति। ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की संरचना निश्चितता के साथ समझ में नहीं आती है। ग्रिग्नार्ड ने सुझाव दिया कि एल्काइलमैग्नीशियम हैलाइड में क्रिस्टलीकरण के ईथर होते हैं और इन्हें निम्न रूप में दर्शाया जा सकता है:

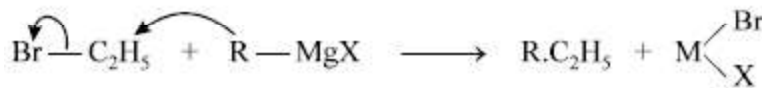
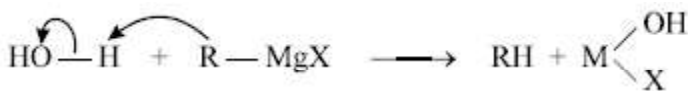


मैग्नीशियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$ है। $3s$ इलेक्ट्रॉन में से एक को $3p$ कक्षीय और फिर इन $3s$ और $3p$ कक्षीय के संकरण द्वारा बढ़ाने से, ऑर्गन जैमेनिजियम यौगिकों में मैग्नीशियम परमाणु, संकरणित अवस्था में मौजूद होता है। कार्बन और हैलोजन के साथ इन कक्षकों को अतिव्यापन करने से सिग्मा बंध बनता है। मैग्नीशियम के दो रिक्त $3p$ कक्षीय हैं, जिसके कारण यह लुईस अम्ल के रूप में व्यवहार या कार्य करता है और दो ईथर अणुओं के साथ समन्वय करता है। 1912 में जोलिबोइस (Jolibois) ने देखा कि मैग्नीशियम आयनों और धनायनों दोनों ही रूप में मौजूद है और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के लिए सूत्र $R_2Mg_2X_2$ का सुझाव दिया है।

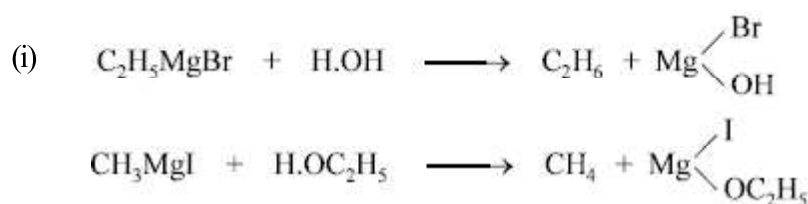


1955 में उबेलोहोहदे (Ubbelohde) ने सुझाव दिया कि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक ईथर में नवीनीकृत द्वितयी रूप में मौजूद है, और घोल में निम्नलिखित समतुल्य मौजूद है।

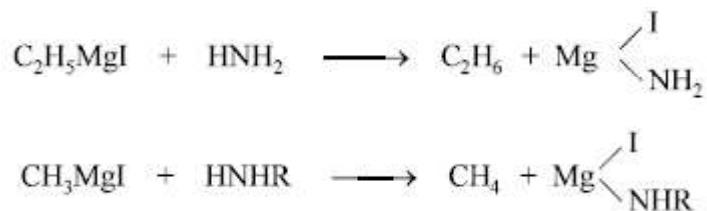
टिप्पणी



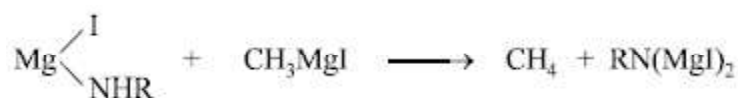
1. सक्रिय हाइड्रोजन यौगिकों के साथ अभिक्रिया (Reactions with Active Hydrogen Compounds)— हाइड्रोकार्बन यौगिकों जैसे एल्कोहल, जल, अमोनिया, एमाइंस आदि का निर्माण, जिसमें हाइड्रोजन अत्यधिक विद्युतऋणात्मक परमाणु से जुड़ा होता है और इसे प्रोटॉन के रूप में आसानी से वियोजित (अलग) किया जा सकता है, जिसे सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिक के रूप में जाना जाता है। ग्रिगनार्ड अभिकर्मक ऐसे यौगिक के साथ अभिक्रिया करता है, जिससे हाइड्रोकार्बन बनता है।



- (ii) अमोनिया और प्राथमिक एमीनों के मामले में प्राथमिक एमाइन का केवल एक हाइड्रोजन परमाणु के तापमान पर अभिक्रिया करता है।



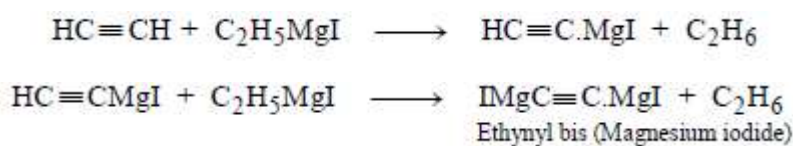
हालांकि, उच्च तापमान पर प्राथमिक एमाइन का मैग्नीशियम व्युत्पन्न ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के एक अन्य अणु से क्रिया करता है।



विनाइलमैग्नेशियम ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया असंतुप्त हाइड्रोकार्बन के रूप में।

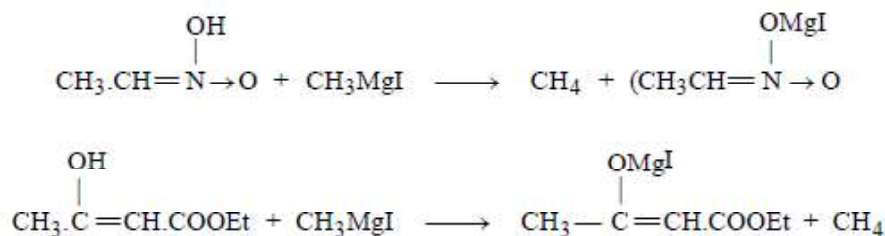


- (iii) एसिटिलीन में दोनों हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय होते हैं और इसलिए जब एसिटिलीन को ग्रिगनार्ड अभिकर्मक के ईथर घोल में पारित किया जाता है, तो दोनों को बदल दिया जाता है।



जोन्स एट आल (Jones et. al.), 1956 में पाया गया कि यदि एसिटिलीन से भरे हुए *THF* संतृप्त को ग्रिनार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने की अनुमति दी गई तो दूसरा चरण टाला जा सकता है।

- (iv) नाइट्रोएथेन और एसिटोएसिटिक एस्टर जैसे यौगिकों के एनोलिक रूप में सक्रिय हाइड्रोजन होते हैं इसलिए ग्रिनार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करते हैं। एल्केन की दर विकसित होने के लिए रूपांतरण की दर पर निर्भर करता है।



जब मिथाइलमैग्नेशियम हैलाइड का उपयोग किया जाता है, तो हाइड्रोजन के प्रत्येक सक्रिय ग्राम परमाणु के लिए मिथेन गैस के एक मोल को मात्रात्मक रूप से विकसित किया जाता है। इसलिए यह अभिक्रिया कार्बनिक यौगिकों में सक्रिय हाइड्रोजन जैसे OH , NH_2 , SH आदि समूहों के आकलन के लिए उपयोग की जाती है, और कार्बनिक यौगिकों में विधि को जेरिविटिनोव (Zerevitinoff) की विधि के रूप में जाना जाता है।

2. एल्काइल हैलाइड्स (Alkyl Halides) के साथ अभिक्रिया (एल्केन्स (Alkanes) का निर्माण) : एल्काइल बनाने के लिए एल्काइल ग्रिनार्ड अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करता है।



3. एल्केनाइल हैलाइड्स (Alkenyl Halides) के साथ अभिक्रिया (एल्केन्स (Alkenes) का निर्माण): एल्केनाइल हैलाइड्स ग्रिनार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करके द्विअपघटन द्वारा एल्केन बनाते हैं।



4. एल्काइनाइल हैलाइड्स (Alkynyl Halides) के साथ अभिक्रिया (एल्काइन्स (Alkynes) का निर्माण): एल्केनाइल हैलाइड्स ग्रिनार्ड अभिकर्मक के साथ एल्काइन्स बनाने के लिए अभिक्रिया करते हैं।



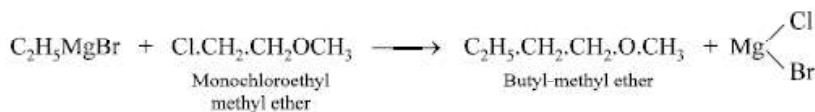
वैकल्पिक रूप से एल्केनाइल मैग्नीशियम हैलाइड को एल्केनाइल हैलाइड के साथ एल्काइल (क्षारीय) हैलाइड में एल्काइल उत्पन्न के लिए अभिक्रिया दी जा सकती है।

टिप्पणी

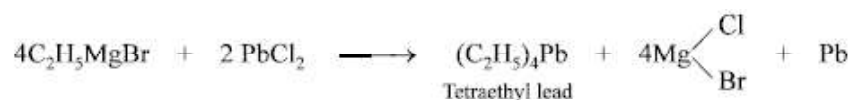
टिप्पणी



5. **मोनोहैलोईथर (Monohaloethers) (उच्चतर ईथर का निर्माण) के साथ अभिक्रिया** : मोनोक्लोरोईथर के हैलोजन उच्च ईथर देने के लिए द्विअपघटन द्वारा ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया करता है।



6. **अकार्बनिक हैलाइड (Inorganic Halides) के साथ अभिक्रिया (कार्ब-धात्विक यौगिकों का निर्माण)** : अकार्बनिक लाइड के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की अभिक्रिया से विभिन्न कार्ब-धात्विक यौगिकों उत्पन्न होते हैं।



7. **क्लोरोफॉर्मिक एस्टर (Chloroformic Esters) (एस्टर का निर्माण) के साथ अभिक्रिया**: जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक को क्लोरोफॉर्मिक एस्टर की समान मात्रा के साथ अभिक्रिया की जाती है, तो उच्च एस्टर बनते हैं।



यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की अधिकता होती है तो निर्मित एस्टर कीटोन और तृतीयक एल्कोहॉल का उत्पादन करने के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक (नाभिक स्नेही योगात्मक) के साथ अभिक्रिया करेगा।

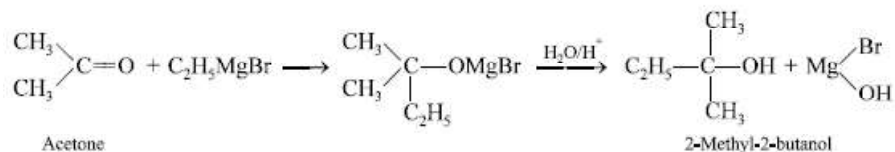
8. **सायनोजेन क्लोराइड (Cyanogen Chloride) (साइनाइड (Cyanides) का निर्माण) के साथ अभिक्रिया** : सायनोजेन क्लोराइड की अभिक्रियाशील क्लोरीन ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करके एल्काइल साइनाइड प्राप्त करता है।



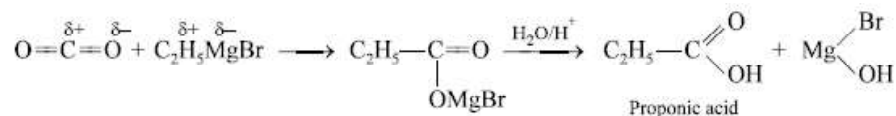
यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक मात्रा में मौजूद होता है, तो यह कीटोन और तृतीयक एल्कोहॉल बनाने के लिए साइनाइड (नाभिक स्नेही योगात्मक) के साथ अभिक्रिया करेगा।

टिप्पणी

(iii) **कीटोनों (Ketones) का योग (तृतीयक एल्कोहॉल (Tertiary Alcohols) का निर्माण)** : किटोन्स जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करते हैं तो तृतीयक एल्कोहॉल समान रूप से बनाते हैं।

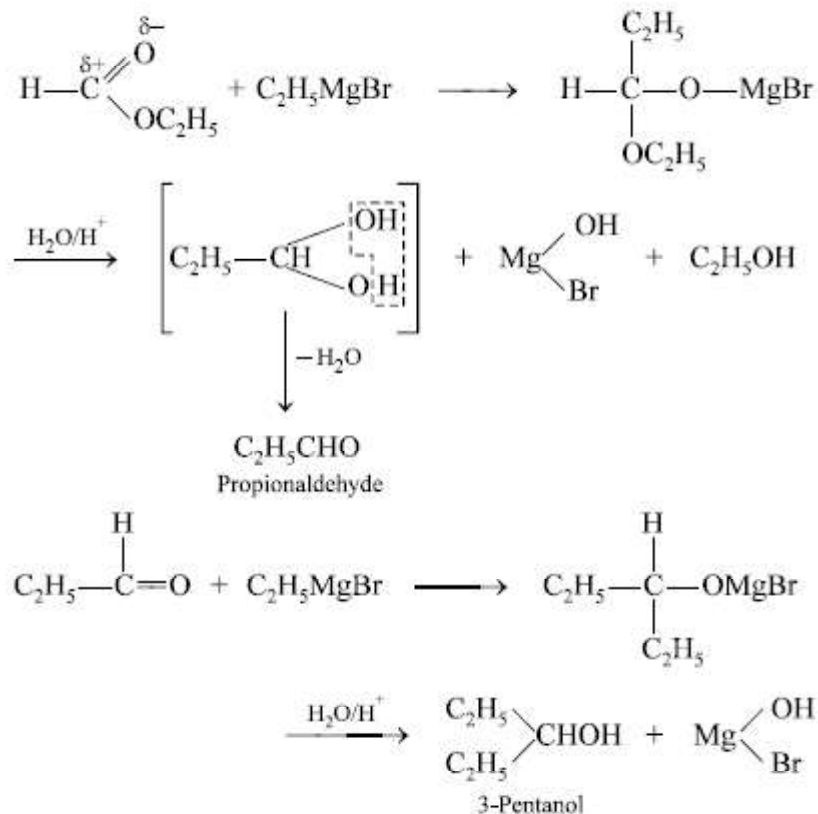


11. **कार्बन डाइऑक्साइड का योगात्मक (कार्बोक्जिलिक एसिड (Carboxylic Acid) का निर्माण)**: समतुल्य मात्रा में कार्बन डाइऑक्साइड (अधिमानतः टोस बर्फ के रूप में) में ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक जुड़ता है और जल-अपघटन पर कार्बोक्जिलिक अम्ल उत्पाद का निर्माण होता है।

