SOLUTIONS OF COORDINATION COMPOUNDS

EXERCISE # 1

भाग - I

C-1.

(a)	$PtCl_4.2NH_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (aq)	
(b)	$PtCl_4.NH_3.KCl \xrightleftharpoons{aq.} K^+ (aq) + [Pt(NH_3)Cl_5]^-$ (aq)	1 : 1 वैद्युत अपघट्य
(c)	$CrCl_3.5NH_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (aq) + $2Cl^-$ (aq)	1 : 2 वैद्युत अपघट्य
(d)	$PtCl_4.2KCl \xrightleftharpoons{aq.} 2K^+ + [PtCl_6]^{2-}$	2 : 1 वैद्युत अपघट्य
(e)	$PtCl_4.6NH_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$	1 : 3 वैद्युत अपघट्य
(f)	$PtCl_4.6NH_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Pt(NH_3)_6]^{4+} + 4Cl^-$	1 : 4 वैद्युत अपघट्य
(g)	$CoBr_3.5NH_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Co(NH_3)_5Br]^{2+} + 2Br^-$	1 : 2 वैद्युत अपघट्य
(h)	$PtCl_4.3NH_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Pt(NH_3)_3Cl_3]^+ + Cl^-$	1 : 1 वैद्युत अपघट्य

C-2. संकुल के 1 मोल से 2 मोल Cl^- आयन प्राप्त होते है, अर्थात् HCl के 2 मोल

$[Cr(H_2O)_5 Cl]Cl_2 . H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5Cl]^{+2} + 2Cl^-$

1 g

HCl के मोल = $\frac{2 \times 1}{266.5}$ (HCl के लिए संयोजकता गुणांक = 1 $\therefore$ N = M)

$\therefore N = \frac{2/266.5}{1} = 0.0075.$

C-3.
(a) Cr(Z = 24) ; EAN = 24 + 12 = 36.
(b) Fe(Z = 26) ; EAN = 26 – 2 + 12 = 36.
(c) Fe(Z = 26) ; EAN = 26 + 10 = 36.
(d) Co(Z = 27) ; EAN = 27 – 3 + 12 = 36.
(e) Ni(Z = 28) ; EAN = 28 + 8 = 36.
(f) Cu (Z = 29) ; EAN = 29 – 1 + 8 = 36.
(g) Pd(Z = 46) ; EAN = 46 – 4 + 12 = 54.
(h) Pt(Z = 78) ; EAN = 78 – 4 + 12 = 86.

C-4. (i) $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4] \xrightleftharpoons{aq.} K^+(aq) + [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-(aq)$; आयनों की संख्या = 2.

(ii) $[Cr(NH_3)_3(NO_2)_3] \xrightleftharpoons{aq.} [Cr(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (aq) ; आयनों की संख्या = 0.

(iii) $[Cr(NH_3)_5(NO_2)]_3[Co(NO_2)_6]_2 \xrightleftharpoons{aq.} 3[Cr(NH_3)_5(NO_2)]^{2+} + 2[Co(NO_2)_6]^{3-}$; आयनों की संख्या = 5.

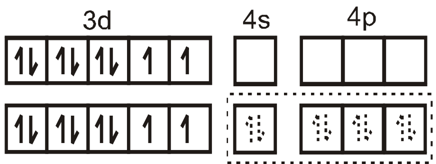
(iv) $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (aq) + $3Cl^-$; आयनों की संख्या = 4.

चालकता विलयन में उत्पन्न आयनों की संख्या तथा आयनों पर उत्पन्न आवेश पर निर्भर करता है। इसलिए मोलर चालकता का बढ़ता हुआ सही क्रम ii < i < iv < iii है।

D-2. (a) $[NiBr_4]^{2-}$ संकुल अनुचुम्बकीय तथा चतुष्फलकीय है। निकल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा निकल आयन $3d^8$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखता है। संकरण व्यवस्था नीचे दिखाई गई है।

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

$[NiBr_4]^{2-}$



sp^3 संकरित कक्षक तथा चतुष्फलकीय

(b) $[AuCl_4]^-$ में गोल्ड की ऑक्सीकरण अवस्था +3 है तथा $5d^8$ विन्यास में CFSE अधिक है। यह वर्ग समतलीय तथा प्रतिचुम्बकीय है।

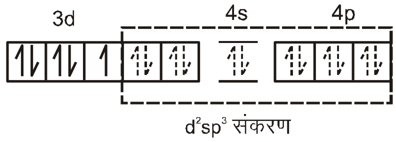
(c) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ में प्लेटिनम +2 ऑक्सीकरण अवस्था में तथा $5d^8$ विन्यास उच्च CFSE रखता है। यह वर्ग समतलीय तथा प्रतिचुम्बकीय है।

E-1. यह चुम्बकीय आघूर्ण का मान 1.73 B.M रखता है इसलिए संकुल में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या है।

$\mu = \sqrt{n\ (n+2)}$ या $1.73\ B.M = \sqrt{n\ (n+2)}$ या $n = 1.$

क्रोमियम $3d^5$ विन्यास के साथ +1 ऑक्सीकरण अवस्था रखता है। क्योंकि CN^- तथा NH_3 प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड हैं। इसलिए

$K_2(\overset{I}{Cr}\ (NO^+)(NH_3)(CN)_4]^{2-}$

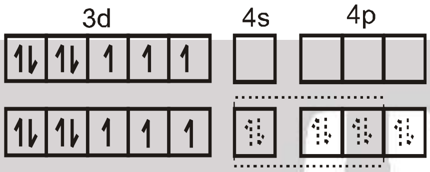


हैं।

E-2. (a) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ अनुचुम्बकीय अष्टफलकीय संकुल है आयरन +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास व्यवस्था नीचे दर्शाई गई है।

Fe^{3+}, $[Ar]3d^5$

$[Fe(CN)_6]^{3-}$

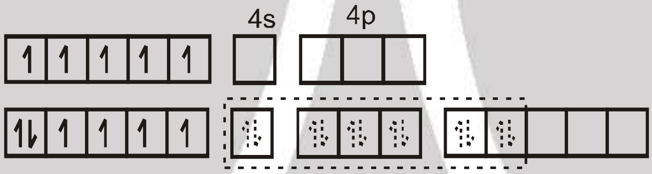


d^2sp^3 संकरित कक्षक तथा अष्टफलकीय

(b) $[MnBr_4]^{2-}$ संकुल अनुचुम्बकीय तथा चतुष्फलकीय है। मैग्नीज +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा मैग्नीज का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^5$ है। संकरण व्यवस्था नीचे दिखाई गई है।

Mn^{2+}, $[Ar]3d^5$

$[MnBr_4]^{2-}$

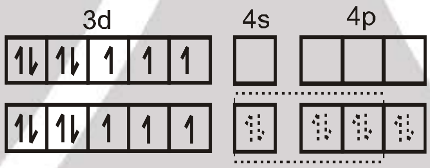


sp^3 संकरित कक्षक तथा चतुष्फलक

(c) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ अनुचुम्बकीय अष्टफलकीय संकुल है। आयरन +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा आयरन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नीचे दर्शाई गई है।

Fe^{2+},$[Ar]3d^6$

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

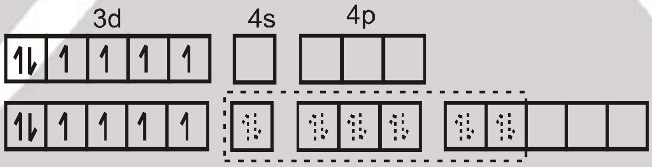


sp^3d^2 संकरित कक्षक तथा अष्टफलकीय

(d) $[Co(SCN)_4]^{2-}$ अनुचुम्बकीय चतुष्फलकीय संकुल है। कोबॉल्ट +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा कोबॉल्ट का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^7$ है। संकरण व्यवस्था नीचे दिखाई गई है।

Co^{2+}, $[Ar]3d^7$

$[Co(SCN)_4]^{2-}$



sp^3 संकरित कक्षक तथाचतुष्फलकीय

E-4. (a) विलयन में आयनों की संख्या रखता है (i) 1, (ii) 3 (iii) 4 तथा (iv) 2 इसलिए मोलर चालकता का क्रम $i < iv < ii < iii$ है।

(b) यह तथ्यात्मक है।

(c) स्पेक्ट्रोरासायनिक श्रेणी के अनुसार (Δ का मान प्रयोगात्मक रूप से निर्धारित किया जाता है)।

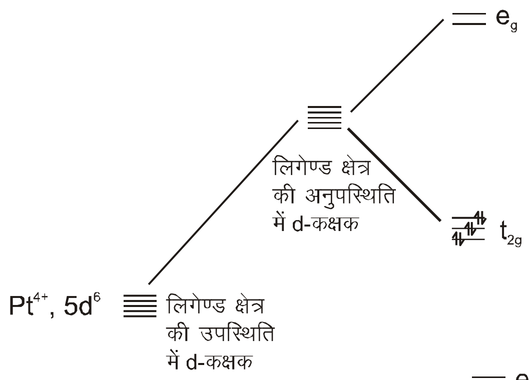
F-2. $240000\ (J) = \dfrac{hc}{\lambda} = \dfrac{6\times10^{-34}\times3\times10^{8}\times6\times10^{23}}{\lambda_{(nm)}\times10^{-9}}$