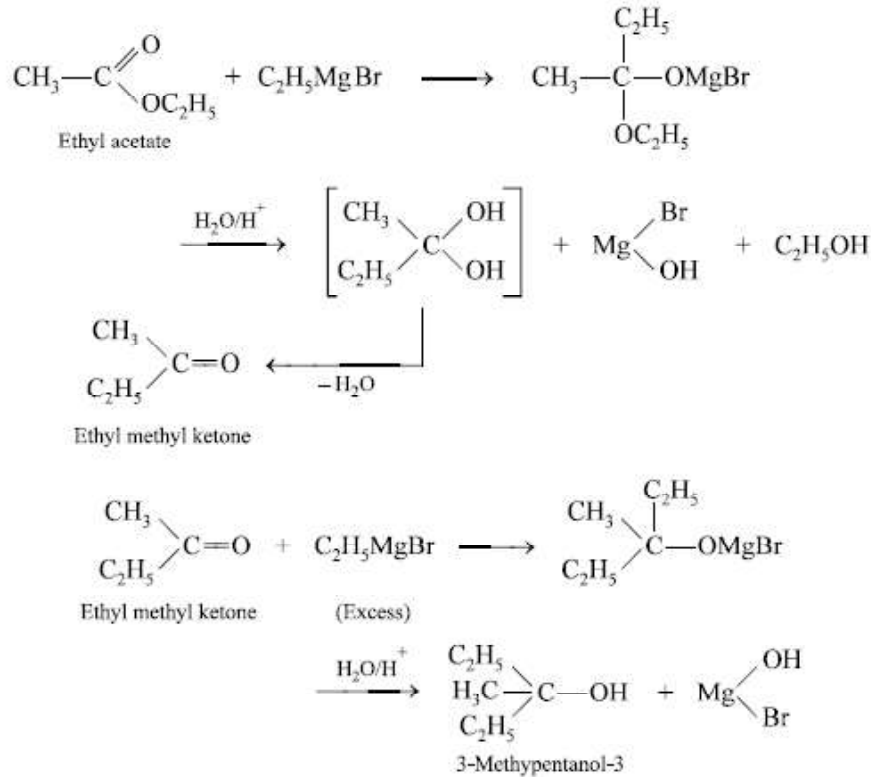


12. **एस्टर का योगात्मक (Addition to Esters)**

(i) **फॉर्मिक एस्टर (Formic Ester) का योग (एल्डीहाइड्स (Aldehydes) का निर्माण)** : फॉर्मिक एस्टर की समतुल्य मात्रा के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की अभिक्रिया, पहले एल्डिहाइड देता है जो तब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की आगे की मात्रा के साथ अभिक्रिया करता है ताकि द्वितीय-अल्कोहल उत्पाद प्राप्त हो सके।

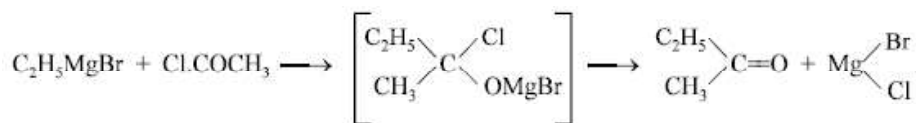


(ii) **फॉर्मिक एस्टर (Formic Esters) के अलावा एस्टर का संयोजन (कीटोन (Ketones) का निर्माण) :** एस्टर और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की समरूप मात्रा एक कीटोन निर्माण के लिए अभिक्रिया करती है।



टिप्पणी

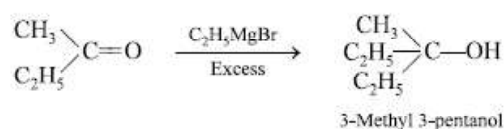
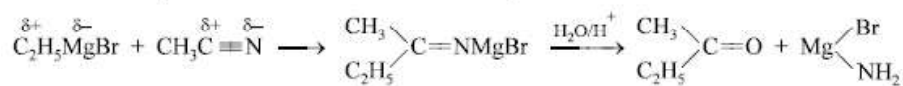
13. **अम्ल हैलाइड (Acid Halides) के साथ अभिक्रिया (कीटोन (Ketones) का निर्माण) :** ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक (एक मोल) के साथ अम्ल हैलाइड्स (एक मोल) की अभिक्रिया कीटोन उत्पन्न करती है। केटोन्स भी ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करते हैं, यह आवश्यक है कि अभिक्रिया को सावधानीपूर्वक नियंत्रित स्थितियों के तहत किया जाए।



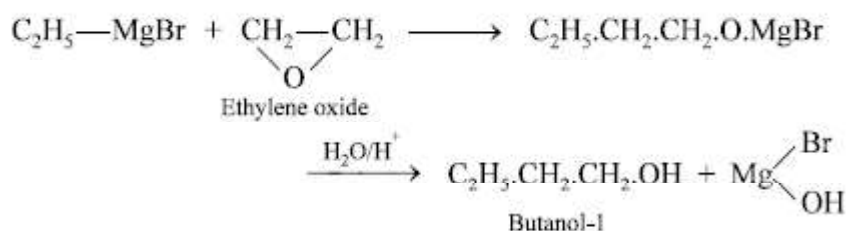
यदि, हालांकि, एसिटाइल क्लोराइड ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के दो अणु के साथ अभिक्रिया करता है, तो उत्पाद तृतीयक एल्कोहॉल कहलाते हैं। कीटोन ने ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ तृतीयक एल्कोहॉल (अभिक्रिया 10 (iii)) का उत्पादन करने के लिए अभिक्रिया होती है।

14. **साइनाइड (Cyanides) का संयोजन (कीटोनों (Ketones) का निर्माण):** एल्काइल साइनाइड की समानमोलर मात्रा में कीटोन बनाने के लिए ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करते हैं। यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक अधिक तृतीयक एल्कोहॉल में है, तो अभिक्रिया के अंतिम उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जाता है।

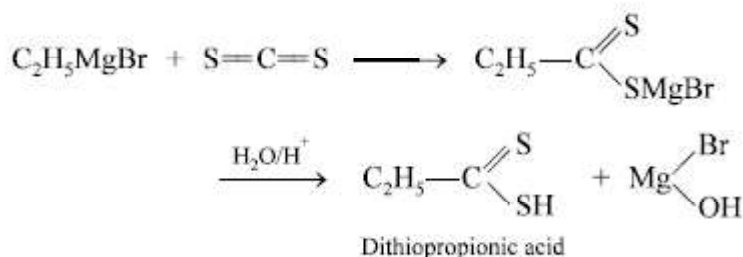
टिप्पणी



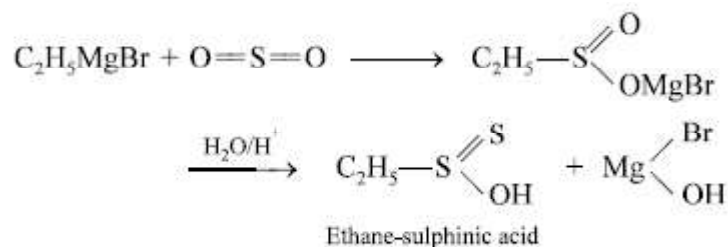
15. **एथिलीन ऑक्साइड (Ethylene Oxide) का संयोजन (या समान वलय यौगिकों):** (प्राथमिक एल्कोहॉल का निर्माण): एथिलीन ऑक्साइड जैसे छोटे वलय यौगिक कार्बन-ऑक्सीजन बंध कमजोर होने लगते हैं जब ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ उच्च एल्कोहॉल परमाणुओं की संख्या बढ़ने के साथ प्राथमिक एल्कोहॉल बनाने के लिए क्रिया किया जाता है।



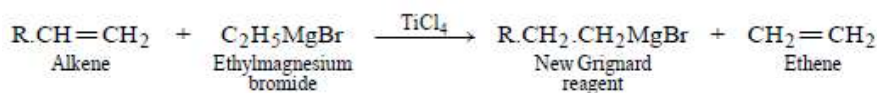
16. **कार्बन डाईसल्फाइड का संयोजन (डाईथियोइक अम्लों (Dithioic Acids) के निर्माण)**



17. **सल्फर डाईऑक्साइड का संयोजन (सल्फिनिक अम्लों (Sulphonic Acids) के निर्माण)**



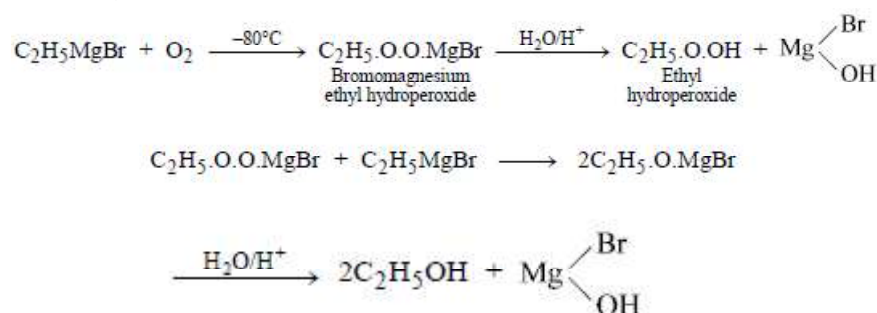
18. **कार्बन-कार्बन द्विबंध का संयोजन:** ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक सरल एल्केन के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं क्योंकि कार्बन-कार्बन द्विबंध $R.Mg.X$ से प्राप्त \bar{R} के नाभिकस्नेही आक्रमण के लिए कम संवेदनशील है। हालांकि, टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड की उपस्थिति में, एल्केन का स्तंभ द्विबंध वाले ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया और ओलिफिन विनिमय अभिक्रिया देने के लिए अभिक्रिया व्यक्त करता है।



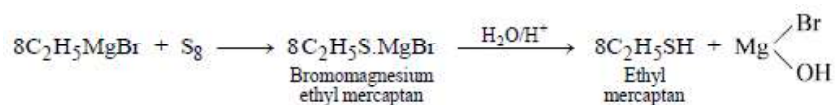
संक्रमण धातु संकुलों में
इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा

C. विविध अभिक्रियाएँ

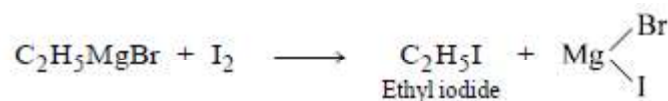
19. ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया (हाइड्रोपेरोक्साइड (Hydroperoxides) या एल्कोहॉल का निर्माण): ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक -80 डिग्री सेल्सियस पर ऑक्सीजन के साथ हाइड्रोपेरोक्साइड का हैलोजेनमैग्नेशियम लवण देता है, जो आगे चलकर ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करता है जो कमरे के तापमान पर एल्कोहॉल के हैलोजेनमैग्नेशियम लवण को प्रदान करता है जो कि $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ के साथ अभिक्रिया करके $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (Hydroxy Magnesium Bromide) बनाता है।



20. सल्फर के साथ अभिक्रिया (थियो एल्कोहॉल (Thio Alcohols) का निर्माण) : सल्फर की उत्पाद के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की अभिक्रिया थियो एल्कोहॉल का उत्पादन करती है।



21. हैलोजेन (Halogen) के साथ अभिक्रिया (एल्काइल हैलाइड (Alkyl Halides) का निर्माण) : ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक पर हैलोजेन, विशेष रूप से आयोडीन की क्रिया के अनुसार एल्काइल हैलाइड (आयोडाइड्स) देती है।



यह देखा गया है कि यदि एक से अधिक प्रतिक्रियाशील समूह ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने वाले यौगिक में मौजूद हैं, तो वरीयता या निम्नलिखित के क्रम को दिखाया गया है। सक्रिय हाइड्रोजेन के साथ समूह > एल्डीहाइड का कार्बोनिल समूह > कीटोन का कार्बोनिल समूह। एसिड हैलाइड्स का हैलोजेन > कार्बोनिल समूह एस्टर > एक एल्काइल हैलाइड के हैलोजेन आदि इसलिए, यह आवश्यक है कि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ सभी अभिक्रियाओं को सावधानीपूर्वक नियंत्रित स्थितियों के तहत किया जाना चाहिए और अभिकारकों की उचित मात्रा का उपयोग करना चाहिए ताकि बाह्य अभिक्रियाओं और अवांछनीय उत्पादों के निर्माण से बचा जा सके।

टिप्पणी

एल्काइल लिथियम यौगिक ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की तुलना में अधिक प्रतिक्रियाशील होते हैं और कार्बन-कार्बन एकाधिक बंध के साथ भी अभिक्रिया करते हैं।

Li-बंध लिथियम के अधिक विद्युतऋणात्मक गुण की वजह से ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के *C-Mg* बंध की तुलना में अधिक ध्रुवीय है। उनकी अभिक्रियाएं ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक की प्रकृति के समान हैं।

टिप्पणी

1. नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं (Nucleophilic Substitution Reactions)

(i) सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिकों के साथ अभिक्रिया से एल्केन प्राप्त होता है।

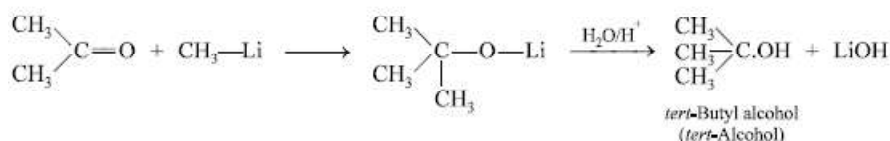
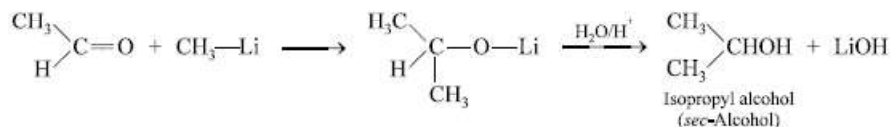
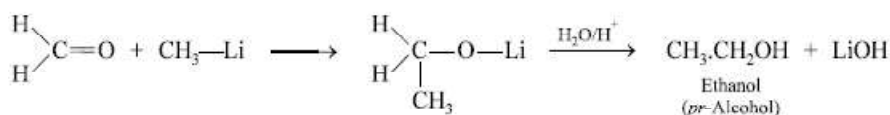


(ii) धात्विक ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया से लिथियम का प्रतिस्थापन होता है।

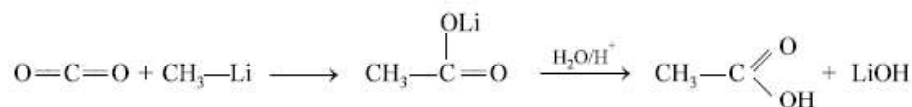


2. नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रियाएं (Nucleophilic Addition Reactions)

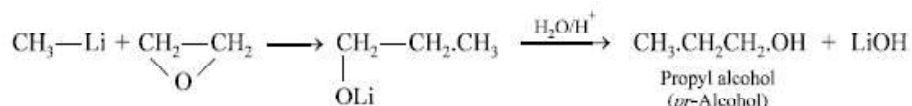
(i) एल्डिहाइड और कीटोन के साथ अभिक्रिया के परिणामस्वरूप ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक द्वारा प्राप्त उत्पादों के समान परिणाम होते हैं।



(ii) कार्बन डाइऑक्साइड के साथ अभिक्रिया— कार्बोक्जिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं।

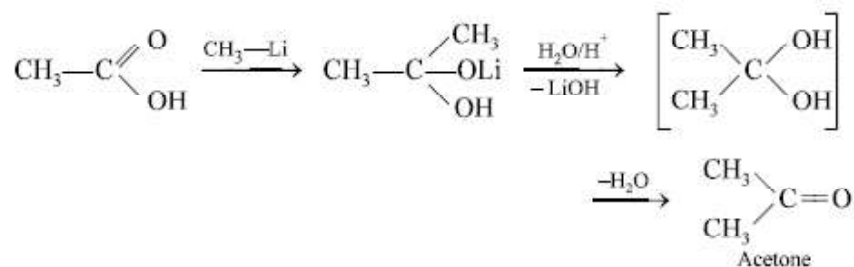


(iii) एथिलीन ऑक्साइड के साथ अभिक्रिया — ऑक्सीजन कार्बन बंध टूटने के अलावा उत्पाद देता है जो जल-अपघटन द्वारा प्राथमिक एल्कोहॉल देता है।



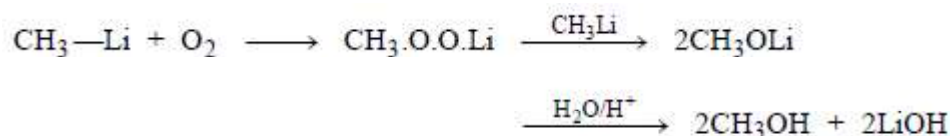
(iv) कार्बोक्जिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया — ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ एस्टर के अभिक्रिया समान है। केटोन्स की प्राप्ति होती है।