$\therefore$ $\lambda_{(nm)} = 450$ $\therefore$ पीला रंग

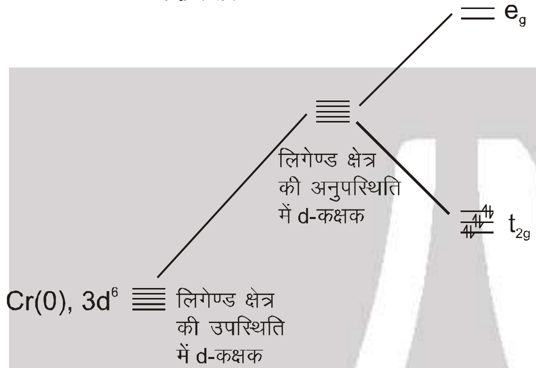
F-3. (a) H_2O की अपेक्षा कोई भी प्रबल लिगेण्ड 5000Å की अपेक्षा कम तरंगदैर्ध्य का प्रकाश अवशोषित करेगा तथा H_2O की अपेक्षा कोई भी दुर्बल लिगेण्ड 5000Å की अपेक्षा अधिक तरंगदैर्ध्य का प्रकाश अवशोषित करेगा।

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

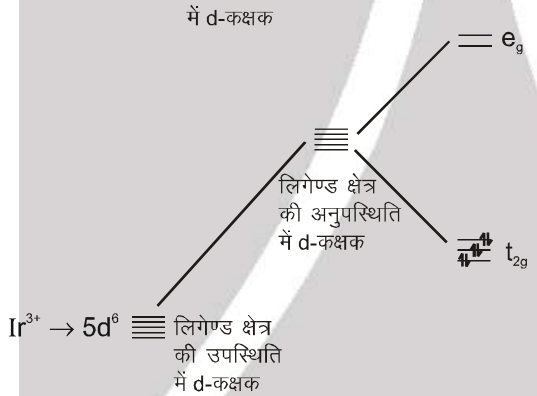
(i)



(ii)



(iii)



(iv) $Pd^{2+} \rightarrow 4d^8$ विन्यास उच्च CFSE रखता हैं। इसलिए संकुल वर्ग समतलीय तथा प्रतिचुम्बकीय हैं।

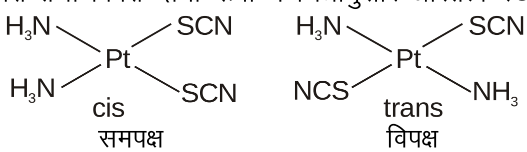
G-1. (i) SCN^- थायोसायनेट, सल्फर (–SCN) से बन्धा हुआ होता है या आइसोथायोसायनेट N (–NCS), से बन्धा हुआ होता है। यह एक उभयधर्मी लिगेण्ड है।

(ii) उपसहसंयोजी यौगिक धनात्मक तथा ऋणात्मक उपसहसंयोजी मण्डल का बना हुआ होता है। धनायन तथा ऋणायन मण्डल के बीच लिगेण्ड के अर्न्तपरिवर्तन के कारण इस प्रकार की समावयवता दिखाता है।

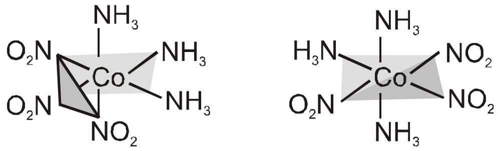
(iii) इस प्रकार की समावयवता तब प्राप्त होती है जब एक उपसहसंयोजी यौगिक में प्रति आयन स्वयं एक स्थैतिक लिगेण्ड है व एक लिगेण्ड को प्रतिस्थापित कर सकता है जो कि फिर प्रति–आयन हो जाता है

(iv) हाइड्रेट आयन भिन्न होता है जब या तो क्रिस्टल जालक में धातु आयन से एक विलायक अणु (अर्थात जल) सीधा जुडा हो या मुक्त विलायक अणुओं के रूप में उपस्थित हो।

G-3. **(a)** $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ समपक्ष तथा विपक्ष दोनों रूपों में चित्रानुसार अस्तित्व रखता है।

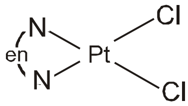


(b) $[CoCl_2Br_2]^{2-}$ (चतुष्फलक) : चतुष्फलक में सभी परिस्थितियाँ एक–दूसरे के सन्निकट है। इसलिए यह ज्यामिति समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है।

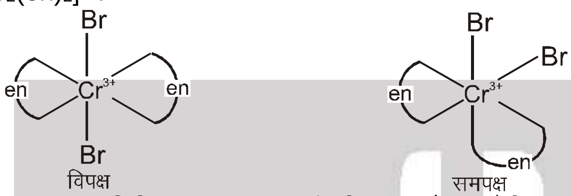
(c) 

फलकीय रेखांशिक

(d) $[Pt(en)Cl_2]$: एक ही रूप में अस्तित्व रखता है।



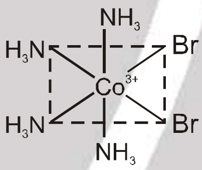
(e) $[CrBr_2(en)_2]^+$:



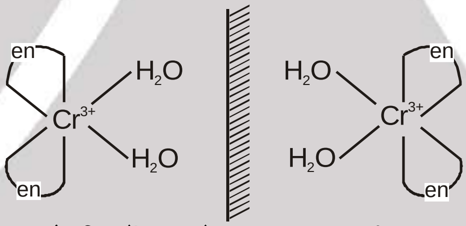
विपक्ष समपक्ष

(f) $[Rh(en)_3]^{3+}$ ज्यामिति समावयवता नहीं दिखाता है। क्योंकि सभी दाता परमाणु एक ही प्रकार के है अर्थात् नाइट्रोजन परमाणु।

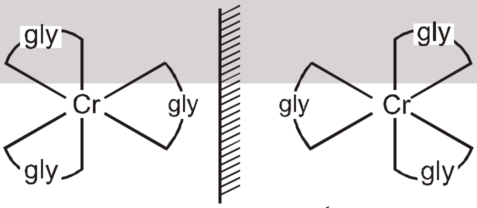
G-4. (a) समपक्ष–$[Co(NH_3)_4Br_2]^+$ प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है। क्योंकि अणु में तल सममिति तथा केन्द्र सममित होती है।



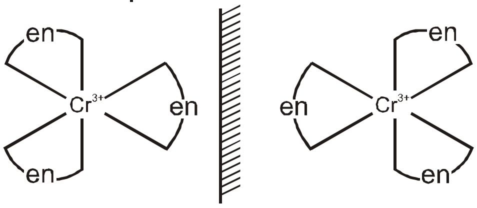
(b) समपक्ष–$[Cr(H_2O)_2(en)_2]^{3+}$ प्रकाशिक समावयवता प्रदर्शित करता है क्योंकि इसमें तल सममिति तथा केन्द्र सममिति अनुपस्थित है।

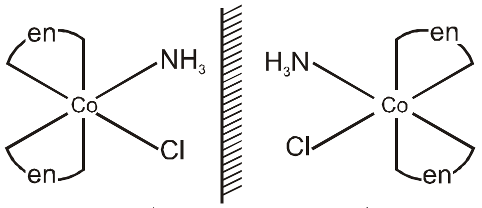


(c) ग्लाइसीन NH_2CH_2COOH है जिनमें नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन दाता परमाणु है। इसलिए लिगेण्ड को असममित लिगेण्ड कहते है अर्थात् AB प्रकार। संकुल $[Cr(gly)_3]$ निम्न दो प्रतिबिम्ब रूपी बनाते है।

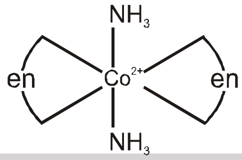


(d) $[Cr(en)_3]^{3+}$:



(e) समपक्ष–$[Co(NH_3)Cl(en)_2]^{2+}$: 

प्रतिपक्ष – $[Co(NH_3)_2(en)_2]^{2+}$, तल सममिति तथा केन्द्र सममित रखता है। इसलिए कोई प्रकाशीय समावयवता प्रदर्शित नहीं करता है।

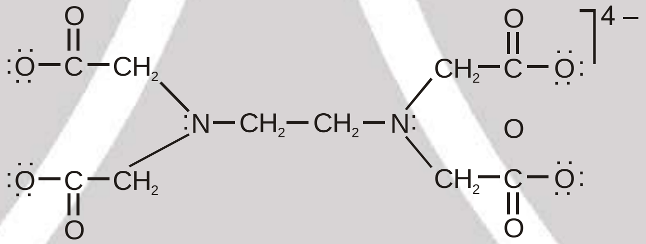


H-2. (i) जैसे–जैसे π इलेक्ट्रॉन का विस्थानीकरण बढता है धातु लिगेण्ड बंध की सामर्थ्यता बढ़ती है।
(ii) जैसे–जैसे धातु आयन के d- कक्षक के इलेक्ट्रॉनो का (समान π सममिति में) C–O के प्रतिबंधित π आण्विक कक्षक में पश्च दान (back donation) बढता है, तो C–O बंध क्रम घटता है।

भाग - II

A-1. $\ddot{N}H_2-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ यह दो नाइट्रोजन परमाणु दाता परमाणु रखते हैं। इसलिए यह द्विदन्तुक लिगेण्ड हैं।

A-2. इसमें केन्द्रीय धातु आयन चार कार्बोक्सिलेट ऑक्सीजन परमाणुओं तथा दो एमीन नाइट्रोजन से जुड़े हुए रहते हैं।



$EDTA^{4-}$, एथाइलीनडाईएमीनटेट्राएसीटेट आयन

A-3. $Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow Fe(CN)_2.4\,KCN \rightleftharpoons 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$
यह K^+ का परीक्षण देता है, परन्तु Fe^{2+} का परीक्षण नहीं देता हैं। इस प्रकार के लवण जो जल में विलेय करने पर अपनी पहचान नही खोते है, संकुल कहलाते हैं।

A-4. लिगेण्ड लुईस क्षार है जो धातु आयन को एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपसहसंयोजी बंध बनाकर दान करते हैं।

A-5. (a) $[Mo_2O_4(C_2H_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ में Mo की ऑक्सीकरण अवस्था माना x है इसलिए, $2x - 8 = -2$ या $x = +3$.

A-6. चूँकि लिगेण्ड तथा धातु परमाणु या आयन के मध्य यहाँ छः σ-बंध होते है। अतः Pt(IV) की समन्वय संख्या इस संकुल में छः हैं।

A-7. माना कॉपर की ऑक्सीकरण अवस्था $[Cu(CN)_4]^{3-}$ में x है। अतः $x + 4(-1) = -3$ या $x = 1$; (A) तथा (C) में कॉपर की ऑक्सीकरण अवस्था 2 है।

A-8. $[CoCl_2(en)_2]^+$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था x है। इसलिए $x + 2(-1) + 0 = +1$ या $x = +3$ है।
कोबाल्ट तथा लिगेण्ड के बीच छः सिग्मा बंध है। अतः इसकी समन्वय संख्या छः है। (यहाँ 'en' एक द्विदन्तुक लिगेण्ड है)

A-9. H_2O उदासीन है, क्रोमियम की ऑक्सीकरण अवस्था या आवेश +3 है तथा आक्सेलेटो ऋणायन –2 आवेश रखता है। $C_2O_4^{2-}$ के दो आयन के कारण आवेश – 4 है। संकुल पर कुल/परिणामी आवेश उपसहसंयोजी मण्डल में उपस्थित धातु आयन तथा लिगेण्ड पर उपस्थित आवेश का बीजगणितीय योग 3 + 2 × (–2) = – 1 है। इसलिए संकुल का सूत्र $[Cr(C_2O_4)(H_2O)]^-$ होगा।

B-1. (A) प्लेटिनम की समन्वय संख्या सामान्यतः छः है जब इसकी ऑक्सीकरण अवस्था (IV) हैं। इसलिए यह गलत नाम हैं।
(B) प्लेटिनम की +4 ऑक्सीकरण अवस्था तथा लिगेण्ड के प्रकार के साथ संकुल धनात्मक होना चाहिए न कि ऋणात्मक। इसलिए यह भी गलत नाम हैं।
ऋणायन ही नहीं परन्तु IUPAC नाम भी ऋणायन के रूप में दिया गया है।
(C) समन्वय संख्या 6 के लिए Pt की ऑक्सीकरण अवस्था +IV है। संकुल का सम्भवतया सूत्र $[Pt(NH_3)_2(en)(SCN)_2]^{2+}$ हैं। इसलिए इसका सही IUPAC नाम डाइएम्मीनएथाइलीनडाइएमीनडाइथायोसायनेटो -S-प्लेटिनम(IV) है।
(D) दो NH_3, दो en तथा दो SCN^- लिगेण्ड के साथ Pt की समन्वय संख्या 8 है। जो प्रश्न के अनुसार गलत है।

B-2. यौगिक $[Cr^{VI}F_4^{-4}O^{-2}]$ (CN = 5) एक उदासीन अणु है इसलिये ये पोटेशियम धनायन नहीं होना चाहिये।

B-3. (i) केन्द्रीय परमाणु, Co को सबसे पहले रखते हैं।
(ii) लिगेण्ड को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में रखा जाता हैं।
(iii) सम्पूर्ण उपसहसंयोजी मण्डल के लिए, सूत्र जो आवेशित है या नहीं, इसे वर्गाकार कोष्ठक में रखा जाता हैं।

B-4. धनायन का नाम ऋणायन से पहले लिखते है। उपसहसंयोजक संकुल में लिगेण्ड का नाम धातु आयन में अंग्रेजी वर्णक्रम के अनुसार लिखते है, तब इसकी ऑक्सीकरण अवस्था रोमन संख्या में लिखते है।
$[Co(NH_3)_4Cl(ONO)]^+Cl^-$ में कोबॉल्ट +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा संकुल धनात्मक है। ONO लिगेण्ड O परमाणु के द्वारा धातु आयन से जुडा रहता हैं। इसलिए –O– का उपयोग करने पर धातु आयन के नाम के पहले नाइट्राइटो नाम लिखा जाता हैं। इसलिए विकल्प (D) का IUPAC नाम सही हैं।

B-5. धातु, Co को पहले लिखा जाता है इसके बाद लिगेण्ड एम्मीन > एक्वा > क्लोरीडो को वर्णक्रम में लिखा जायेगा। उदाहरण $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$.

C-1. x = केन्द्रीय धातु आयन को दिये गये एकाकी इलेक्ट्रॉनों के युग्मों की संख्या है।

अतः $26 + 2x = 36$ या $x = \frac{10}{2} = 5$

C-2. $K_2[PtCl_6]$; प्लेटिनम + 4 ऑक्सीकरण अवस्था में है Pt का परमाणु क्रमांक = 78
इसलिए EAN Pt(IV) = 78 – 4 + 12 = 86

C-3. $Co(NO_2)_3 + 3KNO_2 \longrightarrow K_3[Co(NO_2)_6] \xrightleftharpoons{aq.} 3K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}$ (कुल छः विद्युतीय आवेश)
3 : 1 वैद्युतअपघट्य

C-4. चालकता α विलयन में आयनों की संख्या
(A) $K_4[Fe(CN)_6] \xrightleftharpoons{aq.} 4K^+ (aq) + [Fe(CN)_6]^{4-} (aq)$
4 : 1 वैद्युतअपघट्य
ये आयनों की अधिकतम संख्या अर्थात् 5 रखता है।
(B) $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Co(NH_3)_6]^{3+} (aq) + 3Cl^- (aq)$
1 : 3 वैद्युतअपघट्य
(C) $[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \xrightleftharpoons{aq.} [Cu(NH_3)_4]^{2+} (aq) + 2Cl^- (aq)$
1 : 2 वैद्युतअपघट्य
(D) $[Ni(CO)_4] \xrightleftharpoons{aq.} [Ni(CO)_4] (aq)$ (उदासीन).

C-5. मोलर चालकता न केवल जलीय विलयन में आयनों की संख्या पर निर्भर करता है लेकिन आयनों पर उपस्थित विद्युतीय आवेश पर भी निर्भर करती हैं।

(A) $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Co(NH_3)_6]^{3+} (aq) + 3Cl^- (aq)$. यह 4 आयन तथा छः वैद्युतीय आवेश रखता हैं।

(B) $[Co(NH_3)_3Cl_3] \xrightleftharpoons{aq.} [Co(NH_3)_3Cl_3] (aq)$ (उदासीन)

(C) $[Co(NH_3)_4 Cl_2] Cl \xrightleftharpoons{aq.} [Co(NH_3)_4 Cl_2]^+ (aq) + Cl^- (aq)$. यह 2 आयन तथा दो वैद्युतीय आवेश रखता हैं।

(D) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \xrightleftharpoons{aq.} [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} (aq) + 2Cl^- (aq)$. यह 3 आयन तथा चार वैद्युतीय आवेश रखता हैं।

C-6. उपसहसंयोजक मण्डल के बाहर उपस्थित मुक्त आयन (counter ion) परीक्षण दे सकता है। यहाँ Cl^- आयनन गोले में मुक्त आयन के रूप में उपस्थित है। इसलिये ये परीक्षण देता है।

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl \downarrow$ (श्वेत).

C-7. सान्द्र H_2SO_4 निर्जलीकारक हैं। संकुल जिसमें H_2O अणु उपसहसंयोजी मण्डल में होते हैं। उन्हें यह निर्जलीकृत नहीं करेगा।

C-8. $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl \xrightleftharpoons{aq.} [Pt(NH_3)_3Cl_3]^+ (aq) + Cl^- (aq)$

चार Cl^- में से केवल एक Cl^- (अर्थात् 25%) आयनन मण्डल में उपस्थित है यह अवक्षेप देगा।

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl \downarrow$ (श्वेत).

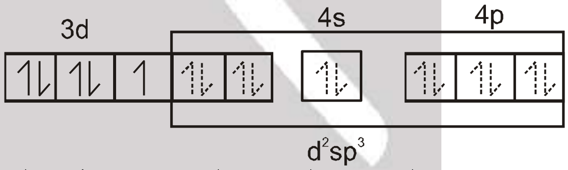
C-9. $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \xrightleftharpoons{aq.} [Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} + 3Cl^-$

D-4. (A) निम्न दो कारणों से ऐसा हो सकता हैं।

(i) यहाँ छः की जगह केवल चार लिगेण्ड हैं। इसलिए लिगेण्ड क्षेत्र आकार का केवल दो तिहाई है। इसलिए लिगेण्ड क्षेत्र विपाटन भी आकार का दो तिहाई हैं। (ii) कक्षक की दिशा लिगेण्ड की दिशा के साथ सम्पाती नहीं होती है। यह क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन को लगभग दो तिहाई से कम करता हैं। इसलिए $\Delta_t = \frac{2}{3} \times \frac{2}{3} = \frac{4}{9} \Delta_o$.