टिप्पणी



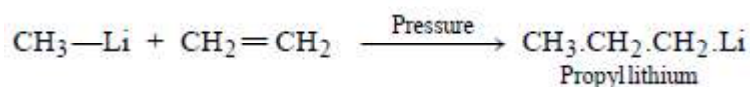
3. ऑक्सीजन के साथ अभिक्रिया (Reactions with Oxygen)

एक मध्यवर्ती पेरॉक्साइड निर्मित होती है जिसके परिणामस्वरूप एल्कोक्सी (क्षारीय) लिथियम उत्पन्न होता है जो एल्कोहॉल में जल-अपघटित हो जाता है।



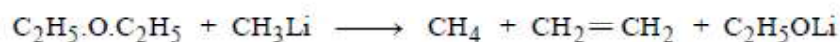
4. एल्केन के साथ अभिक्रिया (Reactions with Alkanes)

यह एक अन्य एल्काइल लिथियम उत्पन्न करने के लिए अभिक्रिया करता है।



5. ईथर के साथ अभिक्रिया (Reactions with Ether)

डाइएथिल ईथर की मेथिल लिथियम से क्रिया करने पर एल्कीन और एथाइल लिथियम का निर्माण होता है।



4.7 कार्ब-धात्विक यौगिकों के अनुप्रयोग

उन रासायनिक पदार्थों को, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोजन-कार्बन मूलक धातु या उपधातु (Metalloid) से कार्बन यौगिक संयोजित होते हैं, कार्ब-धात्विक यौगिक (Organometallic Compounds) कहते हैं। प्रकृति में ये अपर्याप्त हैं, पर प्रयोगशाला में संश्लेषित (Synthesis) इन यौगिकों की संख्या बहुत बड़ी है।

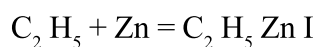
फ्रैंक्लैंड (Frankland) ने सर्वप्रथम 1849 ई. में डाइएथिल जिंक नामक एक कार्ब-धात्विक यौगिक का पृथक्करण किया और उसकी संरचना निर्धारित की। बाद में अनेक धातुओं और उपधातुओं के संयोग से कई यौगिकों का संश्लेषण किया गया। इन यौगिकों ने आधुनिक रसायन की उन्नति में महत्वपूर्ण भूमिका निभाई है, जैसे टेट्राएथिल लैड एक बेहद उपयोगी एंटीनोक (Antiknock) है, जिसका उपयोग मोटर ईंधन में होता है। ये यौगिक कई प्रकार के हैं, जिन्हें साधारणतः दो भागों में विभाजित किया जाता है : (1) "सरल" कार्ब-धात्विक यौगिक, जिनमें कार्बनिक समूह आर (R) (एल्किल, ऐरिल आदि) धातु से संयोजित हैं और (2) कार्ब-धात्विक यौगिक "मिश्रित", जब आर (R) और एक्स (X) (हैलोजन, हाइड्रॉक्सिल, हाइड्रोजन आदि) दोनों ही धातु से संबद्ध हों।

टिप्पणी

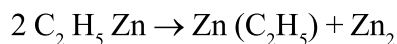
इन यौगिकों का संश्लेषण प्रायः जिंक, मैग्नीशियम, लीथियम आदि धातुओं और ऐल्किल आयोडाइडों की अभिक्रिया से होता है। विशेष क्रियाशील होने के कारण इनका उपयोग रासायनिक संश्लेषण क्रियाओं में अधिकता से होता है। सोडियम मेथिल (NaCH₃) जैसे सोडियम ऐल्किल की प्राप्ति, लीथियम ऐल्किलों पर सोडियम की अभिक्रिया से, होती है। शुद्ध रूप में ये अविलेय पदार्थ हैं, जो भिन्न-भिन्न विलायकों में अविलेय हैं। गर्म करने पर बिना द्रवित हुए ही पृथक्कृत होते हैं।

जिंक-ऐल्किल

इसकी प्राप्ति जिंक और ऐल्किल आयोडाइडों की अभिक्रिया से होती है। जिंक को जिंक-कॉपर-युग्म (Zinc-Copper Couple) के रूप में उपयोग करने से अभिक्रिया अधिक क्रियाशील होती है। पहले जिंक ऐल्किल आयोडाइड की उत्पत्ति होती है, जो आसवन पर पृथक्कृत होकर जिंक ऐल्किल में परिवर्तित होता है :



(एथिल आयोडाइड) + (जिंक) = (जिंक एथिल आयोडाइड)

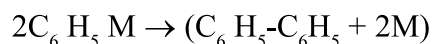


डाइइथिल जिंक आयोडाइड → (डाइएथिल-जिंक) + जिंक आयोडाइड

ये जिंक-ऐल्किल रंगहीन तथा गंधहीन द्रव हैं जो उबलने पर विच्छेदित हो जाते हैं। ये हवा में ऑक्सीजन से क्रिया करने पर ज्वलनशील पदार्थ उत्पन्न करते हैं और चमड़ी में कष्टप्रद फफोले उत्पन्न करते हैं।

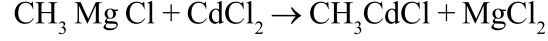
कार्ब-मैग्नीशियम यौगिक (Organo-Magnesium Compounds)

संश्लेषण के हेतु मैग्नीशियम का उपयोग सर्वप्रथम बार्बीयर (Barbier) ने 1899 ई. में किया, किंतु इसका महत्व बताने का श्रेय उनके शिष्य विक्टर ग्रिग्नार्ड (Victor Grignard) को है। ग्रिग्नार्ड ने दिखाया कि मैग्नीशियम शुष्क ईथर की उपस्थिति में बहुत से कार्बनिक हैलोजन यौगिकों से अभिक्रिया करके (RMgX), जिसमें आर R = ऐल्किल अथवा एरिल समूह और एक्स X = हैलोजन है, यौगिक बनाता है। इनके असाधारण क्रियाशील होने के कारण इनका महत्व संश्लेषित रसायन में अतुलनीय है। लीथियम ऐल्किलों की प्राप्ति शुष्क ईथर के माध्यम में ऐल्किल हैलाइडों और लिथियम की अभिक्रिया से होती है। गुण में ये ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के ही समान हैं और इनका भी उपयोग संश्लेषण के हेतु किया जाता है। कॉपर, सिल्वर और गोल्ड के कार्बधातुक यौगिकों, क्रमशः फेनिल कॉपर, (C₆H₅-Cu); फेनिल सिल्वर, (C₆H₅-Ag) और फेनिल गोल्ड, (C₆H₅-Au) की प्राप्ति भी ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की सहायता से ही होती है। एक संयोजी (Monovalent) कॉपर, गोल्ड और सिल्वर यौगिकों का लाक्षणिक गुण यह है कि ये पूर्ण रूप से R-R यौगिक यौगिकों तथा धातु (M) में पृथक्कृत हो जाते हैं :



(फेनिल-कॉपर, सिल्वर या गोल्ड) → (डाइफेनिल) + (धातु)

कैडमियम के यौगिक शुष्क कैडमियम क्लोराइड और ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के संयोग से प्राप्त होते हैं।



टेट्रा-मेथिल लैड, मिश्रधातु और एथिल जैसे लैड-ऐल्किल क्लोराइड से प्राप्त करते हैं। थोड़ी मात्रा में पेट्रोल में मिश्रित किया जाता है। जो एंटीनाक (Antiknock) का काम करता है।

टिप्पणी

मरकरी में हाइड्रोकार्बनों के कार्बन के साथ अथवा कार्बनिक मूलकों के साथ संयुक्त होने की विशेष क्षमता है। सोडियम अमलगम (Sodium Amalgam) सीधे ही एथिल आयोडाइड और ब्रोमोबेंजीन से अभिक्रिया करता है और मरकरी डाइ-एथिल $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (क्वथनांक 159 डिग्री सें.) और मरकरी डाइफेनिल, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ (गलनांक 120 डिग्री सें.) उत्पन्न होता है। बहुत से क्रियाशील पदार्थों, जैसे फेनिल के समरूप केवल मरक्यूरिक ऐसीटेट के साथ गरम करने पर ही प्राप्त हो जाते हैं। आसेनिक, ऐंटीमनी और बिस्मथ के यौगिकों का भी विशेष महत्व है, क्योंकि उनमें से बहुत से अद्भुत औषधि गुणवाले सिद्ध हुए हैं। पोटैशियम ऐसीटेट और आर्सेनिक ट्राइ-आक्साइड के आसवन से एक द्रव, कैकोडिल आक्साइड $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2$ क्वथनांक 150 डिग्री सें.) प्राप्त होता है। कैकोडिल मूलक $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]$ भी काफी स्थायी है। कैकोडिल आक्साइड के हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ आसवन पर कैकोडिल क्लोराइड (डाइ-मेथिल आर्सेन क्लोराइड) $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ की प्राप्ति होती है। मेथिली डाइक्लोरोआर्सेन CH_3AsCl_2 का प्रयोग युद्ध में विषैली गैस के लिए किया जाता है। ऐंटीमनी के यौगिक भी गुण में इनसे बहुत मिलते हैं। कार्ब-धात्विक यौगिक गुण में लैड यौगिकों से मिलते हैं। स्टेनस क्लोराइड और मैग्नीशियम एथिल ब्रोमाइड से टिन डाइएथिल $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ एक तैल प्राप्त होता है। इसी भाँति टिन डाइ फेनिल $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ एक चटकीले पीले-चूर्ण के रूप में (गलनांक 130 डिग्री सें.) प्राप्त होता है।

पारा (Mercury)

पारा रासायनिक तत्व है इसका प्रयोग तापमापी (Thermometer) में किया जाता है। पारे (Mercury) तत्व का नाम रोमन देवता (Roman God) 'Mercury' के नाम पर किया गया है। पारा या मरकरी (संकेत: Hg) आवर्त सारिणी के डी-ब्लॉक का अंतिम तत्व है। इसका परमाणु क्रमांक 80 है। इसके सात स्थिर समस्थानिक (Isotope) ज्ञात हैं, जिनकी द्रव्यमान संख्याएँ 196, 198, 199, 200, 201, 202 और 204 हैं। इनके अतिरिक्त तीन अस्थिर समस्थानिक, जिनकी द्रव्यमान संख्याएँ 195, 197 तथा 205 हैं, कृत्रिम साधनों से निर्मित किए गए हैं। रासायनिक जगत् में केवल यही धातु साधारण ताप और दाब पर द्रव रूप में होती है।

द्रव रूप और सिल्वर के समान चमकदार होने के कारण पुरातन युग से पारा कौतूहल का विषय रहा है। लगभग 1,500 ईसवी पूर्व में बने मिस्र के मकबरों में पारा प्राप्त हुआ है। भारत में इस तत्व का प्राचीन काल से वर्णन हुआ है। चरक संहिता में दो स्थानों पर इसे 'रस' और 'रसोत्तम' नाम से संबोधित किया गया है। वाणभट्ट ने औषध बनाने में पारे का वर्णन किया है। वृन्द ने सिद्धयोग में कीटनाशक औषधियों में पारे का उपयोग बताया है। तांत्रिक काल (700 ई. से लेकर 1300 ई.) में पारे का बहुत उल्लेख मिलता है। इस काल में पारे को बहुत महत्ता दी गई। पारे की औषधियाँ शरीर की व्याधियाँ दूर करने के लिये प्रयोग की गई हैं। तांत्रिक काल के ग्रंथों में पारद के

लिये 'रस' शब्द का उपयोग हुआ है। इस काल की पुस्तकों के अनुसार पारे से न केवल अन्य धातुओं के गुण सुधर सकते हैं वरन् उसमें मनुष्य के शरीर को अजर बनाने की शक्ति है। नागार्जुन द्वारा लिखित रसरत्नसमुच्चय नामक ग्रंथ में पारद की अन्य धातुओं से शुद्ध करने तथा उससे बनी अनेक औषधियों का विस्तृत वर्णन मिलता है। तत्पश्चात् अन्य ग्रंथों में पारे की भस्मों तथा अन्य यौगिकों का प्रचुर वर्णन रहा है।

पारे का वर्णन चीन के प्राचीन ग्रंथों में भी हुआ है। यूनान के दार्शनिक थियोफ्रेस्टस (Theophrastus) ने ईसा से ३०० वर्ष पूर्व 'द्रव सिल्वर' (Quicksilver) का उल्लेख किया था, जिसे मरक्यूरिक सल्फाइड (HgS) को सिरके से मिलाने से प्राप्त किया गया था। बुध (Mercury) ग्रह के आधार पर इस तत्व का नाम 'मरकरी' (Mercury) रखा गया। इसका रासायनिक संकेत (Hg) लैटिन शब्द हाइड्रारजिरम (Hydrargyrum) पर आधारित है।

पारा या मरकरी मुक्त अवस्था में कभी-कभी मिलता है, परन्तु इसका मुख्य अयस्क मरक्यूरिक सल्फाइड (Cinnabar या Mercuric Sulfide) (HgS) है, जो विशेषकर स्पेन, अमरीका, मेक्सिको, जापान, चीन और मध्य यूरोप में मिलता है। मरक्यूरिक सल्फाइड को वायु में ऑक्सीकृत करने पर पारा या मरकरी मुक्त हो जाता है। पारा का प्रयोग थर्मामीटर में किया जाता है

गुण

पारा श्वेत रंग की चमकदार द्रव धातु है, जिसके मुख्य भौतिक गुण निम्नांकित हैं :

- संकेत (Symbol) : Hg
- समूह (Group) : 12
- परमाणु संख्या (Atomic) : 80
- परमाणु भार (Atomic Weight) : 200.593
- गलनांक (Melting Point) : - 38.8290 डिग्री सेल्सियस
- क्वथनांक (Boiling Point) : 356.73 डिग्री सेल्सियस
- घनत्व (Density) : 13.534 ग्राम प्रति घन सेंमी. (20 डिग्री सेल्सियस पर)
- संगलन की उष्मा (Heat for Fusion) : 2.28 kJ/mol
- आयनीकरण विभव (Ionization Potential) : 10.434 eV
- वाष्पीकरण की उष्मा (Heat of Vapourisation) : 59.11 kJ/mol
- ऑक्सीकरण अवस्था (Oxidation State) : -2, +1, +2
- विद्युतीय प्रतिरोधकता (Electrical Resistivity) : 961 nΩ m (25 डिग्री सेल्सियस पर)

पारा अनेक धातुओं से मिलकर मिश्रधातु बनाता है, जिन्हें अमलगम (Amalgam) कहते हैं। सोडियम तथा अन्य क्षारीय धातुओं के अमलगम अपचायक (Reducing Agent) होने के कारण अनेक रासायनिक क्रियाओं में उपयोगी सिद्ध हुए हैं।

पारा वायु में अप्रभावित रहता है, परन्तु गरम करने पर यह मरक्यूरिक ऑक्साइड या (HgO) बनता है, जो अधिक उच्च ताप पर फिर विघटित हो जाता है। यह

टिप्पणी

टिप्पणी

तनु नाइट्रिक अम्ल और गरम सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में घुल जाता है। पारद की दो संयोजकता (Valency) (1 और 2) के यौगिक प्राप्त हैं। इसके लवणों का आयनीकरण न्यून मात्रा में होता है। इसके दो क्लोराइड यौगिक प्राप्त हैं। इनमें से एक मरक्यूरस क्लोराइड अथवा कैलोमेल (Mercury(I)Chloride या Calomel), (Hg_2Cl_2) है, जिसका भारतीय औषधिक ग्रंथों में 'कर्पूररस' और 'श्वेतभस्म' के नाम से वर्णन है। दूसरा मरक्यूरिक क्लोराइड, अथवा केरोसिव सब्लिमेट (Mercury (II) Chloride या Mercuric Chloride या Corrosive Sublimate), ($HgCl_2$), हैं, जो विषैला पदार्थ है। पारद के यौगिक अधिकतर विषैले होते हैं, परंतु न्यून मात्रा में औषध रूप में दिए जाते हैं।

पारे के मरक्यूरस (1 संयोजकता वाले) और मरक्यूरिक (2 संयोजकता वाले), दोनों लवण, जटिल यौगिक (Complex Compounds) बनाते हैं। नेसलर का अभिकर्मक (Nessler's Reagent) भी एक जटिल यौगिक है, जो मरक्यूरिक क्लोराइड, ($HgCl_2$) पर पोटैशियम आयोडाइड, (KI), की प्रक्रिया से बनता है। यह अमोनिया की सूक्ष्म मात्रा के विश्लेषण में काम आता है।

उपयोग (Uses)

द्रव अवस्था, उच्च घनत्व और न्यून वाष्पदाब के कारण पारे का उपयोग थर्मामीटर, बैरोमीटर, मैनोमीटर तथा अन्य मापक उपकरणों में होता है। पारे का उपयोग अनेक प्रयोगों तथा विसर्जन नलिकाओं में भी होता है। परमाणु ऊर्जा द्वारा चालित यंत्रों में भी पारे का उपयोग बढ़ेगा, क्योंकि इसके वाष्प द्वारा ऊष्मा स्थानांतरण सुगमता से हो सकता है। पारे के स्पेक्ट्रम की हरी रेखा को तरंगदैर्घ्य मापन में मानक माना गया है।

पारे के अनेक यौगिक औषधी रूप में उपयोगी हैं। मरक्यूरिक क्लोराइड, बेंजोएट, सायनाइड, सैलिसिलेट, आयोडाइड आदि कीटाणुनाशक गुणवाले यौगिक हैं। मरक्यूरोक्रोम (Mercurochrome) चोट आदि में बहुधा लगाया जाता है। इसके कुछ यौगिक चर्मरोगों में लाभकारी सिद्ध हुए हैं। पारा वाष्प श्वास द्वारा शरीर में प्रवेश कर हानि करता है। इस कारण पारा के साथ कार्य करने में सावधानी बरतनी चाहिए। पारद के यौगिक बहुधा विषैले होते हैं, जिनके द्वारा मृत्यु हो सकती है। यदि अकस्मात् कोई इन्हें खा ले, तो तुरंत डाक्टर को बुलाना चाहिए। दूध या कच्चा अंडा खिलाकर, गैस्ट्रिक नलिका द्वारा पेट की शीघ्र सफाई करने से विष का प्रभाव कम हो जाता है।

टिन

टिन (Tin) एक रासायनिक तत्व है। लैटिन में इसका नाम स्टैन्नम (Stannum) है जिससे इसका रासायनिक प्रतीक Sn लिया गया है। यह आवर्त सारणी के चतुर्थ मुख्य समूह की एक धातु है। टिन के दस स्थायी समस्थानिक (द्रव्यमान संख्या 112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122 तथा 124) प्राप्त हैं। इनके अतिरिक्त चार अन्य रेडियो सक्रिय समस्थानिक (Radio Active Isotope) (द्रव्यमान संख्या 113, 121, 123 और 125) भी निर्मित हुए हैं।

टिन की मिश्रधातु का उपयोग आज से 5,000 वर्ष पूर्व भी होता था। टिन धातु की बनी सबसे प्राचीन बोतल मिश्र की स्थित समाधि में पाई गई, जो लगभग ईसा से 1,500 वर्ष पूर्वकाल की है। टिन के अयस्क मिश्र में नहीं मिलते। इस कारण वहाँ यह धातु अवश्य ही बाहर से आई होगी। ईसा से लगभग 300 वर्ष पूर्व इंग्लैंड में टिन के

धातु के नमूने मिलते हैं। यहाँ टिन की खानें थीं। उस समय यह धातु रोम में जाती थी। दक्षिणी अमरीका के आदिवासियों को टिन की मिश्रधातुओं का ज्ञान था।

भारत में सिंधु घाटी की सभ्यता के काल के प्राप्त धातु पदार्थों में टिन पाया गया है। ऐसा अनुमान है कि उस समय टिन ईरान से आता था।

उपस्थिति

टिन मुक्त अवस्था में प्राप्त नहीं है। पृथ्वी की सतह पर इसकी मात्रा लगभग 40 ग्राम प्रति टन है। इसके प्रमुख अयस्क हैं : कैसिटेराइट, (SnO₂) और सल्फाइड। मलेशिया, थाइलैंड, इंडोनेशिया, कांगो, नाइजीरिया तथा बोलिविया में टिन की मुख्य खानें हैं।

धातु अयस्क

टिन के अयस्क में प्रायः 1 से 5 प्रतिशत टिन ऑक्साइड (TiO₂) उपस्थित रहता है। इस कारण इसे सांद्रित करना आवश्यक है। उच्च घनत्व तथा अचुंबकीय गुणों के द्वारा ही कैसिटेराइट का सांद्रण करते हैं। सांद्रित अयस्क को कोयले से मिश्रित कर परावर्तनी अथवा भट्टी में रखकर अपचयन करने से टिन धातु प्राप्त होती है। अशुद्ध टिन को शुद्ध करने की अनेक विधियाँ हैं।

गुण

टिन श्वेत रंग की कोमल लचीली (Ductile) धातु है। इसके तार सरलता से खींचे जा सकते हैं, परंतु टिन की चादर मोड़ने पर कटकटाने की ध्वनि होती है, जिसे टिन की ध्वनि कहते हैं। धातु के दो अपरूपी रूपांतरण (Allotropic Modifications) हैं। सामान्य अवस्था में यह श्वेत रंग की धातु है, परंतु यदि टिन को अधिक काल तक 93 सें. ताप से नीचे रखा जाए, तो यह भुरभुरा एवं भूरे रंग के चूर्ण में परिवर्तित होकर टिन का दूसरा रूप बनाता है, जो निम्न ताप पर स्थायी है।

- चिन्ह (Symbol) : Sn
- परमाणु संख्या (Atomic Number) : 50
- परमाणु भार (Atomic Weight) : 118.710
- समूह (Group) : 14
- गलनांक (Melting Point) : 231.93 डिग्री सेल्सियस
- क्वथनांक (Boiling Point) : 2602 डिग्री सेल्सियस

सामान्य ताप पर टिन वायु द्वारा प्रभावित नहीं होता, परंतु उच्च ताप पर उसपर ऑक्साइड की परत जम जाती है। टिन वायु में जल कर डाइऑक्साइड, (SnO₂) बनाता है। यह तप्त अवस्था में पीले रंग का और सामान्य ताप पर श्वेत रंग का पदार्थ है। टिन तनु अम्लों में धीरे धीरे घुलकर, (Sn⁺⁺), यौगिक बनाता है और हाइड्रोजन मुक्त करता है। धातु पर सांद्र नाइट्रिक अम्ल की अभिक्रिया द्वारा जलयुक्त स्टैनिक ऑक्साइड अथवा मेटास्टैनिक अम्ल (Metastannic Acid) बनता है। टिन क्षारीय विलयन में घुलकर स्टैनेट बनाता है, जिसके फलस्वरूप हाइड्रोजन मुक्त हो जाता है।

टिप्पणी

टिप्पणी

यौगिक

टिन के दो प्रकार के यौगिक ज्ञात हैं : एक स्टैनस, जिसमें टिन की संयोजकता 2 है और दूसरा स्टैनिक, जिसमें टिन की संयोजकता चार रहती है। इसके दो ऑक्साइड, स्टैनस ऑक्साइड, (SnO) और स्टैनिक ऑक्साइड, (SnO₂), हैं। गंधक के साथ टिन को गरम करने से स्टैनस सल्फाइड, (SnS) प्राप्त होता है तथा स्टैनिक डाईसल्फाइड (SnS₂) भी बनता है।

हेलोजन के साथ टिन स्टैन्स हैलाइड और स्टैनिक हैलाइड बनाता है। टिन के क्लोराइड रंगबंधक के रूप में रेशम रंगने में काम आते हैं। यह नाइट्रोजन, हाइड्रोजन और फॉस्फोरस के साथ भी यौगिक बनाता है। इसके नाइट्रेट और फॉस्फेट अस्थायी होते हैं। क्लोरोस्टैनिक अम्ल का अमोनियम लवण, [(NH₄)₂ SnCl₆] रेशम रंगने में काम आता है।

टिन अनेक उपसहसंयोजक यौगिक (Coordinate Compound) बनाता है।

उपयोग

टिन मिश्रधातुओं के निर्माण में काम आता है। लोहे पर टिन से कलई करने पर उसपर न जंग ही लगता है और न अम्लों का जल्दी असर पड़ता है। काँसा इसकी महत्व की मिश्रधातु है। खाद्य पदार्थों के डिब्बों में टिन की कलई करने से वे जल्द आक्रांत नहीं होते। टिन के अनेक यौगिक वस्त्र उद्योग, रँगाई, काँच एवं चीनी मिट्टी के पात्र के उद्योगों में काम आते हैं।

अपनी प्रगति जांचिए

1. हुंड के नियम को परिभाषित कीजिए।
2. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमणों की व्याख्या कीजिए।
3. कार्ब-धात्विक यौगिकों को परिभाषित कीजिए।
4. मैग्नीशियम के द्वारा अभिकर्मक की शुद्धिकरण का वर्णन कीजिए।
5. नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया को परिभाषित कीजिए।
6. ग्रिगनार्ड अभिकर्मकों की सीमाओं का वर्णन कीजिए।
7. एल्काइल लिथियम को परिभाषित कीजिए।
8. कार्ब-धात्विक यौगिक की व्याख्या कीजिए।

4.8 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. हुंड का नियम: जब एक ही ऊर्जा के कई कक्षक उपलब्ध होते हैं (समभ्रंश कक्षक) तो इलेक्ट्रॉनों का अप्रभावित रहना संभव है, अर्थात्, इलेक्ट्रॉनों ऊर्जा के विचार पर, समानांतर चक्रण को यथासंभव बनाए रखने की प्रवृत्ति रखते हैं।
2. (a) $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण: अनाबंध (अविभाजित) इलेक्ट्रॉन से रिक्त सिग्मा प्रतिबंध की परिक्रमा करने के लिए आवश्यक ऊर्जा उसकी तुलना में बहुत कम होती है।

- (b) $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण: पाई कक्षीय को रिक्त करने के लिए पाई इलेक्ट्रॉनों के संबंध के उत्तेजन को $n \rightarrow \sigma^*$ उत्तेजन की तुलना में अभी भी कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है।
- (c) $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण: ऐसे संक्रमण केवल अनाबंध (n) इलेक्ट्रॉनों और कई बंधों (इलेक्ट्रॉनों) के होने वाले संयुग्मनों में ही संभव हैं क्योंकि उनके साथ रिक्त प्रतिबंध पाई कक्षीय से अनाबंध इलेक्ट्रॉन के आवेश को शामिल किया जाता है।
- कार्ब-धात्विक यौगिकों को कार्बन से धातु के बन्ध वाले पदार्थों के रूप में परिभाषित किया जा सकता है। बड़ी संख्या में धातुएं, लिथियम, मैग्नीशियम, एल्यूमीनियम, लैंड, टिन, जिंक, कैडमियम, पारा, आदि काफी स्थिर कार्बनिक यौगिक बनाते हैं।
 - मैग्नीशियम: मैग्नीशियम टुकड़े या पट्टी को सैंड पेपर पर रगड़कर मैग्नीशियम ऑक्साइड की सतह झिल्ली को हटाने के लिए तनु अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है। इसे ईथर से धोकर सूखाया जाता है।
 - कार्बन धातु बंध अत्यधिक ध्रुवीय है। हालांकि कार्बनिक समूह एक पूर्ण ऋणायन नहीं है, फिर भी इसमें काफी ऋणायनिक गुण होते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनों के एक अविभक्त युग्म के साथ कार्बन आयन नाभिकस्नेही के रूप में कार्य करता है।
 - व्यावहारिक रूप से हर प्रकार के यौगिकों के साथ ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों की उच्च अभिक्रियाशीलता की आवश्यकता है कि अभिक्रिया मिश्रण को आर्द्रता (नमी), वायु और कार्बन डाइऑक्साइड से संरक्षित किया जाना चाहिए। इससे ग्रिग्नार्ड अभिकर्मकों के नियंत्रण में कठिनाई बढ़ जाती है।
 - कार्ब-धात्विक यौगिक, विशेष रूप से एल्काइल-लिथियम अत्यधिक अभिक्रियाशील होते हैं और कृत्रिम कार्बनिक रसायन विज्ञान में बहुत उपयोगी होते हैं। वे ईथर या बेंजीन विलयन में धातु लिथियम के साथ एक एल्काइल हैलाइड (आमतौर पर एल्काइल क्लोराइड) को गर्म करके तैयार किए जाते हैं।
 - उन रासायनिक वस्तुओं को, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोकार्बन मूलक धातु या उपधातु से कार्बन संयोजित होते हैं, कार्ब-धात्विक यौगिक कहते हैं। प्रकृति में ये अपर्याप्त हैं, पर प्रयोगशाला में संश्लेषित इन यौगिकों की संख्या बहुत बड़ी है।

टिप्पणी

4.9 सारांश

- टेट्राहेड्रल संकुलों में, इलेक्ट्रॉन d कक्षक के मूल अवस्था से d -कक्षक के उच्च अवस्था तक उत्तेजित हो जाते हैं जब उन पर दृश्य प्रकाश पड़ता है। संक्रमण के परिणामस्वरूप t_{2g} और e_g स्तरों के बीच ऊर्जा अंतर के अनुरूप दृश्यमान प्रकाश के कुछ चयनित तरंगदैर्घ्य को अवशोषित किया जाता है।
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण: इन संक्रमणों के लिए आवश्यक ऊर्जा अधिक है और रिक्त पराबैंगनी क्षेत्र (210 nm से नीचे) में निहित है।