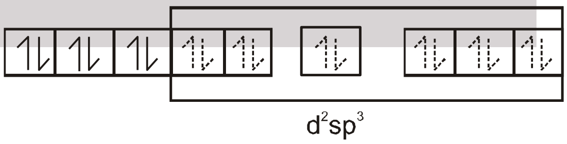
D-5. (A) $[FeCl(CN)_4(O_2)]^{4-}$; O_2, O_2^{2-} है; CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है, इसलिए इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता हैं।

$Fe^{3+} \rightarrow 3d^5$;



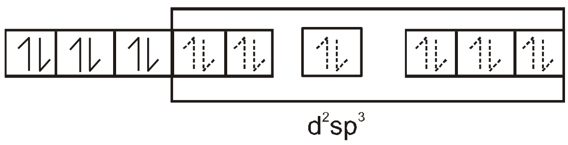
(B) $K_4[Fe(CN)_6]$; CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है, इसलिए इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता हैं।

$Fe^{2+} \rightarrow 3d^6$:



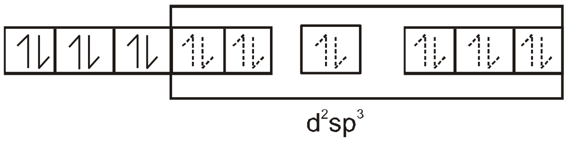
(C) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$; NH_3 प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है तथा $3d^6$ विन्यास उच्च CFSE रखता है। जिसके कारण इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता हैं।

$Co^{3+} \rightarrow 3d^6$:



(D) $[Fe(CN)_5(O_2)]^{5-}$; O_2, O_2^{2-} है ; CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है, इसलिए इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता हैं।

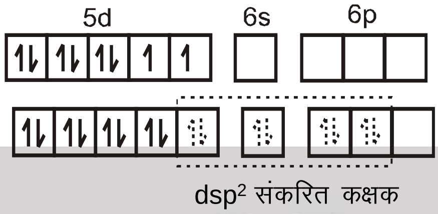
$Fe^{2+} \rightarrow 3d^6$:



E-3. $5d^8$ विन्यास उच्च CFSE रखता है तथा संकुल वर्ग समतलीय तथा प्रतिचुम्बकीय हैं।

Pt^{2+}, $[Xe]4f^{14}5d^8$

$[Pt(NH_3)_4]^{2-}$



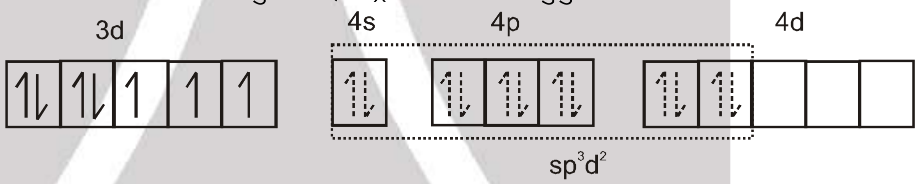
E-4. (I) Au+3 ऑक्सीकरण अवस्था में $5d^8$ विन्यास रखता है, जिसकी क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (CFSE) उच्च होती है। इस प्रकार संकुल dsp^2 संकरित तथा प्रतिचुम्बकीय है।

(II) Cu, $3d^{10}$ विन्यास के साथ +1 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा dsp^2 संकरण के लिये कोई (n –1)d-कक्षक उपलब्ध नहीं है। इसलिये ns तथा np-कक्षक sp^3 संकरण में भाग लेंगे तथा संकुल प्रतिचुम्बकीय होगा।

(III) Co, +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा $3d^6$ विन्यास के साथ उच्च क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा (CFSE) रखता है। इसलिये संकुल प्रतिचुम्बकीय होगा तथा संकरण d^2sp^3 होगा।

(IV) Fe, +1 ऑक्सीकरण अवस्था रखता है तथा 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ अनुचुम्बकीय होगा।

$[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$;

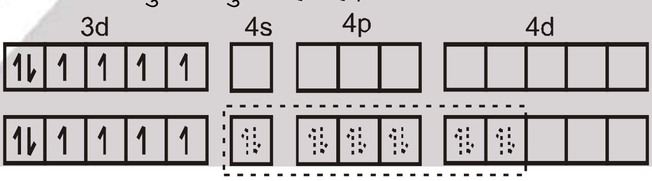


E-6. निम्न चक्रण अष्टफलकीय संकुल जिसमें इलेक्ट्रॉन विन्यास d^6 होता है, सारे इलेक्ट्रॉन युग्मित होते है क्योंकि CFSE का मान उच्च होता है।

E-7. संकुल $[FeF_6]^{4-}$ अनुचुम्बकीय है तथा बाह्यतम कक्षक (4d) का उपयोग sp^3d^2 संकरण में करता है। इसलिए इसे बाह्यतम कक्षक या उच्च चक्रण या चक्रण मुक्त संकुल कहते है। अतः

Fe^{2+}, $[Ar]3d^6$

$[FeF_6]^{4-}$



sp^3d^2 संकरित कक्षक
छः F^- आयनों से इलेक्ट्रॉनों के छः युग्म

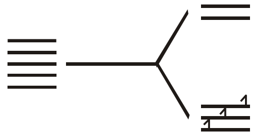
E-8. (C) Mn^{2+}, $3d^5$ विन्यास 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है।

(D) में Fe^{2+} $(3d^6)$ के साथ कोई भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं रखता है। क्योंकि प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड (CN^-) के कारण सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं।

(A) तथा (B) में $Cu^{2+}(3d^9)$ के साथ एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता हैं।

E-9. Fe^{3+}, $3d^5$ विन्यास 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है, क्योंकि F^- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है।

E-10. (A), (B) तथा (C) सभी की ज्यामिती चतुष्फलकीय है जबकि (C) की ज्यामिती वर्ग समतलीय है।

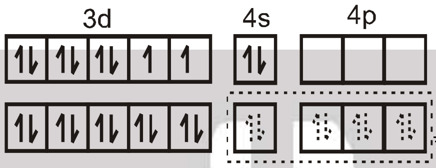
E-11. (A) Mo^{3+}, $4d^3$ 

$4d^3$ अभिविन्यास प्रबल क्षेत्र तथा दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड के साथ तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है।
(B) $3d^6$ अभिविन्यास उच्च CFSE रखता है, अतः यह आन्तरिक कक्षक संकुल (d^2sp^3) है तथा सभी छः इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं।

E-12. संकुल $[Ni(CO)_4]$ में निकल शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है। CO प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है तथा इस कारण से इलेक्ट्रॉनों के युग्मन को बाध्य करता हैं। नीचे दिये गये चित्रानुसार संकरण व्यवस्था बतायी गयी हैं।

$Ni^0([Ar]\ 3d^8\ 4s^2)$

$[Ni(CO)_4]$



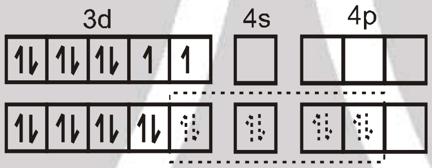
चार CO से चार इलेक्ट्रॉन युग्म बनते हैं।

sp^3 संकरित कक्षक

यह चतुष्फलक है तथा सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित है इसलिए प्रतिचुम्बकीय हैं।
$[Ni(CN)_4]^{2-}$ प्रतिचुम्बकीय तथा वर्ग समतलीय संकुल है। निकल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा आयन $3d^8$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखता है। नीचे दिये गये चित्रानुसार संकरण व्यवस्था दिखाई गई हैं।

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

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

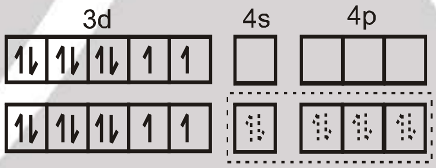


dsp^2 संकरित कक्षक

$[NiCl_4]^{2-}$, अनुचुम्बकीय तथा चतुष्फलकीय संकुल है। निकल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। चित्रानुसार संकरण व्यवस्था दिखाई गई हैं।

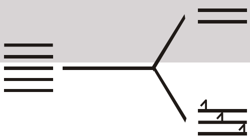
Ni^{2+}, $[Ar]3d^8$

$[NiCl_4]^{2-}$

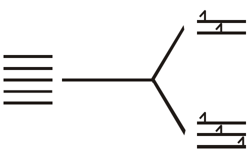


sp^3 संकरित कक्षक

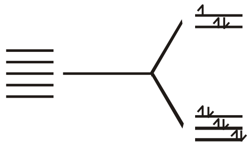
F-1. **(B)** Ag^+ का विन्यास $4d^{10}$ है और 4d-कक्षक में सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित है।

F-2. (A) Cr^{3+}, $3d^3$ 

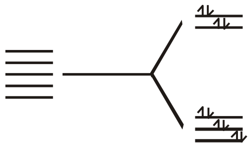
n = 3.

(B) Fe^{2+}, $3d^5$ 

n = 5.
यह अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की अधिकतम संख्या रखता हैं।

(C) Cu^{2+}, $3d^9$ 

n = 0.

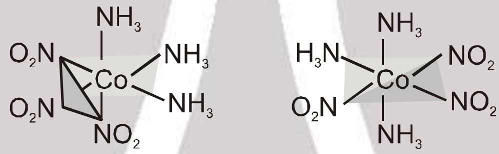
(D) Zn^{2+}, $3d^{10}$ 

n = 0.

G-1. (C) उपसहसंयोजी यौगिक धनात्मक तथा ऋणात्मक उपसहसंयोजी मण्डल का बना हुआ होता है। धनायन तथा ऋणायन मण्डल के बीच लिगेण्ड के अन्तपरिवर्तन के कारण इस प्रकार की समावयवता दिखाता है।

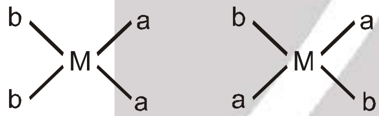
G-2. NO_2^- आयन एक उभयदन्तुक लिगेण्ड है। यह धातु आयन से O की तरफ से, साथ ही N की तरफ से भी जुड़ सकता है। इसलिये ये लिगेण्ड समावयवता दर्शाता है।

G-3. $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$ निम्न समावयवी रूप में अस्तित्व रखते हैं।



fac–   mer–

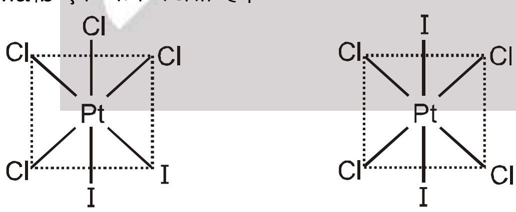
G-4. ज्यामिती समावयवता लिगेण्ड की भिन्न–भिन्न ज्यामितिय व्यवस्थाओं के कारण हेटेरोलेप्टिक (heteroleptic) प्रकार के संकुलों में पायी जाती हैं। ज्यामिती समावयवता सामान्यतः समन्वय संख्या चार (केवल वर्ग समतलीय ज्यामिती) तथा समन्वय संख्या छः (अष्टफलकीय ज्यामिती) के उपसंहसयोजी यौगिकों में पायी जाती है।

G-5. 