टिप्पणी

- $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण: अनाबंध (अविभाजित) इलेक्ट्रॉन से रिक्त सिग्मा प्रतिबंध की परिक्रमा करने के लिए आवश्यक ऊर्जा उसकी तुलना में बहुत कम होती है।
- ध्रुवीय विलायक इन $n \rightarrow \sigma^*$ संक्रमण को कम तरंग दैर्ध्य (उच्च ऊर्जा) की ओर स्थानांतरित करते हैं क्योंकि विलायक के साथ कुछ अनाबंध इलेक्ट्रॉनों की अंतःक्रिया होती है।
- बंध पाई कक्षीय से रिक्त प्रतिबंध Pi कक्षीय के $n \rightarrow \sigma^*$ उत्तेजना की तुलना में काफी कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है।
- कार्ब-धात्विक यौगिक एल्काइल्सोडियम और पोटेशियम यौगिकों के रूप में आयनिक हो सकते हैं या अनिवार्य रूप से एल्काइलमर्करी यौगिकों के रूप में सहसंयोजक हो सकते हैं।
- कार्ब-धात्विक यौगिकों की अभिक्रिया कार्बन के आयनिक लक्षण में वृद्धि से धातु बंध तक बढ़ जाती है।
- सन् 1899 में बार्बियर ने बड़ी संख्या में कार्बनिक यौगिक तैयार करने के लिए ईथर में एल्काइल हैलाइड और मैग्नीशियम के मिश्रण का उपयोग किया।
- एराइल या विनाइल हैलाइडों की कम अभिक्रिया के कारण एराइल और विनाइलमैग्नेशियम हैलाइडों तैयार करने में कुछ कठिनाई होती है। हालाँकि, इस कठिनाई को अभिकर्मक के निर्माण के दौरान ईथर के स्थान पर टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन (THF) का उपयोग करके नॉर्मेट (1953-1957) द्वारा दूर किया गया था।
- एल्काइल हैलाइड निर्जल कैल्शियम क्लोराइड के ऊपर सूख जाता है और फिर फॉस्फोरस पेंटोक्साइड पर आसुत होता है।
- शुष्क और स्वच्छ मैग्नीशियम टुकड़े को एक निचली तल की प्लास्क में, सूखी और शुद्ध ईथर में निलंबित कर दिया जाता है।
- यदि ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक पर अभिक्रिया व्यक्त की जाती है तो अंतिम उत्पाद में बड़ी संख्या में अवांछनीय उत्पादों के एक बहुक्रियाशील मिश्रित मिश्रण के साथ हमेशा मौजूद रहता है। इसी प्रकार यदि अंतिम उत्पाद का एक क्रियात्मक समूह होता है जो ग्रिग्नार्ड अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया कर सकता है तो अभिकर्मकों की नियंत्रित मात्रा के साथ अभिक्रिया की जाती है।
- जिंक की प्राप्ति जिंक और ऐल्किल आयोडाइडों की अभिक्रिया से होती है। जिंक को जिंक-ताम्र-युगल के रूप में उपयोग करने से अभिक्रिया अधिक क्रियाशील होती है।

4.10 मुख्य शब्दवली

- **मुख्य क्वांटम संख्या n** : यह मुख्य ऊर्जा स्तर या कोश को निर्धारित करता है जिसमें इलेक्ट्रॉन मौजूद होते हैं।
- **मैग्नीशियम** : मैग्नीशियम टुकड़े या पट्टी को सैंड पेपर पर रगड़कर मैग्नीशियम ऑक्साइड की सतह झिल्ली को हटाने के लिए तनु अम्ल के साथ क्रिया की जाती है।

- **ईथर** : ड्राइथाइलईथर को पानी से धोया जाता है ताकि उसके बाद निर्जल कैल्शियम क्लोराइड पर 2–3 दिनों के लिए सूख जाता है ताकि एल्कोहॉल और नमी निकल सके।
- **एल्काइल हैलाइड** : एल्काइल हैलाइड निर्जल कैल्शियम क्लोराइड के ऊपर सूख जाता है और फिर फॉस्फोरक पेंटोक्साइड पर आसुत होता है।
- **कार्ब–धात्विक यौगिक** : उन रासायनिक वस्तुओं को, जिनमें एक या अधिक हाइड्रोकार्बन मूलक धातु या उपधातु से संयोजित होते हैं, कार्ब–धात्विक यौगिक कहते हैं।
- **एल्काइल लिथियम** : एल्काइल लिथियम ईथर या बेंजीन विलयन में धातु लिथियम के साथ एक एल्काइल हैलाइड को गर्म करके तैयार किए जाते हैं।

टिप्पणी

4.11 स्व–मूल्यांकन प्रश्न और अभ्यास

लघु–उत्तरीय प्रश्न

1. क्वांटम संख्या सिद्धांत को परिभाषित कीजिए।
2. इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण क्या है?
3. कार्ब–धात्विक यौगिकों को परिभाषित कीजिए।
4. लिथियम के एल्केल और एरिल कार्ब–धात्विक यौगिक क्या है?
5. ग्रिगनार्ड अभिकर्मकों की विशेषताएं और उपयोगों का वर्णन कीजिए।
6. लिथियम के एल्काइल और एराइल कार्ब–धात्विक यौगिकों का वर्णन कीजिए।
7. कार्ब–धात्विक यौगिक क्या है?

दीर्घ–उत्तरीय प्रश्न

1. इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास क्या है? कक्षक के भरने के तीन प्रसिद्ध नियमों का उदाहरण सहित वर्णन कीजिए।
2. इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण क्या है? इसके विभिन्न प्रकारों का वर्णन उदाहरण सहित कीजिए।
3. कार्ब–धात्विक यौगिकों की नामकरण एवं वर्गीकरण व्याख्या साथ करें।
4. अभिकर्मकों का शुद्धिकरण किस प्रकार करते हैं उदाहरण देकर समझाएं।
5. ग्रिगनार्ड अभिकर्मकों की विशेषताएं और उपयोग क्या हैं? महत्वपूर्ण अभिक्रियाओं का वर्णन उदाहरण सहित कीजिए।
6. एल्काइल लिथियम को उदाहरण सहित परिभाषित कीजिए।
7. जिंक–ऐल्किल तथा कार्ब–मैग्नीशियम यौगिकों की उदाहरण देकर व्याख्या करें।

टिप्पणी

4.12 सहायक पाठ्य सामग्री

- Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन विज्ञान (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.
- Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.
- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: HarperCollins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

इकाई 5 जैव अकार्बनिक रसायन और धातु नाइट्रोसिल संकुल

जैव अकार्बनिक रसायन और
धातु नाइट्रोसिल संकुल

टिप्पणी

संरचना

- 5.0 परिचय
- 5.1 उद्देश्य
- 5.2 जैव अकार्बनिक रसायन
 - 5.2.1 लौह पॉर्फरिन
 - 5.2.2 नाइट्रोजन स्थिरीकरण
- 5.3 धातु नाइट्रोसिल संकुल
- 5.4 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर
- 5.5 सारांश
- 5.6 मुख्य शब्दावली
- 5.7 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास
- 5.8 सहायक पाठ्य सामग्री

5.0 परिचय

जैव अकार्बनिक रसायन (Bio-Inorganic Chemistry) रसायन विज्ञान की वह शाखा है जो जीवन और जीवन प्रक्रियाओं में शामिल अकार्बनिक यौगिकों का अध्ययन है। यह जीव विज्ञान में सम्मिलित सभी धातु और अधिकांश अधातु तत्वों के अध्ययन से संबंधित है। धातु आयन बहुत विशिष्ट तरीके से बड़ी संख्या में जैविक प्रक्रियाओं में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरण के लिए, श्वसन पिगमेंट, हीमोग्लोबिन, इरिथ्रोक्रोमिन, हेमिराइथरिन और हेमोसायनिन और विटामिन B₁₂ जिसमें यौगिक में धातु आयनों की विशेष भूमिका है।

जीवित जीवों में अपेक्षाकृत कम संख्या में तत्व होते हैं, C, H, O, N, P और S, जिनमें से सभी आसानी से सहसंयोजक बंध (Covalent Bond) बनाते हैं। इन तत्वों में जीवित अवयवों के भार का लगभग 92% शामिल है। संतुलन में ऐसे तत्व होते हैं जो मुख्य रूप से आयनों के रूप में मौजूद होते हैं और ट्रेस मात्रा में होते हैं।

प्रत्येक मनुष्य, पौधे या जानवर को सभी आवश्यक तत्वों और ट्रेस तत्वों की आवश्यकता नहीं होती है। सोडियम मनुष्यों और उच्च श्रेणी के जानवरों के लिए महत्वपूर्ण है लेकिन यह निम्न श्रेणी के जीवों जैसे कि बैक्टीरिया के लिए आवश्यक नहीं है। कुछ उच्च श्रेणी के पौधों को Al, B और V, C की आवश्यकता होती है जो मनुष्यों द्वारा बहुत अधिक आवश्यक नहीं होते हैं। अधिक मात्रा में लेने पर कुछ आवश्यक तत्व विषाक्त या घातक भी हो सकते हैं।

जीवन के अस्तित्व के लिए ऑक्सीजन आवश्यक है। यह प्रकाश संश्लेषण (Photosynthesis) के दौरान बनता है। विभिन्न प्रोटीन में ऑक्सीजन को बांधने और स्थानांतरित करने की अलग-अलग प्रवृत्तियाँ होती हैं। इन प्रोटीनों को ऑक्सीजनवाहक के रूप में जाना जाता है। दो सबसे महत्वपूर्ण ऑक्सीजन स्थानान्तरण और वाहक प्रोटीन

स्व-अधिगम
पाठ्य सामग्री

हीमोग्लोबिन (Hb) और मायोग्लोबिन (Mb) हैं। ये लोहे के पॉर्फिरिन (Iron Porphyrin) कॉम्प्लेक्स (Complex) हैं जो क्रमशः रक्त और मांसपेशियों के ऊतकों में ऑक्सीजन स्थानान्तरण और ऑक्सीजन संग्रहण का कार्य करते हैं।

टिप्पणी

हीमोग्लोबिन फेफड़ों से ऑक्सीजन लेता है और इसे शरीर के बाकी हिस्सों में पहुंचाता है। हीमोग्लोबिन रक्त की लाल रक्त कोशिकाओं (Red Blood Cells या RBC) में पाया जाता है। मायोग्लोबिन हीमोग्लोबिन से ऑक्सीजन को लेकर मांसपेशियों में संग्रह करता है और ऊर्जा प्रक्रियाओं के लिए भी आवश्यक ऑक्सीजन संग्रहीत करता है।

इस इकाई में आप जैविक प्रक्रियाओं में आवश्यक तत्वों एवं ट्रेस तत्वों, धातु एवं धातुओं की उपलब्धता, धातु आयनों के जैविक धातु पॉर्फिरिन्स-हीमोग्लोबिन एवं मायोग्लोबिन, धातु नाइट्रोजन संकुल और नाइट्रोजन स्थिरीकरण के बारे में अध्ययन करेंगे।

5.1 उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप—

- जैव अकार्बनिक रसायन को परिभाषित कर पाएंगे;
- जैविक प्रक्रियाओं में आवश्यक तत्वों एवं ट्रेस तत्वों का वर्णन कर पाएंगे;
- जैव तत्वों के जैविक कार्यों की व्याख्या कर पाएंगे;
- धातु एवं धातुओं की उपलब्धता तथा जैविक महत्व को समझ पाएंगे;
- धातु पॉर्फिरिन्स-हीमोग्लोबिन एवं मायोग्लोबिन की व्याख्या कर पाएंगे;
- धातु नाइट्रोसिल संकुल और नाइट्रोजन स्थिरीकरण को समझ पाएंगे।

5.2 जैव अकार्बनिक रसायन

जैव अकार्बनिक रसायन (Bio-Inorganic Chemistry) रसायन विज्ञान की वह शाखा है जो जीवन और जीवन प्रक्रियाओं में शामिल अकार्बनिक यौगिकों का अध्ययन है। यह जीव विज्ञान में शामिल सभी धातु और अधिकांश अधातु तत्वों के अध्ययन से संबंधित है। धातु आयन बहुत विशिष्ट तरीके से बड़ी संख्या में जैविक प्रक्रियाओं में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरण के लिए, श्वसन पिगमेंट (Respiratory Pigment) जिसे चार प्रमुख प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है, वे हैं— हीमोग्लोबिन (Hemoglobin), हीमोसायनिन (Hemocyanin), इरिथ्रोक्रोरिन (Erythrocyrin) तथा हेमिराइथरिन (Hemerythrin) और विटामिन B₁₂ यौगिक में धातु आयनों की विशेष भूमिका है।

आवश्यक और ट्रेस तत्व (Essential and Trace Elements)

जीवित जीव में अपेक्षाकृत कम संख्या में तत्व होते हैं, C, H, O, N, P और S, जिनमें से सभी आसानी से सहसंयोजक बंध (Covalent Bond) बनाते हैं। इन तत्वों में जीवित अवयवों के भार का लगभग 92% शामिल है। संतुलन में ऐसे तत्व होते हैं जो मुख्य रूप से आयनों के रूप में मौजूद होते हैं और ट्रेस मात्रा में होते हैं।

अब तक खोजे गए कुल तीस आवश्यक तत्व (Essential Elements) हैं और शायद अभी और आवश्यक तत्वों खोज बाकी है। आवश्यक ट्रेस तत्वों (Essential Trace Elements) की सूची का तेजी से विस्तार हो रहा है और कुछ आवश्यक तत्वों को यहाँ संक्षेप में प्रस्तुत किया गया है:

1. विस्तृत संरचनात्मक तत्व (Bulk Structural Elements) C, H, O, N, P, S
2. बृहत् खनिज (Macro Minerals) Na, K, Mg, Ca, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻
3. ट्रेस तत्व (Trace Elements) Fe, Cu, Zn
4. अल्ट्रा ट्रेस तत्व (Ultra Trace Elements)

अधातु (Non-Metals) F, I, Se, Si, As, B

धातु (Metals) Mn, Mo, Co, V, Ni, Cd, Sn, Pb, Li

अनिवार्यता की अवधारणा (Concept of Essentiality)

आवश्यक या अनिवार्यता की अवधारणा नियंत्रित पर्यावरण कक्षों (Controlled Environmental Chambers) में विशेष रूप से तैयार कृत्रिम आहार (Synthetic Diet) के साथ जानवरों के रखरखाव के अध्ययन पर आधारित है। एक आवश्यक तत्व का मानदंड निम्नलिखित तथ्यों पर आधारित है:

1. एक तत्व को आवश्यक माना जाता है जब उसकी कमी स्वास्थ्य में विशेष क्षति होती है और पुनः उस तत्व के सेवन से उस तत्व के स्तर को ठीक किया जा सकता है।
2. एक विशिष्ट जैव रासायनिक कार्य एक विशेष तत्व के साथ संबंधित है।
3. तत्व विभिन्न जीवों, पौधों या जानवरों के ऊतकों में तुलनीय सांद्रता (Comparable Concentration) में मौजूद होना चाहिए।

हर पौधे, जीव या जानवर को सभी आवश्यक और ट्रेस तत्वों की आवश्यकता नहीं होती है। सोडियम मनुष्यों और उच्च श्रेणी के जानवरों के लिए महत्वपूर्ण है लेकिन यह निम्न श्रेणी के जीवों, जैसे कि बैक्टीरिया के लिए आवश्यक नहीं है। कुछ उच्च श्रेणी के पौधों को Al, B और V, C की आवश्यकता होती है जो मनुष्यों द्वारा बहुत अधिक आवश्यक नहीं होते हैं। अधिक मात्रा में लेने पर कुछ आवश्यक तत्व विषाक्त या घातक भी हो सकते हैं।

जैविक प्रक्रियाओं में आवश्यक ट्रेस धातु तत्व

ब्रोमिन (Bromine) से कम परमाणु भार वाली अक्रिय गैसों (Inert Gases) को छोड़कर सभी अधातुओं (Non-Metals) को अब आवश्यक माना जाता है। आवश्यक धातुओं और अधातुओं के बीच का विभाजन चित्र 5.1 में दिखाया गया है।

जैव अकार्बनिक रसायन और
धातु नाइट्रोसिल संकुल

टिप्पणी

टिप्पणी

Periodic Table of the Elements

I	II											III	IV	V	VI	VII	0
H ¹																	He ²
Li ³	Be ⁴	Transition Metals										B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
Na ¹¹	Mg ¹²	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB		Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸	
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸		Rf ¹⁰⁴	Ha ¹⁰⁵													
Lanthanides		La ⁵⁷ Ce ⁵⁸ Pr ⁵⁹ Nd ⁶⁰ Pm ⁶¹ Sm ⁶² Eu ⁶³ Gd ⁶⁴ Tb ⁶⁵ Dy ⁶⁶ Ho ⁶⁷ Er ⁶⁸ Tm ⁶⁹ Yb ⁷⁰ Lu ⁷¹															
Actinides		Ac ⁸⁹ Th ⁹⁰ Pa ⁹¹ U ⁹² Np ⁹³ Pu ⁹⁴ Am ⁹⁵ Cm ⁹⁶ Bk ⁹⁷ Cf ⁹⁸ Es ⁹⁹ Fm ¹⁰⁰ Md ¹⁰¹ No ¹⁰² Lr ¹⁰³															

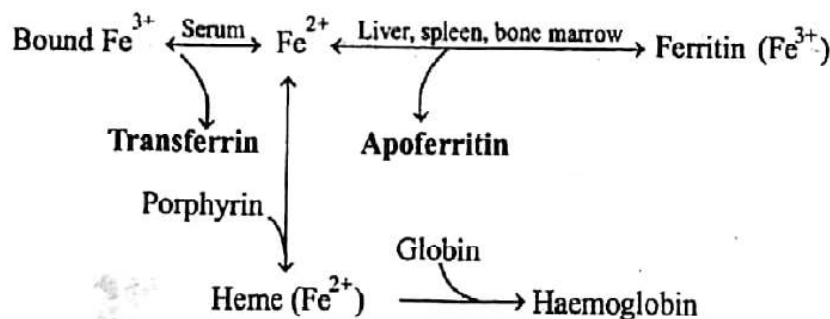
चित्र 5.1 धातुओं और अधातुओं के बीच का विभाजन

शेष हल्के तत्वों में से अधिकांश धातु हैं और अधिकांश पहचाने गए ट्रेस तत्वों को संक्रमण धातु (Transition Metal) माना जा सकता है। पूर्व-संक्रमण धातुओं (Pre-Transition Metals) में क्षार धातु (Alkali Metals), क्षारीय मृदा धातु (Alkaline Earth Metals) और समूह 13 के तत्व शामिल हैं। इनमें से कई धातुएं आवश्यक हैं।

इनमें से कुछ आवश्यक धातुओं के बारे में नीचे चर्चा की गई है:

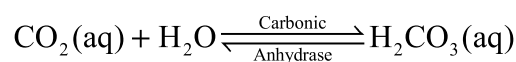
- 1. लोहा (Iron) :** लोहा कोशिकाओं और जीवों के विकास और अस्तित्व के लिए आवश्यक एक महत्वपूर्ण ट्रेस धातु है। मानव शरीर में कुल लोहे में से लगभग 70% हीमोग्लोबिन (Hemoglobin) और लगभग 3% मायोग्लोबिन (Myoglobin) में मौजूद है। शेष लोहे में से अधिकांश को फेरिटिन (Ferritin) के रूप में संग्रहीत किया जाता है। लगभग 70 किलो शरीर के वजन वाले एक वयस्क 4.3 ग्राम लोहा होता है।

स्तनधारियों में फेरिटिन प्रमुख लौह संग्रहण प्रोटीन है, लेकिन यह पौधों में क्लोरोप्लास्ट (Chloroplast) और कवक (Fungi) में भी पाया जाता है। यह मुख्य रूप से प्लीहा (Spleen), यकृत (Liver) और अस्थि मज्जा (Bone Marrow) में वितरित किया जाता है। फेरिटिन की लौह मात्रा शून्य से लगभग 23% तक होती है। pH = 4.5 पर फेरिक आयनों को फेरस आयनों के समानयन के द्वारा फेरिटिन (Ferritin) से एपोफेरिटिन (Apoferritin) प्रोटीन तैयार किया जा सकता है और इसके बाद डायलिसिस द्वारा Fe²⁺ आयनों को हटा दिया जाता है। एपोफेरिटिन प्रोटीन लोहे का संग्रहण कर सकता है और फिर इस विशेष धातु को शामिल करने वाले अन्य अणुओं के जैवसंश्लेषण (Biosynthesis) में सहायता करने के लिए इसे एक उपयुक्त स्थान पर पहुंचा सकता है। लोहे का अनुशंसित आहार (Recommended Dietary Intake) सेवन पुरुष वयस्क के लिए 10 मिलीग्राम/दिन (10 mg/day) और महिला वयस्क के लिए 18 मिलीग्राम/दिन (18 mg/day) है।



टिप्पणी

- कॉपर (Copper) :** कॉपर सभी जीवों के लिए आवश्यक तत्व है और रेडॉक्स एंजाइम (Redox Enzyme) और हेमोसायनिन (Hemocyanin) का एक घटक है। हेमोसायनिन में कॉपर ऑक्सीजन वाहक है और कुछ जलीय जीवों को ऑक्सीजन की आपूर्ति करता है। तांबा के एंजाइम त्वचा की रंजकता (Pigmentation) और मस्तिष्क के कामकाज में एक महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। मानव शरीर की विभिन्न प्रणालियों में तांबे की कमी से एनीमिया (Anaemia) विकसित होता है, जो न केवल कुल लोहे में कमी और रक्त और ऊतकों में **हीम (Heme)**, बल्कि एरिथ्रोसाइट्स (Erythrocytes) में मुक्त पॉर्फिरिन (Porphyrin) की बढ़ी हुई मात्रा से भी होता है।
- कोबाल्ट (Cobalt) :** कोबाल्ट भी आवश्यक ट्रेस तत्व है जो कई जीवों के लिए आवश्यक है जिसमें स्तनधारी शामिल हैं। यह कई एंजाइमों को सक्रिय करता है। यह विटामिन B₁₂ का घटक है जो हीमोग्लोबिन के निर्माण के लिए आवश्यक है। हालांकि, यह पौधों के लिए अत्यधिक विषैला होता है और जब अंतःशिरा (Intravenously) में इंजेक्ट किया जाता है तो स्तनधारियों के लिए सामान्यतः कम विषैला होता है। मिट्टी में कोबाल्ट की कमी जानवरों के चरने के झुंड पर प्रतिकूल प्रभाव डालती है। मिट्टी में कोबाल्ट लवण जोड़ने से उनके स्वास्थ्य में सुधार होता है।
- जिंक (Zinc) :** जिंक एंजाइम कार्बोक्सीपेप्टिडेज (Carboxypeptidase) का एक घटक है जो पेप्टाइड शृंखला के कार्बोक्सी (Carboxy) अंत में पेप्टाइड बंध के हाइड्रोलिसिस को उत्प्रेरित करता है। जिंक लगभग सभी जीवों के लिए एक आवश्यक तत्व है। यह जैव रासायनिक प्रणालियों में लुईस अम्ल (Lewis Acid) के रूप में व्यवहार करता है। यह Mg²⁺, Ca²⁺ या Mn²⁺ जैसे अन्य द्विसंयोजक धनायन (Divalent Cations) की तुलना में मृदु ग्राही (Soft Acceptor) है और इसलिए, कई जैव अणुओं (Biomolecules) की ओर एक मजबूत लुईस अम्ल के रूप में कार्य करता है। जिंक युक्त एंजाइम कार्बोनिनिक एनहाइड्रेज (Enzyme Carbonic Anhydrase) जानवरों में श्वसन के लिए महत्वपूर्ण है क्योंकि यह सामान्य रूप से धीमी गति से कार्बोनिनिक अम्ल-कार्बन डाइऑक्साइड प्रतिक्रिया संतुलन को उत्प्रेरित करता है।



टिप्पणी

5. **सेलेनियम (Selenium)** : यह स्तनधारियों और कुछ उच्च श्रेणी के पौधों के लिए ट्रेस तत्व है। यह ग्लूटाथीओन पेरोक्सीडेज (Glutathion Peroxidase) का एक घटक है। यह कुछ एंजाइमों का एक आवश्यक घटक है और मुक्त मूल ऑक्सीकारक (Free Radical Oxidants) और तनाव के खिलाफ जैविक प्रणालियों की रक्षा करता है।
6. **मोलिब्डेनम (Molybdenum)** : मोलिब्डेनम हरे शैवाल को छोड़कर सभी जीवों के लिए एक आवश्यक ट्रेस तत्व है। यह नाइट्रोजन स्थिरीकरण (Nitrogen Fixation) और नाइट्रेट (Nitrate) में कमी के लिए प्रकृति द्वारा उपयोग किए जाने वाले कई एंजाइमों का एक घटक है। यह सामान्य रूप से विषाक्त है। जैविक प्रणालियों में Mo की अधिकता सिंड्रोम (Syndrome) का कारण बन सकती है।
7. **क्रोमियम (Chromium)** : यह अल्ट्रा ट्रेस मात्रा में वयस्क मानव शरीर में मौजूद होता है। यह ग्लूकोज चयापचय (Glucose Metabolism) और मधुमेह (Diabetes) से संबंधित हैं। Cr (III) और इंसुलिन (Insulin) दोनों तत्व रक्त में ग्लूकोज के सही स्तर को बनाए रखते हैं। +6 ऑक्सीकरण अवस्था में यह कार्सिनोजेनिक (Carcinogenic) है।
8. **निकेल (Nickel)** : यह कई हाइड्रोजिनेस (Hydrogenase) गैसों और पौधों के यूरिऐज (Ureases) के लिए आवश्यक तत्व है। भोजन में इसकी कमी से चूजों में लिवर की कार्यप्रणाली धीमी हो जाती है और संतुलित निकेल आहार पर कमी पूर्ण हो जाती है। यह अधिकांश पौधों के लिए अत्यधिक विषैला होता है और स्तनधारियों के लिए सामान्य रूप से विषाक्त होता है। यदि यह जैविक प्रणालियों में उच्च सांद्रता में मौजूद है, तो यह कैंसर का कारण बन सकता है।
9. **आर्सेनिक (Arsenic)** : यह मानव सहित सभी जैविक प्रणालियों के लिए एक आवश्यक अल्ट्रा ट्रेस तत्व है। चूजों में इसकी कमी से अधोगामी विकास (Depressed Growth) होता है। यह सामान्यतः पौधों के लिए जहरीला और स्तनधारियों के लिए अत्यधिक विषैला होता है, जब यह अल्ट्रा ट्रेस से अधिक मात्रा में होता है।
10. **कैडमियम (Cadmium)** : इसका व्यावहारिक रूप से जीवित प्राणियों के लिए कोई महत्व नहीं है। यह सभी जीवों के लिए विषाक्त है।
11. **पारा (Mercury)** : यह एक विषैला पदार्थ है। इसके अवशोषण से केंद्रीय तंत्रिका तंत्र (Central Nervous System) को अपरिवर्तनीय (Irreversible) क्षति होती है।
12. **मैंगनीज (Manganese)** : यह कई महत्वपूर्ण एंजाइमों जैसे माइटोकॉन्ड्रियल सुपरऑक्साइड डिस्म्यूटेज (Mitochondrial Superoxide Dismutase), आर्गिनेज (Arginase) आदि में मौजूद है। यह कार्बोहायड्रेट चयापचय (Carbohydrate Metabolism) से संबंधित शामिल है। इसकी कमी से विकास अवरोध (Growth Depression), बोन डिफॉर्मेशन (bone Deformation), मेम्ब्रेन असामान्यताएं (Membrane Abnormalities) से संबंधित आदि हो जाते हैं।
13. **वैनेडियम (Vanadium)** : यह सोडियम पंप (Sodium Pump) है, एटी पेस (AT Pase) का निषेध (Inhibition) है। इसकी कमी से विकास अवरोध होता है।

14. लिथियम (Lithium): यह सोडियम पंप को नियंत्रित करता है और इसकी कमी से विकास अवरोध और प्रजनन कम हो जाता है।

जैव अकार्बनिक रसायन और धातु नाइट्रोसिल संकुल

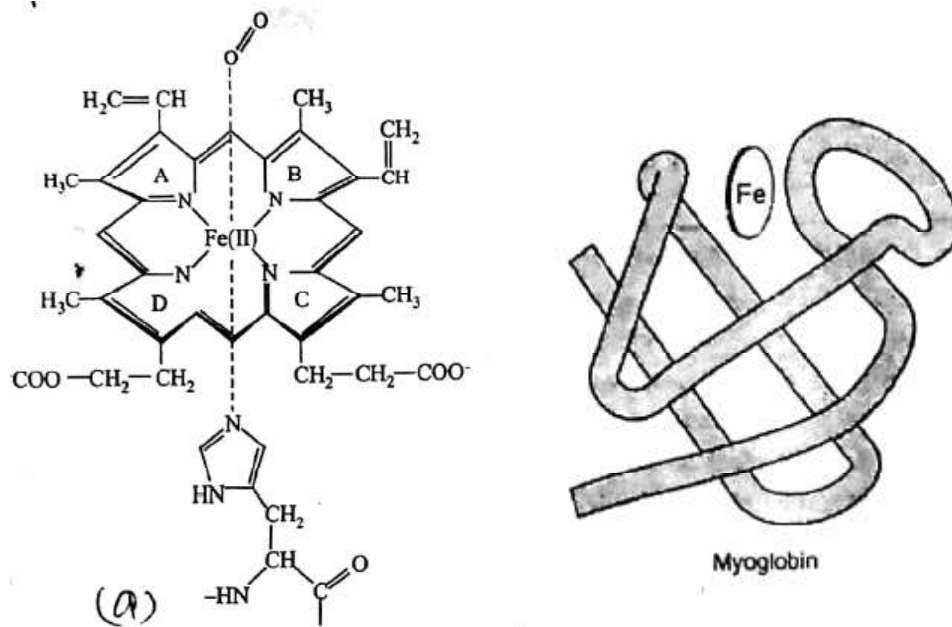
5.2.1 लौह पॉर्फरिन

जीवन के अस्तित्व के लिए ऑक्सीजन आवश्यक है। यह प्रकाश संश्लेषण (Photosynthesis) के दौरान बनता है। विभिन्न प्रोटीन में ऑक्सीजन को बांधने और स्थानांतरित करने की अलग-अलग प्रवृत्तियाँ होती हैं। इन प्रोटीनों को ऑक्सीजन वाहक के रूप में जाना जाता है। दो सबसे महत्वपूर्ण ऑक्सीजन स्थानांतरित और वाहक प्रोटीन हीमोग्लोबिन (Hemoglobin) (Hb) और मायोग्लोबिन (Myoglobin) (Mb) हैं। ये लोहे के पॉर्फरिन (Iron Porphyrin) संकुल हैं जो क्रमशः रक्त और मांसपेशियों के ऊतकों में ऑक्सीजन स्थानांतरित और ऑक्सीजन संग्रहण के लिए उत्तरदायी है।

हीमोग्लोबिन फेफड़ों से ऑक्सीजन लेता है और इसे शरीर के बाकी हिस्सों में पहुंचाता है। मायोग्लोबिन हीमोग्लोबिन से ऑक्सीजन को लेकर मांसपेशियों में संग्रहित करती हैं और आवश्यक ऊर्जा प्रक्रियाओं के लिए भी संग्रहीत करती है।

मायोग्लोबिन की संरचना (Composition of Myoglobin)

मायोग्लोबिन एक **हीम (Heme)** है जिसमें प्रोटीन (आणविक भार, 17000) होता है और इसकी प्रोटीन शृंखला में 153 अमीनो एसिड (Amino Acid) अवशेषों की एकल पॉलीपेप्टाइड शृंखला (Single Polypeptide Chain) होती है जो हीम प्रोस्थेटिक समूह (Heme Prosthetic Group) के चारों ओर स्थित होती है।



चित्र 5.2 मायोग्लोबिन की संरचना

हीमोग्लोबिन की संरचना (Composition of Hemoglobin)