Cis   Trans

G-6. (A) रेखीय ज्यामिती रखता है।

(B) Ma_4b एक रूप रखता है।

(C) 

समपक्ष –   विपक्ष –

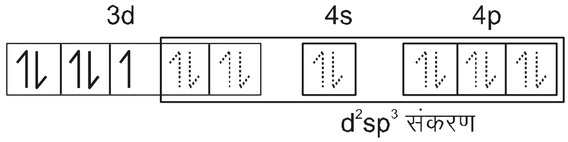
(D) Ma_3b व Ma_4, प्रत्येक एक रूप रखते हैं।

H-1. कार्बधात्विक यौगिक में धातु सीधे कार्बन परमाणु से जुडी होती है। C_2H_5ONa में Na सीधे ऑक्सीजन परमाणु से जुड़ा है।

H-2. फेरोसीन Fe $(\eta^5 - C_5H_5)_2$ बिस (साइक्लो पेन्टाडाईईनाइल) आयरन (II) है।

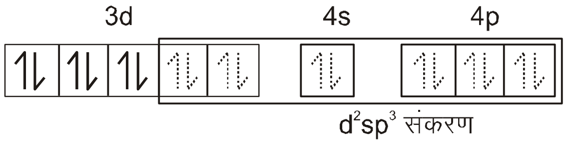
भाग - III

1. (A) $\overset{III}{Fe}[(en)_3]^{3+}$ -



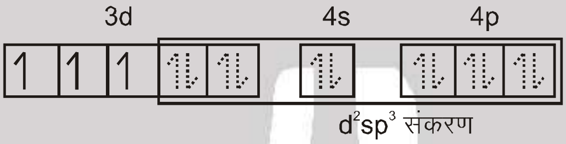
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 1; अतः अनुचुम्बकीय

(B) $\overset{III}{Co}[(ox)_3]^{3-}$ -



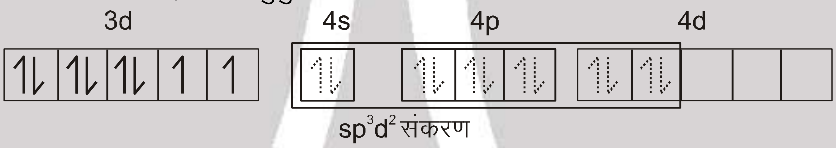
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 0; अतः प्रतिचुम्बकीय

(C) $\overset{III}{Cr}[(CN)_6]^{3-}$ -

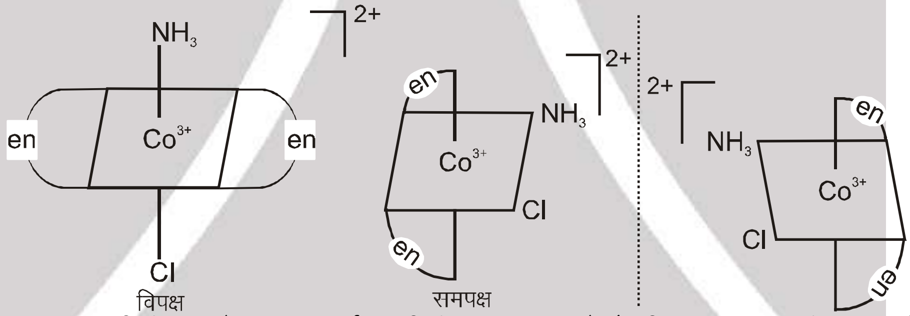


अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 3 ; अतः अनुचुम्बकीय

(D) $\overset{II}{Ni}[Cl_6]^{4-}$ -



2. (A) $[\overset{III}{Co}(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}SO_4^{2-}$ तथा $[\overset{III}{Co}(en)_2(NH_3)SO_4]^{+}Cl^{-}$ आयनन समावयवी



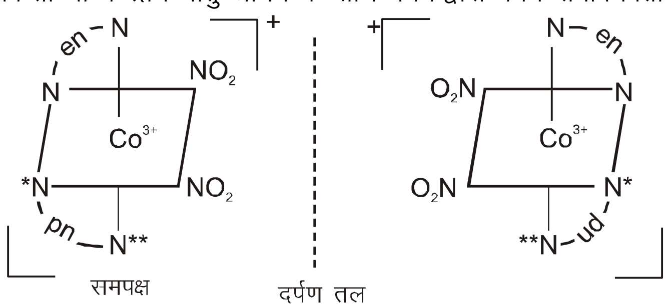
टिप्पणी : विपक्ष–रूप सममिती का केन्द्र तथा कई सममिती का तल रखते हैं, किन्तु समपक्ष नहीं रखता है।

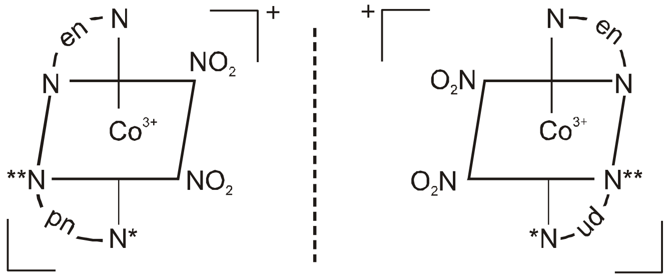
(B) कुल 12-समावयवी रूप रखते हैं, जिसमे बंधन (NO_2- उभयदन्तुक लिगेण्ड), आयनन (NO_2^- तथा NO_3^- विनिमय) ज्यामितीय समावयवी (समपक्ष तथा विपक्ष)।

यौगिक प्रकाशिक असक्रिय होता है, क्योंकि समपक्ष तथा विपक्ष कम से कम एक सममिती तल रखते हैं।

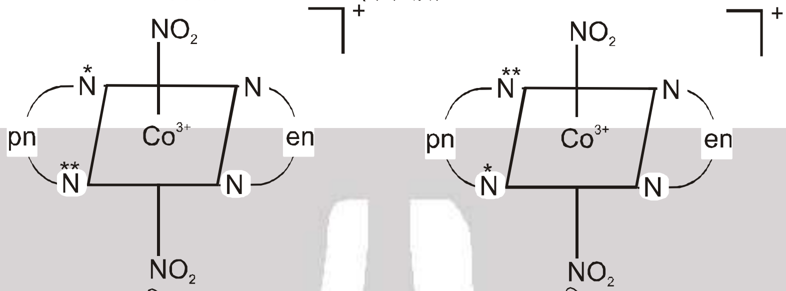
(C) NO_2^- तथा Cl^- का विनिमय से आयनन समावयवता की उत्पति होती है।

O– और N– में से किसी भी केन्द्रीय धातु आयन के साथ बंधन द्वारा बंधन समावयवता की उत्पति होती है।





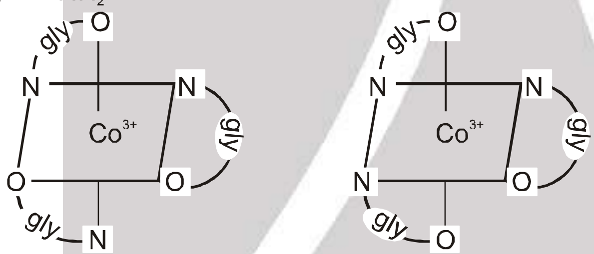
समपक्ष दर्पण तल



विपक्ष विपक्ष

इस प्रकार दो विपक्ष और दो समपक्ष समावयवी रूप में रहते हैं और प्रत्येक समपक्ष समावयवी प्रकाशिक समावयवता दर्शाते हैं।

$\overset{1}{C}H_2 - \overset{2}{C}H - \overset{3}{C}H_3$ (1, 2-डाइएमिनोप्रोपेन(pn))
H_2N (on C-1), NH_2 (on C-2)

(D) 

समपक्ष विपक्ष

समपक्ष तथा विपक्ष दोनों सममिती अवयव के अनुपस्थिति में एक युग्म प्रकाशीय समावयवी रखते हैं।

EXERCISE # 2

भाग - II

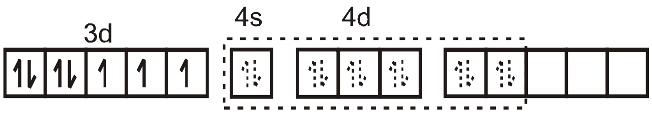
1. (A) यदि $[Os(Cl)_5N]^{2-}$, संकुल ऋणायन है, इसलिए तत्व का नाम ओस्मेट (VI) होता है।
(C) यदि $[Os(Cl)_5N_3]^0$, संकुल उदासीन है, इसलिए तत्व का नाम ओस्मियम (VI) होना चाहिए।
इसलिए (B) विकल्प सही है, IUPAC के नियम अनुसार।

2. $[\overset{-2}{Fe}(\overset{0}{CO})_2(\overset{+}{NO})_2]$ में आयरन की ऑक्सीकरण अवस्था $= x + 2(0) + 2 = 0; x = -2$
इसलिए $EAN = 28 + 8 = 36$
$CO_2(CO)_8$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था $= 2x + 8 (-0) = \text{or } x = 0$
इसलिए $EAN = 27 + 1 + 8 = 36$.