हीमोग्लोबिन (आणविक भार 64,450) को मायोग्लोबिन का अनुमानित टेट्रामर (Approximate Tetramer) माना जा सकता है। इसमें चार हीम समूह और चार प्रोटीन होते हैं। जिन

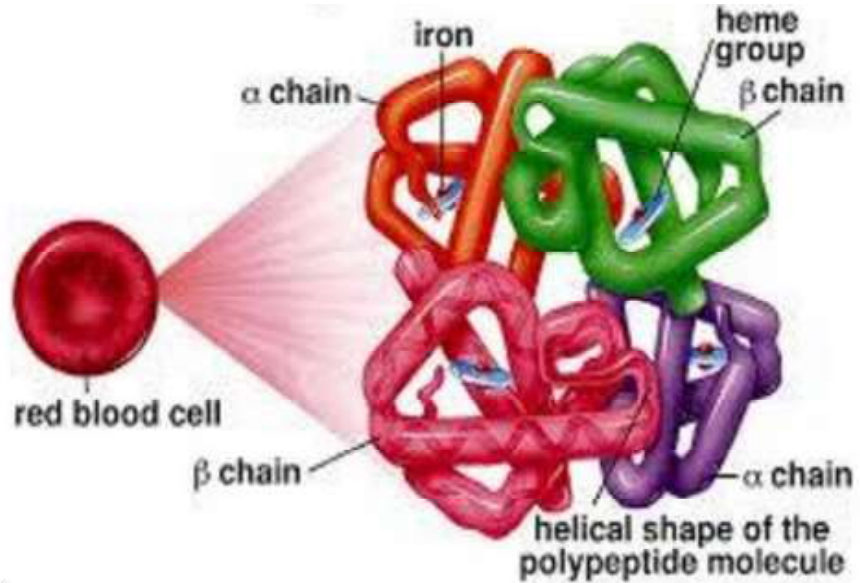
स्व-अधिगम पाठ्य सामग्री

समूहों में हीम समूह संलग्न हैं। उनमें दो समान शृंखला हैं और α -चेन (α -Chain) के रूप में जाना जाता है जबकि अन्य दो समान शृंखला को β -चेन (β -Chain) कहा जाता है।

टिप्पणी

β -चेन: β -चेन में 146 अमीनो एसिड होते हैं और सामान्य रूप से मायोग्लोबिन की शृंखला से मिलते जुलते हैं। 141 एमिनो एसिड वाली दो α -चेन कुछ हद तक मायोग्लोबिन में कम चेन की तरह होती हैं।

Hb और Mb दोनों में पांच समन्वित Fe (II) परमाणु हैं। यह पायरोल रिंग्स (Pyrrole Rings) से चार नाइट्रोजन परमाणुओं द्वारा बंधित है और प्रोटीन शृंखला से पांचवां है। छठे स्थान पर कमजोर बंध (H_2O) पानी का कब्जा है। ऐसे अणुओं में Mb और Hb को आमतौर पर डीऑक्सिमायोग्लोबिन (Deoxymyoglobin) (डीऑक्सी-एमबी Deoxy-Mb) और डीऑक्सीहेमोग्लोबिन (Deoxyhemoglobin) (डीऑक्सी-एचबी Deoxy-Hb) कहा जाता है।



चित्र 5.3 हीमोग्लोबिन की संरचना

5.2.2 नाइट्रोजन स्थिरीकरण

वायुमंडल में नाइट्रोजन की मात्रा 78% होती है लेकिन इतनी अधिक मात्रा होते हुए भी वायुमण्डलीय नाइट्रोजन पौधों के लिए अनुपयोगी होता है। पौधों में नाइट्रोजन को गैसीय रूप में ग्रहण करने की क्षमता का पूर्णतः अभाव होता है। पौधे नाइट्रेट (NO_3) तथा नाइट्राइट (NO_2) के रूप में नाइट्रोजन ग्रहण करते हैं। यौगिकों के रूप में उपस्थित नाइट्रोजन स्थिर नाइट्रोजन (Fixed Nitrogen) कहलाता है। अतः वायुमण्डल के मुक्त नाइट्रोजन गैस को नाइट्रोजन के यौगिकों के रूप में परिवर्तित करने की प्रक्रिया को नाइट्रोजन का स्थिरीकरण कहा जाता है।

नाइट्रोजन का स्थिरीकरण दो विधियों द्वारा होता है—

प्राकृतिक विधि (Natural Process): लेग्यूमिनस परिवार (Leguminous Family) के पौधों की जड़ों में गांठे उपस्थित होती हैं। इन गांठों के ऊपर या इनके निकट की

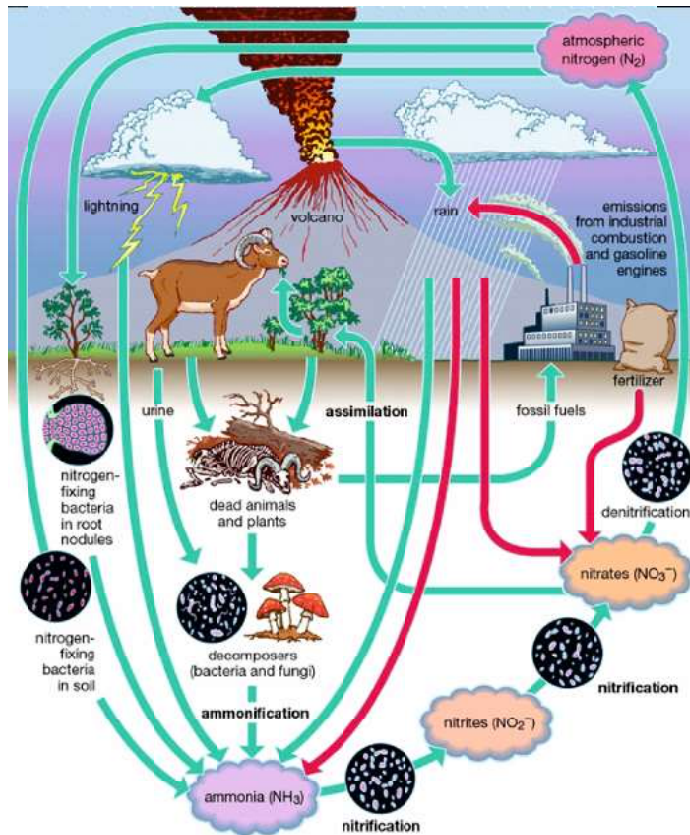
भूमि में कुछ सहजीवी जीवाणु उपस्थित रहते हैं। ये जीवाणु वायुमण्डल से सीधे नाइट्रोजन ग्रहण कर उसे नाइट्रेट में परिवर्तित कर देते हैं जो मिट्टी में चला जाता है। पौधे मिट्टी से नाइट्रेट ले कर प्रोटीन का संश्लेषण (Synthesis of Protein) करते हैं। इस प्रकार, इन पौधों के कट जाने के बाद खेत में नाइट्रोजनयुक्त खाद की मात्रा पहले की तुलना में बढ़ जाती है। इसी कारण भूमि को अधिक उपजाऊ बनाने के लिए उसमें लेग्यूमिनस परिवार के पौधों की खेती की जाती है।

जैव अकार्बनिक रसायन और धातु नाइट्रोसिल संकुल

टिप्पणी

विद्युत विसर्जन (Electric Discharge) द्वारा : वर्षा ऋतु या अन्य दिनों में विद्युत विसर्जन की क्रिया होने पर वायुमण्डलीय नाइट्रोजन एवं ऑक्सीजन परस्पर संयोग कर नाइट्रिक ऑक्साइड (NO) बनाते हैं। नाइट्रिक ऑक्साइड ऑक्सीजन के साथ संयोग कर नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO₂) बनाते हैं। यह नाइट्रोजन डाइऑक्साइड वर्षा जल में घुलकर नाइट्रिक अम्ल (HNO₃) तथा नाइट्रस अम्ल (HNO₂) में परिवर्तित हो जाते हैं। ये अम्ल मृदा में उपस्थित चूना या अन्य क्षारीय पदार्थों से संयोग कर नाइट्रेट एवं नाइट्राइट बनाते हैं, जो पौधों के लिए खाद का काम करते हैं।

डिनाइट्रीकरण (Denitrification): यह नाइट्रोजन स्थिरीकरण तथा नाइट्रीकरण की विपरीत प्रक्रिया है। इस प्रक्रिया में कुछ जीवाणु भाग लेते हैं। जैसे— स्यूडोमोनास डिनाइट्रीफिकेन्स (Pseudomonas Denitrificans) और माइक्रोकोकस डिनाइट्रीफिकेन्स (Micrococcus Denitrificans) आदि। इस प्रक्रिया द्वारा मिट्टी में उपस्थित डिनाइट्रीफाईंग बैक्टीरिया (Denitrifying Bacteria) नाइट्रोजिनस योजिकों (Nitrogenous Compounds) को मुक्त नाइट्रोजन (Free Nitrogen) में बदल देते हैं जो पुनः वायुमण्डल में चले जाते हैं।

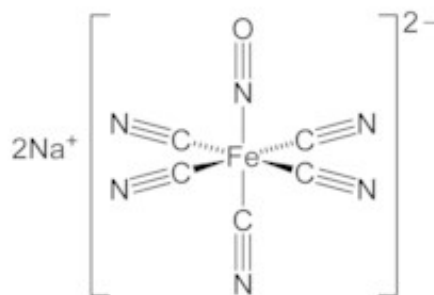


चित्र 5.4 नाइट्रोजन स्थिरीकरण

5.3 धातु नाइट्रोसिल संकुल

टिप्पणी

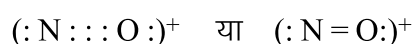
धातु नाइट्रोसिल संकुल (Metal Nitrosyl Complex) ऐसे यौगिक (Compound) होते हैं जिनमें नाइट्रिक ऑक्साइड, NO एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electron) से बंधे होते हैं। कई प्रकार के नाइट्रोसिल यौगिक या संकुल हैं, जो संरचना और रसायनिक बंध दोनों में भिन्न होते हैं। सोडियम नाइट्रापरुसाईड (Sodium Nitroprusside), एक औषधीय रूप से महत्वपूर्ण धातु नाइट्रोसिल यौगिक है जिस का सिद्धान्त या सूत्र है:



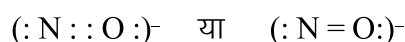
नाइट्रोक्साईड (Nitroxide) समूह वाले यौगिकों को नाइट्रोसिल यौगिक (Nitrosyl Compound) या यौगिक कहा जाता है जिसमें नाइट्रोसिल समूह के नाइट्रोजन को सीधे परमाणुओं या आयनों से जोड़ा जाता है।

नाइट्रिक ऑक्साइड अणु एक बिना जोड़ी के या अयुग्मित इलेक्ट्रॉन (Unpaired Electrons) है जो एक जटिल इलेक्ट्रॉन अणु है। इसकी संरचना के कारण यह नाइट्रोसिल यौगिकों को बनाने के लिए सीधे इसके अलावा अन्य तत्वों के साथ जोड़ती है। नाइट्रिक ऑक्साइड निम्न तरीकों से नाइट्रोसिल यौगिक बनाता है:

- (i) एक धनात्मक आयन (Positive Ion), NO^+ , एक इलेक्ट्रॉन के कम (Loss of Electron) होने के कारण बनता है जो तब परमाणु या अणु के साथ मिलकर बनता है। इसकी निम्न संरचना हो सकती है:



- (ii) एक ऋणात्मक आयन (Negative Ion), NO^- , का निर्माण कुछ इलेक्ट्रॉनों के धनात्मक धातु से एक इलेक्ट्रॉन की प्राप्ति के कारण होता है और संभवतः इसकी संरचना है:



- (iii) नाइट्रिक ऑक्साइड एक इलेक्ट्रॉन युग्म दाता के माध्यम से एक उपसहसंयोजक समूह के रूप में कार्य कर सकता है। इस तरह के व्यवहार में तटस्थ अणु या NO^+ या NO^- समूह शामिल हो सकते हैं।

नाइट्रोसिल यौगिकों का वर्गीकरण (Classification of Nitrosyl Compounds)

नाइट्रोसिल यौगिकों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया जा सकता है:

1. सरल यौगिक NO^+ समूह युक्त

उदाहरण के लिए

- (i) NOHSO_4 और $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$
- (ii) नाइट्रोसील हैलाइड (Nitrosyl Halides) (NOX , जहाँ $X = \text{F, Cl, Br}$)
- (iii) NOClO_4 , NOBF_4
- (iv) $(\text{NO})_2\text{SeO}_4$
- (v) NOSCN
- (vi) $\text{NO}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ $(\text{NO})_2\text{PtCl}_6$, NOFeCl_4 और NONO_3 .

2. यौगिक युक्त NO- समूह: इस प्रकार का एकमात्र यौगिक सोडियम नाइट्रोसील (Sodium Nitrosyl) है, जो तरल अमोनिया (Liquid Ammonia) में सोडियम पर शुष्क नाइट्रिक ऑक्साइड (Dry Nitric Oxide) की क्रिया द्वारा तैयार किया जाता है।



यह एक सफेद पदार्थ है जो अस्थिर है।

3. उपसहसंयोजक यौगिक कोई समूह या धातु जिनमें नाइट्रोसील नहीं है: ये ऐसे यौगिक हैं जिनमें नाइट्रोसील समूह के नाइट्रोजन को सीधे धातु के परमाणुओं या आयनों के साथ जोड़ा जाता है। धातु नाइट्रोसील मिश्रित लिगेण्ड के रूप में ज्यादातर होते हैं।

अन्य π -बंध कम ऑक्सीकरण अवस्था के साथ संयुग्मन में जटिल होता है जो लिगेण्ड को स्थिर करता है।

धातु नाइट्रोसील में, नाइट्रिक ऑक्साइड धातु के परमाणु या आयन के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म के दाता के माध्यम से एक उपसहसंयोजक समूह के रूप में कार्य करता है। इसमें NO^+ या NO^- समूह पर तटस्थ अणु शामिल हो सकता है।

अपनी प्रगति जांचिए

1. जैव अकार्बनिक रसायन को परिभाषित कीजिए।
2. जैविक प्रतिक्रियाओं में आवश्यक 4 ट्रेस धातु तत्वों की व्याख्या कीजिए।
3. लौह पॉर्फरिन का वर्णन कीजिए।
4. नाइट्रोसील संकुल को परिभाषित कीजिए।
5. नाइट्रोजन स्थिरीकरण कैसे किया जाता है?