5. $K_4[Zn^{II}(CN)_4(O_2)_2]^{4-} \xrightarrow{\text{ऑक्सीकृत}} K_2[Zn^{II}(CN)_4(O_2)_2]^{2-}$.
O_2^- (प्रतिबंधित आण्विक कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन) $\xrightarrow{\text{ऑक्सीकृत}}$ O_2 (प्रतिबंधित आण्विक कक्षक में दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन)
इसलिए अनुचुम्बकीय आघूर्ण बढ़ेगा।

6. (i) यह चतुष्फलकीय (sp^3) है क्योंकि यहाँ dsp^2 संकरण के लिये कोई रिक्त $(n – 1)d$ कक्षक नहीं है।
(ii) Ag, +3 ऑक्सीकरण अवस्था तथा $4d^8$ विन्यास के साथ वर्ग समतलीय है।
(iii) यह चतुष्फलकीय (sp^3) है क्योंकि यहाँ dsp^2 संकरण के लिये कोई रिक्त $(n – 1)d$ कक्षक नहीं है।
(iv) Pt, +2 ऑक्सीकरण अवस्था तथा $5d^8$ विन्यास के साथ वर्ग समतलीय है।
(v) Rh, +1 ऑक्सीकरण अवस्था तथा $4d^8$ विन्यास के साथ वर्ग समतलीय है।
जब इन संकुलों को चुम्बकीय तुला में रखते है तो उनके भारों में कमी होती है। जो यह दर्शाती है कि संकुल प्रतिचुम्बकीय है।

7. $[Fe(I)(H_2O)_5NO^+]$



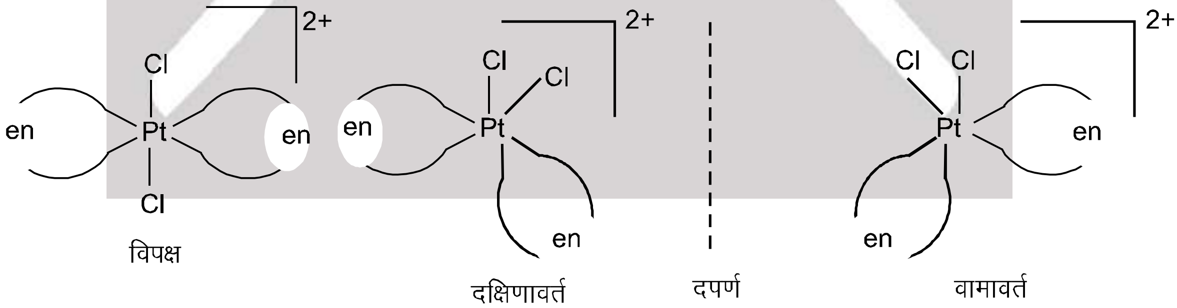
तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन
छः – sp^3d^2 संकरित कक्षक
इसलिए $\mu = 3.87$.

8. (A) $TiCl_4$, $[Ar]^{18}3d^04s^0$; यहाँ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है तथा इलेक्ट्रॉन का d-d संक्रमण नहीं होता है। इसलिए यौगिक रंगहीन है।
(B) $[Cr(NH_3)_6)]Cl_3$, $[Ar]^{18}3d^3$; यहाँ तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है तथा इलेक्ट्रॉन का d-d संक्रमण होता है। इसलिए यौगिक रंगीन है।
(C) $K_3[VF_6]$, $[Ar]^{18}3d^1$; यहाँ एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है तथा इलेक्ट्रॉन का d-d संक्रमण होता है। इसलिए यौगिक रंगीन है।
(D) $[Cu(NCCH_3)_4][BF_4][Ar]^{18}3d^{10}$; यहाँ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है तथा इलेक्ट्रॉन का d-d संक्रमण नहीं होता है। इसलिए यौगिक रंगहीन है।

9. (D) Ti^{4+}, $[Ar]^{18}\ 3d^0\ 4s^0$; यहाँ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है, इसलिए d-d संक्रमण नहीं होता है।
Cu^+ , $[Ar]^{18}\ 3d^{10}\ 4s^0$; सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं, इसलिए d-d संक्रमण के लिए कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है,
अतः दोनो संकुल रंगहीन हैं।

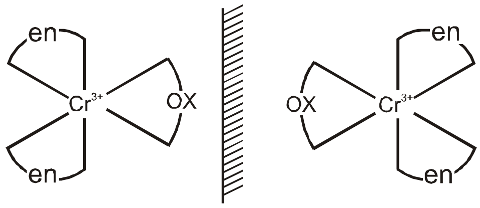
10. Ma_2b_4 के दो ज्यामितीय समावयवी एक समपक्ष व एक विपक्ष है। इसी प्रकार Ma_2b_2 के भी एक समपक्ष व एक विपक्ष समावयवी है।

11.



चूँकि विपक्ष समावयवी में सममित तत्व होता है इसलिए यह प्रकाशिक समावयवता नहीं दर्शाता है।
(A), (C) तथा (D) कथन सही हैं।

12. (A) $[Co(en)_2Cl_2]^+$ ज्यामिति समावयवता दर्शायेगा और इसका केवल समपक्ष (cis) रूप ही प्रकाशिक समावयवता दर्शायेगा।
(B) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ केवल एक रूप में रहता है।
(C) यह प्रकाशिक समावयवता नहीं दर्शाता है क्योंकि इसमें सममिती का तल तथा सममिति का केन्द्र होता है।
(D) $[Cr(OX)_3]^{3–}$ यह प्रकाशिक समावयवता दर्शाता है। लेकिन ज्यामिती समावयवता नहीं दर्शाता है क्योंकि लिगेंड समान प्रकार के हैं।



13. केन्द्रीय धातु आयन पर + ve (धनावेश) की मात्रा में जितनी वृद्धि होती है, C–O बन्ध को दुर्बल करने के लिए धातु, उतनी ही कम तीव्रता से इलेक्ट्रॉन घनत्व को CO के π^* कक्षकों में दान करती है।
इस प्रकार C–O बन्ध सामर्थ्य का क्रम है : $[Mn(CO)_6]^+ > [Cr(CO)_6] > [V(CO)_6]^- > [Ti(CO)_6]^{2-}$.

भाग - II

1. डाइएथाइलीनट्राइएमीन को छोड़कर सभी द्विदन्तुक लिगेण्ड है, यह त्रिदन्तुक लिगेण्ड है।

2. $Na_2[Cr(edta)]$ - $2Na^+$
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ - $3Na^+$

4. (40 + 20) ml = 60 ml

5. सत्य कथन : (i), (iii), (iv), (vii).

6. विकल्प (a), (c) तथा (d) सही हैं।

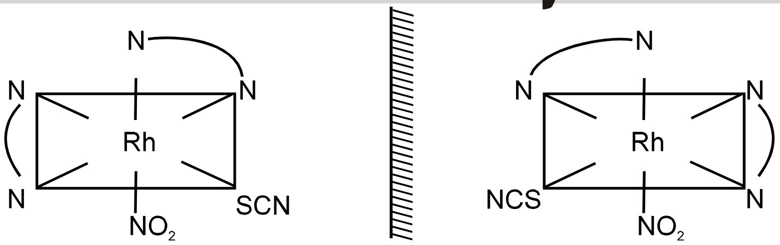
7. अनुचुम्बकीय × आन्तरिक कक्षक संकुल हैं : $[Cr(NH_3)_6Cl_3$, $[V(H_2O)_6]SO_4$

9. $CoCl_2Br_2$ के लिए $\rightarrow$ G.I. की संख्या = 0
$[Rh(en)_3]^{3+}$ के लिए $\rightarrow$ G.I. की संख्या = 0
$[Cr(en)_2Br_2]^+$ के लिए $\rightarrow$ G.I. की संख्या = 2
$[Pt (en) Cl_2]$ के लिए $\rightarrow$ G.I. की संख्या = 0
$[Co(NH_3)_3 (NO_2)_3]$ के लिए $\rightarrow$ G.I. की संख्या = 2
अतः ज्यामितिय समावयवीयों का योग = 4.

11. यह लिन्केज, ज्यामिति तथा प्रकाशीय समावयवता प्रदर्शित करते है।

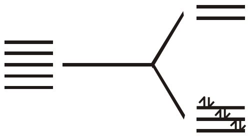
(1) समपक्ष-NO_2 / SCN	(5) विपक्ष -NO_2 / SCN	(9)
(2) समपक्ष-ONO / SCN	(6) विपक्ष-ONO / SCN	(10)
(3) समपक्ष-NO_2 / NCS	(7) विपक्ष-NO_2 / NCS	(11)
(4) समपक्ष-ONO / NCS	(8) विपक्ष-ONO / NCS	(12)

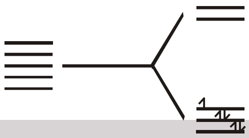
(9), (10), (11), (12) } (1), (2), (3), (4) के दर्पण प्रतिबिम्ब



भाग - III

2. द्विलकीकरण के फलस्वरूप प्रत्येक Co धातु का EAN 36 (Kr विन्यास) हो जाता है; EAN = 27 + 1 + 8 = 36.

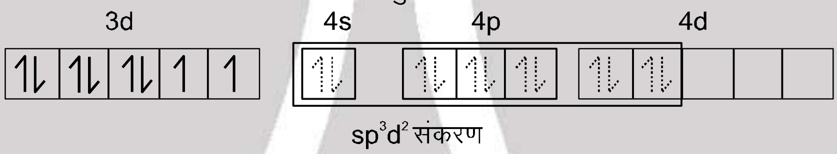
3. (A) $K_4[Fe(CN)_6]$; $3d^6$,  CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है तथा यह इलेक्ट्रॉनो के युग्मन को बाध्य करता है।

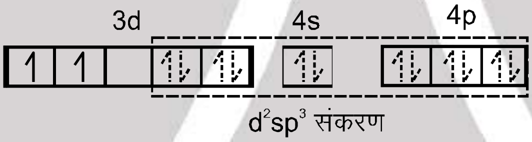
$K_3[Fe(CN)_6]$; $3d^5$,  CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड है तथा यह इलेक्ट्रॉनो के युग्मन को बाध्य करता है।

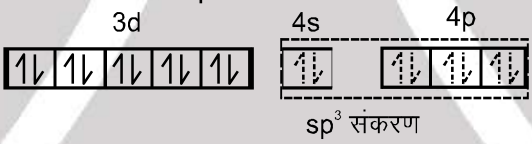
(B) SO_4^{2-} (aq) + Ba^{2+} (aq) $\longrightarrow$ $BaSO_4\downarrow$ (श्वेत); Br^- (aq) + Ba^{2+} (aq) $\longrightarrow$ कोई दृश्य परिवर्तन नहीं।

(C) Cl^- (aq) + Ag^+ (aq) $\longrightarrow$ $AgCl\downarrow$ (श्वेत); Br^- (aq) + Ag^+ (aq) $\longrightarrow$ $AgBr\downarrow$ (हल्का पीला)

5. (A) $[Ni(CO)_4]$ प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड की उपस्थिति मे प्रतिचुम्बकीय

(B) $[Ni(en)_3]^{2+}$ 

(C) $[V(NH_3)_6]^{3+}$ 

(D) $[Mn^{3-}(NO^+)_3(CO)]$ 

6. CFT के संदर्भ में सभी कथन सत्य है।

7. $Ni(dmg)_2$ संकुल, वर्ग समतलीय तथा प्रतिचुम्बकीय है।

(B) $[MnO_4]^-$ में Mn की ऑक्सीकरण अवस्था +7 तथा इलेक्ट्रॉन विन्यास $[Ar]^{18}3d^0$ हैं। संकुल आयन चतुष्फलकीय तथा प्रतिचुम्बकीय है।

(D) Pt(II) का अभिविन्यास $5d^8$ है। अतः संकुल वर्ग समतलीय होता है तथा इस प्रकार यह प्रतिचुम्बकीय है। अतः $\mu = 0$

8. Δ_0 निर्भर करता है (A) लिगेण्डों के सामर्थ्य पर; $CN^- > NH_3^-$ (B) धातु की ऑक्सीकरण अवस्था पर; $Co^{3+} > Co^{2+}$ तथा बढ़े हुए प्रभावी नाभिकीय आवेश के कारण Δ_0 भी वर्ग में नीचे जाने पर बढ़ता है।

9. (A) $[CoCl_2(OH_2)_2(NH_3)_2]Br$ तथा $[CoClBr(OH_2)_2(NH_3)_2]Cl$ आयनन समावयवी हैं।

(B) कोई उभयदन्तुक लिगेंड नहीं है, इसलिये कोई लिकेंज समावयवता नहीं दर्शायेगा।

(C) यह $Ma_2b_2c_2$ प्रकार का है।

$Ma_2b_2c_2$	–	5	(aa)(bb)(cc)	(प्रकाशिक अक्रिय)
			(aa)(bc)(bc)	(प्रकाशिक अक्रिय)
			(bb)(ac)(ac)	(प्रकाशिक अक्रिय)
			(cc)(ab)(ab)	(प्रकाशिक अक्रिय)
			(ab)(ac)(bc)	(प्रकाशिक सक्रिय)

10. (A) I और II ज्यामितीय समावयवी हैं, समपक्ष तथा विपक्ष के रूप मे।
(B) II तथा III दर्पण प्रतिबिम्ब है; ये प्रकाशिक समावयवी नहीं है।
(C) I तथा III एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं हैं।
(D) दोनो समान संरचनाये है, अर्थात् विपक्ष (trans) समावयवी।

12. $Co_2(CO)_8$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण अवस्था = 2x + 8 (–0) = या x = 0
इसलिए EAN = 27 + 1 + 8 = 36.
चूँकि यह Kr का परमाणु क्रमांक होगा तथा EAN नियम के अनुसार संकुल का EAN, जो उत्कृष्ट गैस के बराबर होता है, अधिक स्थायी होता है।

भाग - IV

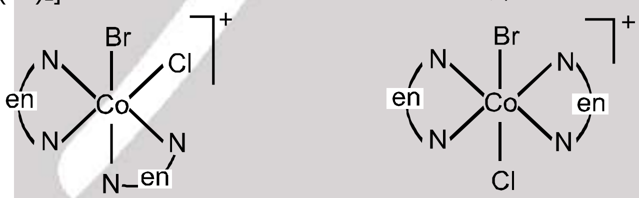
1. (D) आयनन गोलक में उपस्थित जल, सान्द्र H_2SO_4 (निर्जलीकारक) (dehydrating agent) के द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है। यदि Cl^- प्रति (counter) आयन के रूप में उपस्थित रहता है, तब $AgNO_3$ से प्रक्रिया कर AgCl का श्वेत अवक्षेप देता है।

2. F^- लिगेंड के साथ धातु आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^{2,1,1}\ e_g^{1,1}$ होगा।
अतः, $\mu = \sqrt{4\ (4+2)} \approx 4.9$ BM ; यहाँ n = अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या।

3. NO_2^- लिगेण्ड के साथ, Co^{3+} के लिये क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^{2,2,2}$ होगा, अर्थात् कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है।

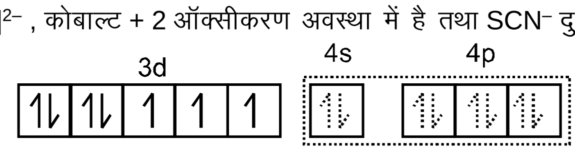
4. संकुल में मुक्त/प्रति आयन (counter ion) के रूप में एक Cl^- आयन रहता है।
संकुल का एक मोल = Cl^- का एक मोल
चूँकि Cl^- के दो मोल $PbCl_2$ का 1 मोल देता है।
$\therefore$ Cl^- का एक मोल $PbCl_2$ का 1/2 मोल देगा।

5. $[CoBrCl(en)_2]^+$ के केवल दो ज्यामिती समावयवी सम्भव हैं।



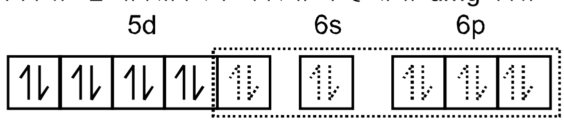
6. (X) = $[Co(SCN)_4]^{2-}$; (Y) = $[Co(dmg)_2]$.

7. X = $[Co(SCN)_4]^{2-}$, कोबाल्ट + 2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा SCN^- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है। अतः,

$[Co(SCN)_4]^{2-}$:  (चतुष्फलकीय)

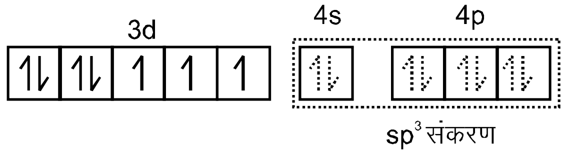
sp^3 संकरण

Y =$[Ni(dmg)_2]$: निकल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा dmg कीलेट (वलयकारक) लिगेण्ड है। अतः,

$[Ni(dmg)_2]$:  (वर्ग समतलीय)

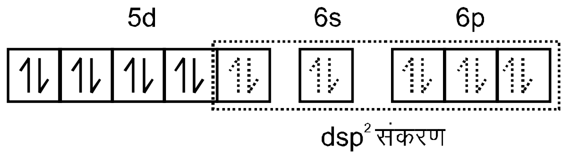
dsp^2 संकरण

8. X = $[Co(SCN)_4]^{2-}$, कोबाल्ट + 2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा SCN^- दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड है। अतः,

$[Co(SCN)_4]^{2-}$: 

(चतुष्फलकीय)

Y = $[Ni(dmg)_2]$: निकल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा dmg वलयकारक लिगेण्ड है। अतः,

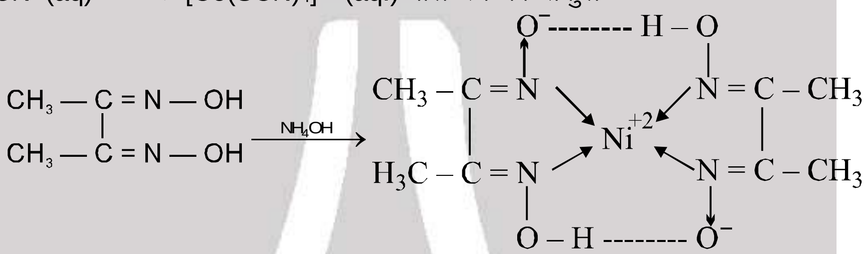
$[Ni(dmg)_2]$: 

(वर्ग समतलीय)

$[Ni(dmg)_2]$ अन्तः आण्विक H-बंधन प्रदर्शित करता है जैसा कि नीचे प्रदर्शित किया गया है।

निहित अभिक्रियायें है :

Co^{2+} (aq) + $4SCN^-$ (aq) $\longrightarrow$ $[Co(SCN)_4]^{2-}$ (aq.) नीले रंग का संकुल

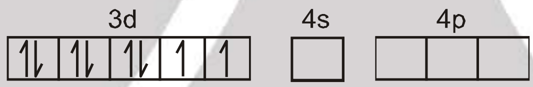
Ni^{2+} (aq) + 2 

लाल अवक्षेप

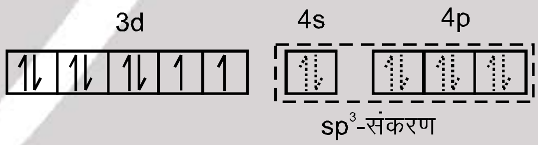
EXERCISE # 3

भाग - I

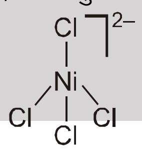
2. $[NiCl_4]^{2-}$ में, Ni, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। अतः