5.4 अपनी प्रगति जांचिए प्रश्नों के उत्तर

1. जैव अकार्बनिक रसायन रसायन विज्ञान की वह शाखा है जो जीवन और जीवन प्रक्रियाओं में शामिल अकार्बनिक यौगिकों का अध्ययन है। यह जीव विज्ञान में शामिल सभी धातु और अधिकांश अधातु तत्वों के अध्ययन से संबंधित है। धातु आयन बहुत विशिष्ट तरीके से बड़ी संख्या में जैविक प्रक्रियाओं में महत्वपूर्ण भूमिका निभाते हैं। उदाहरण के लिए, श्वसन पिगमेंट, जैसे कि हीमोग्लोबिन, हेमिराइथिन,

टिप्पणी

इरिथ्रोक्रॉरिन, हेमोसायनिन और विटामिन B₁₂ अवयवों में धातु आयनों की विशेष भूमिका है।

2. लोहा : यह कोशिकाओं और जीवों के विकास और अस्तित्व के लिए आवश्यक एक महत्वपूर्ण ट्रेस धातु है। मानव शरीर में कुल लोहे में से लगभग 70% हीमोग्लोबिन और लगभग 3% मायोग्लोबिन मौजूद है। शेष लोहे में से अधिकांश को फेरिटिन के रूप में संग्रहीत किया जाता है। लगभग 70 किलो शरीर के वजन वाले एक वयस्क में 4.3 ग्राम लोहा होता है।

कोबाल्ट : कोबाल्ट भी आवश्यक ट्रेस तत्व है जो कई जीवों के लिए आवश्यक है जिसमें स्तनधारी शामिल हैं। यह कई एंजाइमों को सक्रिय करता है। यह विटामिन B₁₂ का घटक है जो हीमोग्लोबिन के निर्माण के लिए आवश्यक है। हालांकि, यह पौधों के लिए अत्यधिक विषैला होता है और जब अंतःशिरा में इंजेक्ट किया जाता है तो स्तनधारियों के लिए सामान्यतः कम विषैला होता है। मिट्टी में कोबाल्ट की कमी जानवरों के चरने के झुंड पर प्रतिकूल प्रभाव डालती है। मिट्टी में कोबाल्ट लवण जोड़ने से उनके स्वास्थ्य में सुधार होता है।

जिंक : जिंक एंजाइम कार्बोक्सीपेप्टिडेज का एक घटक है जो पेप्टाइड शृंखला के कार्बोक्सी अंत में पेप्टाइड बंध के हाइड्रोलिसिस को उत्प्रेरित करता है। जिंक लगभग सभी जीवों के लिए एक आवश्यक तत्व है। यह जैव रासायनिक प्रणालियों में लुईस अम्ल के रूप में व्यवहार करता है। यह Mg²⁺, Ca²⁺ या Mn²⁺ जैसे अन्य द्विसंयोजक धनायन की तुलना में मृदु ग्राही है और इसलिए, कई जैव अणुओं की ओर एक मजबूत लुईस अम्ल के रूप में कार्य करता है। जिंक युक्त एंजाइम कार्बोनिक एनहाइड्रेज जानवरों में श्वसन के लिए महत्वपूर्ण है क्योंकि यह सामान्य रूप से धीमी गति से कार्बोनिक अम्ल-कार्बन डाइऑक्साइड प्रतिक्रिया संतुलन को उत्प्रेरित करता है।

कॉपर: कॉपर सभी जीवों के लिए आवश्यक है और रेडॉक्स एंजाइम और हेमोसायनिन का एक घटक है। हेमोसायनिन में कॉपर ऑक्सीजन वाहक है और कुछ जलीय जीवों को ऑक्सीजन की आपूर्ति करता है।

3. जीवन के अस्तित्व के लिए ऑक्सीजन आवश्यक है। यह प्रकाश संश्लेषण के दौरान बनता है। विभिन्न प्रोटीन में ऑक्सीजन को बांधने और स्थानांतरित करने की अलग-अलग प्रवृत्तियाँ होती हैं।

लौह पॉर्फरिन प्रोटीनों को ऑक्सीजन वाहक के रूप में जाना जाता है। दो सबसे महत्वपूर्ण ऑक्सीजन स्थानान्तरण और वाहक प्रोटीन हीमोग्लोबिन (Hb) और मायोग्लोबिन (Mb) हैं। ये लोहे के पॉर्फरिन कॉम्प्लेक्स हैं जो क्रमशः रक्त और मांसपेशियों के ऊतकों में ऑक्सीजन स्थानान्तरण और ऑक्सीजन संग्रहण से संबंधित हैं।

हीमोग्लोबिन फेफड़ों से ऑक्सीजन लेता है और इसे शरीर के बाकी हिस्सों में पहुंचाता है। मायोग्लोबिन हीमोग्लोबिन से ऑक्सीजन को लेकर मांसपेशियों में संग्रहीत है और आवश्यक ऊर्जावान प्रक्रियाओं के लिए भी संग्रहीत करता है।

4. धातु नाइट्रोसिल संकुल ऐसे यौगिक होते हैं जिनमें नाइट्रिक ऑक्साइड, NO एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से बंधे होते हैं। कई प्रकार के नाइट्रोसिल यौगिकों हैं, जो संरचना और रसायनिक बंध दोनों में भिन्न होते हैं। सोडियम नाइट्रोपरसुसाइड, एक औषधीय रूप से महत्वपूर्ण धातु नाइट्रोसिल यौगिक हैं

5. नाइट्रोजन का स्थिरीकरण दो विधियों द्वारा होता है—

प्राकृतिक विधि: लेग्यूमिनस परिवार (Leguminous Family) के पौधों की जड़ों में गांठे उपस्थित होती हैं। इन गांठों के ऊपर या इनके निकट की भूमि में कुछ सहजीवी जीवाणु उपस्थित रहते हैं। ये जीवाणु वायुमण्डल से सीधे नाइट्रोजन ग्रहण कर उसे नाइट्रेट में परिणत कर देते हैं जो मिट्टी में चला जाता है। पौधे मिट्टी से नाइट्रेट लेकर प्रोटीन का संश्लेषण करते हैं। इस प्रकार, इन पौधों के कट जाने के बाद खेत में नाइट्रोजनयुक्त खाद की मात्रा पहले की तुलना में बढ़ जाती है। इसी कारण भूमि को अधिक उपजाऊ बनाने के लिए उसमें लेग्यूमिनस परिवार के पौधों की खेती की जाती है।

विद्युत विसर्जन द्वारा: वर्षा ऋतु या अन्य दिनों में विद्युत विसर्जन की क्रिया होने पर वायुमण्डलीय नाइट्रोजन एवं ऑक्सीजन परस्पर संयोग कर नाइट्रिक ऑक्साइड (NO) बनाते हैं। नाइट्रिक ऑक्साइड ऑक्सीजन के साथ संयोग कर नाइट्रोजन डाइऑक्साइड (NO₂) बनाते हैं। यह नाइट्रोजन डाइऑक्साइड वर्षा जल में घुलकर नाइट्रिक अम्ल (HNO₃) तथा नाइट्रस अम्ल (HNO₂) में परिवर्तित हो जाते हैं। ये अम्ल मृदा में उपस्थित चूना या अन्य क्षारीय पदार्थों से संयोग कर नाइट्रेट एवं नाइट्राइट बनाते हैं, जो पौधों के लिए खाद का काम करते हैं।

टिप्पणी

5.5 सारांश

- जैव अकार्बनिक रसायन रसायन विज्ञान की वह शाखा है जो जीवन और जीवन प्रक्रियाओं में शामिल अकार्बनिक यौगिकों का अध्ययन है। यह जीव विज्ञान में शामिल सभी धातु और अधिकांश अधातु तत्वों के अध्ययन से संबंधित है।
- जीवित जीव में अपेक्षाकृत कम संख्या में तत्व होते हैं, C, H, O, N, P और S, जिनमें से सभी आसानी से सहसंयोजक बंध बनाते हैं। इन तत्वों में जीवित अवयवों के भार का लगभग 92% शामिल है। संतुलन में ऐसे तत्व होते हैं जो मुख्य रूप से आयनों के रूप में मौजूद होते हैं और ट्रेस मात्रा में होते हैं।
- एक तत्व को आवश्यक माना जाता है जब उसकी कमी स्वास्थ्य में विशेष क्षति होती है और पुनः उस तत्व के सेवन से उस तत्व के स्तर को ठीक किया जा सकता है।
- हर पौधे, जीव या जानवर को सभी आवश्यक और ट्रेस तत्वों की आवश्यकता नहीं होती है। सोडियम मनुष्यों और उच्च श्रेणी के जानवरों के लिए महत्वपूर्ण है लेकिन यह निम्न श्रेणी के जीवों, जैसे कि बैक्टीरिया के लिए आवश्यक नहीं है। कुछ उच्च श्रेणी के पौधों को A1, B और V, C की आवश्यकता होती है जो मनुष्यों द्वारा बहुत अधिक आवश्यक नहीं होते हैं। अधिक मात्रा में लेने पर कुछ आवश्यक तत्व विषाक्त या घातक भी हो सकते हैं।

टिप्पणी

- लोहा कोशिकाओं और जीवों के विकास और अस्तित्व के लिए आवश्यक एक महत्वपूर्ण ट्रेस धातु है। मानव शरीर में कुल लोहे में से लगभग 70% हीमोग्लोबिन और लगभग 3% मायोग्लोबिन में मौजूद है। शेष लोहे में से अधिकांश को फेरिटिन के रूप में संग्रहीत किया जाता है। लगभग 70 किलो शरीर के वजन वाले एक वयस्क 4.3 ग्राम लोहा होता है।
- कॉपर सभी जीवों के लिए आवश्यक तत्व है और रेडॉक्स एंजाइम और हेमोसायनिन का एक घटक है। हेमोसायनिन में कॉपर ऑक्सीजन वाहक है और कुछ जलीय जीवों को ऑक्सीजन की आपूर्ति करता है।
- कोबाल्ट भी आवश्यक ट्रेस तत्व है जो कई जीवों के लिए आवश्यक है जिसमें स्तनधारी शामिल हैं। यह कई एंजाइमों को सक्रिय करता है। यह विटामिन B₁₂ का घटक है जो हीमोग्लोबिन के निर्माण के लिए आवश्यक है।
- मोलिब्डेनम हरे शैवाल को छोड़कर सभी जीवों के लिए एक आवश्यक ट्रेस तत्व है।
- जीवन के अस्तित्व के लिए ऑक्सीजन आवश्यक है। यह प्रकाश संश्लेषण के दौरान बनता है।
- हीमोग्लोबिन फेफड़ों से ऑक्सीजन लेता है और इसे शरीर के बाकी हिस्सों में पहुंचाता है। मायोग्लोबिन हीमोग्लोबिन से ऑक्सीजन को लेकर मांसपेशियों में संग्रहित करती हैं और आवश्यक ऊर्जा प्रक्रियाओं के लिए भी संग्रहीत करती है।
- मायोग्लोबिन एक हीम है जिसमें प्रोटीन (आणविक भार, 17000) होता है और इसकी प्रोटीन शृंखला में 153 अमीनो एसिड अवशेषों की एकल पॉलीपेप्टाइड शृंखला होती है जो हीम प्रोस्थेटिक समूह के चारों ओर स्थित होती है।
- वायुमंडल में नाइट्रोजन की मात्रा 78% होती है लेकिन इतनी अधिक मात्रा होते हुए भी वायुमण्डलीय नाइट्रोजन पौधों के लिए अनुपयोगी होता है। पौधों में नाइट्रोजन को गैसीय रूप में ग्रहण करने की क्षमता का पूर्णतः अभाव होता है। पौधे नाइट्रेट (NO₃) तथा नाइट्राइट (NO₂) के रूप में नाइट्रोजन ग्रहण करते हैं।
- यौगिकों के रूप में उपस्थित नाइट्रोजन स्थिर नाइट्रोजन कहलाता है। अतः वायुमण्डल के मुक्त नाइट्रोजन गैस को नाइट्रोजन के यौगिकों के रूप में परिवर्तित करने की प्रक्रिया को नाइट्रोजन का स्थिरीकरण कहा जाता है।
- धातु नाइट्रोसिल संकुल ऐसे यौगिक होते हैं जिनमें नाइट्रिक ऑक्साइड, NO एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से बंधे होते हैं। कई प्रकार के नाइट्रोसिल यौगिक या संकुल हैं, जो संरचना और रसायनिक बंध दोनों में भिन्न होते हैं।
- नाइट्रिक ऑक्साइड अणु एक बिना जोड़ी के या अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है जो एक जटिल इलेक्ट्रॉन अणु है। इसकी संरचना के कारण यह नाइट्रोसिल यौगिकों को बनाने के लिए सीधे इसके अलावा अन्य तत्वों के साथ जोड़ती है।
- धातु नाइट्रोसिल में, नाइट्रिक ऑक्साइड धातु के परमाणु या आयन के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म के दाता के माध्यम से एक उपसहसंयोजक समूह के रूप में कार्य करता है। इसमें NO⁺ या NO⁻ समूह पर तटस्थ अणु शामिल हो सकता है।

5.6 मुख्य शब्दावली

- **लोहा** : यह कोशिकाओं और जीवों के विकास और अस्तित्व के लिए आवश्यक एक महत्वपूर्ण ट्रेस धातु है। मानव शरीर में कुल लोहे में से लगभग 70% हीमोग्लोबिन और लगभग 3% मायोग्लोबिन होता है।
- **कैडमियम** : इसका व्यावहारिक रूप से जीवित जीवों के लिए कोई महत्व नहीं है। यह सभी जीवों के लिए विषाक्त है।
- **पारा** : यह एक विषैला पदार्थ है। इसके अवशोषण से केंद्रीय तंत्रिका तंत्र को अपरिवर्तनीय क्षति होती है।
- **स्थिर नाइट्रोजन** : पौधे नाइट्रेट (NO_3) तथा नाइट्राइट (NO_2) के रूप में नाइट्रोजन ग्रहण करते हैं। यौगिकों के रूप में उपस्थित नाइट्रोजन स्थिर नाइट्रोजन कहलाती है।

टिप्पणी

5.7 स्व-मूल्यांकन प्रश्न एवं अभ्यास

लघु-उत्तरीय प्रश्न

1. जैविक प्रक्रियाओं को परिभाषित कीजिए।
2. जैव तत्वों के जैविक कार्यों से आप क्या समझते हैं?
3. लौहा क्यों आवश्यक है?
4. धातु पॉर्फरिन्स-हीमोग्लोबिन क्या है?
5. नाइट्रोजन स्थिरीकरण क्या है।

दीर्घ-उत्तरीय प्रश्न

1. जैविक प्रक्रियाओं में आवश्यक एवं ट्रेस तत्वों का उदाहरण सहित उत्तर दीजिए।
2. धातु पॉर्फरिन्स-हीमोग्लोबिन एवं मायोग्लोबिन क्या हैं? उदाहरण सहित वर्णन करें।
3. आवश्यक एवं ट्रेस तत्वों के विषय में विस्तार से उदाहरण सहित वर्णन करें।
4. क्षार तथा क्षारीय मृदा धातु आयनों का जैविक महत्व क्या है? उदाहरण सहित इसकी व्याख्या कीजिए।
5. नाइट्रोजन स्थिरीकरण का विस्तार से वर्णन कीजिए।
6. नाइट्रोसिल संकुल को उदाहरण दे कर परिभाषित करें।

5.8 सहायक पाठ्य सामग्री

Bhagchandani, Dr. P. 2019. *अकार्बनिक रसायन विज्ञान (Inorganic Chemistry)*. Agra(UP): Sahitya Bhawan Publications.

Sharma, K. K. and L. K. Sharma. 2012. *A Textbook of Physical Chemistry*, 5th Edition. Noida: Vikas Publishing House Pvt. Ltd.

टिप्पणी

- Emeleus, H. J. and A. G. Sharpe. 1989. *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- Huheey, J. E., E. A. Keiter and R.L. Keiter. 2002. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. New York: HarperCollins Publishers.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1988. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition. New Jersey: Wiley Eastern.
- Adams, D. M. 1974. *Inorganic Solids*. New York: John Wiley & Sons.
- Cotton, F. Albert, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Huheey, James E., Ellen A. Keiter, Richard L. Keiter and Okhil K. Medhi. 2006. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th Edition. Noida: Pearson Education India.
- Cotton, F. A. and G. Wilkinson. 1963. *Advanced Inorganic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Lee, J. D. 2008. *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition. UK: Oxford University Press.

टिप्पणी

टिप्पणी