Ni^{2+} 

Cl^- एक दुर्बल क्षेत्रीय लिगेन्ड है। अतः

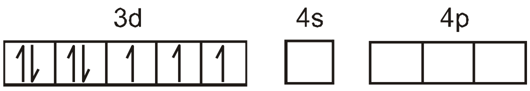
$[Ni(Cl)_4]^{2-}$ 

इस प्रकार ज्यामितीय चतुष्फलकीय है तथा संकुल, दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के साथ अनुचुम्बकीय है।

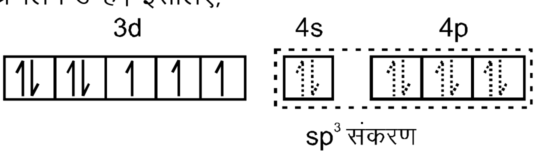


$[PdCl_4]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ तथा $[Pd(CN)_4]^{2-}$ वर्ग समतलीय हैं।

3. संकुल Hg $[Co(SCN)_4]^{2-}$ में कोबाल्ट +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। अतः,

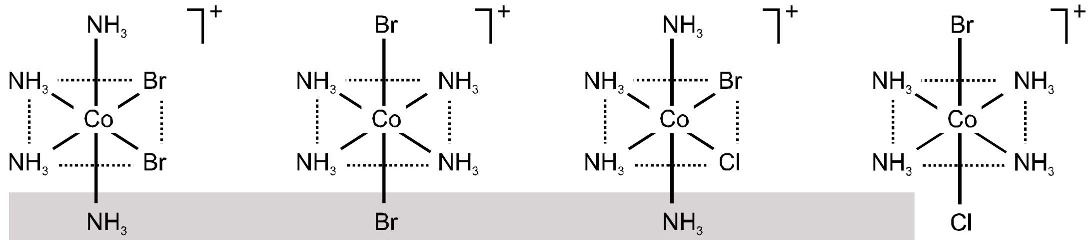
Co^{2+} 

SCN^- दुर्बल क्षेत्र लिगेन्ड है। इसलिए,

$[Co(SCN)_4]^{2-}$ 

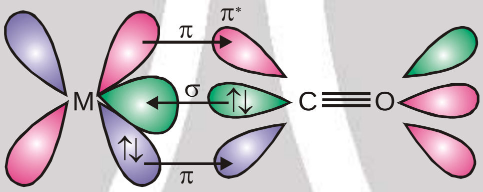
चूँकि इसमें तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है, अतः, $\mu = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15}$.

5. **(A)** उपसहसंयोजक व आयनन गोलक (spheres) के मध्य Br^- व Cl^- का विनिमय हो सकता है, अतः यह आयनन समावयवता दर्शाता है। यह ज्यामितिय समावयवता दर्शाता है, (यह Ma_4b_2 प्रकार है) किन्तु एक सममित तत्व की उपस्थिति के कारण प्रकाशिक समावयवता नहीं दर्शाता है।
प्रत्येक संकुल एक समपक्ष व एक विपक्ष समावयवी रखता है।



समपक्ष– विपक्ष– समपक्ष– विपक्ष–

6. धातु तथा CO के मध्य सहक्रियाशीलता आबंधन अन्योन्यक्रिया के कारण CO का बंध क्रम CO में 3 से 2.5 हो जाता है। इसलिए बंध लम्बाई 1.158 Å तक बढ़ जाती है।



सहक्रियाशीलता आबंधन अन्योन्यक्रिया

7. (i) $NiCl_2 + 4KCN$ (आधिक्य) $\longrightarrow K_2[Ni(CN)_4] + 2KCl$
पोटैशियम टेट्रासायनोनिकैलेट (II)
(A)

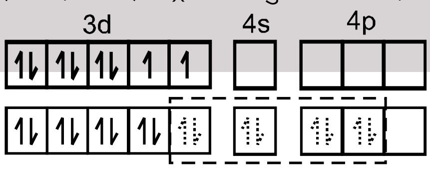
(ii) $NiCl_2 + 2KCl$ (आधिक्य) $\longrightarrow K_2[Ni(Cl)_4]$
पोटैशियम टेट्राक्लोरोनिकैलेट (II)
(B)

8. उपरोक्त उत्तर देखें।

9. सायनों संकुल $K_2[Ni(CN)_4]$ में, संकुल आयन $[Ni(CN)_4]^{2-}$ है तथा Ni, Ni^{2+} या Ni (II) के रूप में उपस्थित रहता है तथा CN^- प्रबल क्षैत्र लिगेन्ड है। इसलिए यह इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता है। अतः,

Ni^{2+}

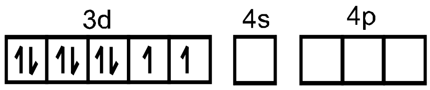
$[Ni(CN)_4]^{2-}$



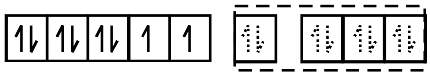
dsp^2-संकरण

इसमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं है। इसलिए यह प्रतिचुम्बकीय तथा ज्यामिती वर्ग समतलीय होगी।
$K_2[Ni(Cl)_4]$ क्लोरो संकुल में, $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ संकुल आयन है तथा Ni, Ni^{2+} या Ni (II) के रूप में उपस्थित है। Cl^- दुर्बल क्षेत्र लिगेन्ड है। अतः,

Ni^{2+}



$[Ni(Cl)_4]^{2-}$

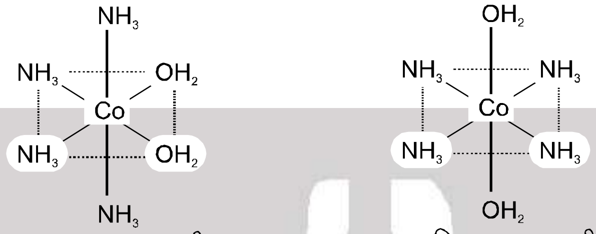


sp^3-संकरण

इसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित है। अतः अनुचुम्बकीय व ज्यामिती चतुष्फलकीय होगी।

10. जैसे ऑपचारिक ऋणात्मक आवेश संकुल पर बढ़ता है वैसे ही धातु आयन तथा CO के मध्य π पश्च बन्ध की प्रवृति बढ़ती है। इसलिए CO का बन्ध क्रम घटता है। इस प्रकार $[V(CO)_6]^-$ में CO का बन्ध क्रम सबसे निम्न होता है।

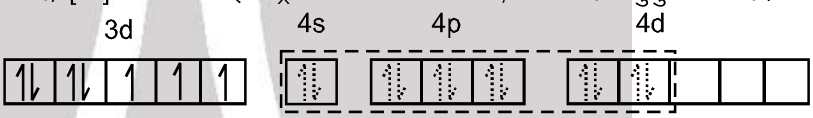
11. **(A)** $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl_2]$, यह ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करता है।



समपक्ष-समावयवी   विपक्ष–समावयवी

Co, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है, $[Ar]^{18}\ 3d^7\ 4s^0$ इलेक्ट्रॉन विन्यास के साथ ; अतः यह अनुचुम्बकीय है।

$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_2$



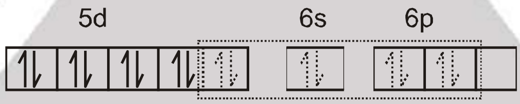
(B) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, यह ज्यामितिय समावयवता दर्शाता है।

समपक्ष–समावयवी   विपक्ष–समावयवी

Pt, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा $5d^8$ अभिविन्यास रखता है। जिसकी CFSE का मान बहुत अधिक होता है।

अतः $\Delta_0 > P$ तथा इस प्रकार,

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

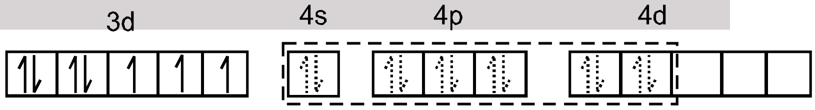


चूँकि सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित है, इसलिए यह प्रतिचुम्बकीय है।

(C) $[Co(H_2O)_5Cl]Cl$, ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाता है।

Co, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा H_2O दुर्बल क्षेत्र लिगेन्ड हैं। अतः,

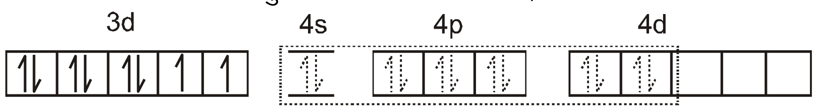
$[Co(H_2O)_5Cl]Cl$



चूँकि यह तीन अयुग्मित इलैक्ट्रॉन रखता है, इसलिए यह अनुचुम्बकीय है।

(D) $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$, ज्यामितिय समावयवता नहीं दर्शाता है।

Ni, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा H_2O दुर्बल क्षेत्र लिगेन्ड हैं। अतः,



$[Ni(H_2O)_6]Cl_2$

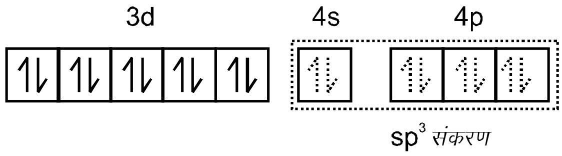
चूँकि यह दो अयुग्मित इलैक्ट्रॉन रखता है, इसलिए यह अनुचुम्बकीय है।

12. $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ $[NiCl_4]^{2-}$ का सही IUPAC नाम टेट्राऐम्मीननिकेल(II) टेट्राक्लोरोनिकैलेट (II)

13. Ni (28) → $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^8, 4s^2$

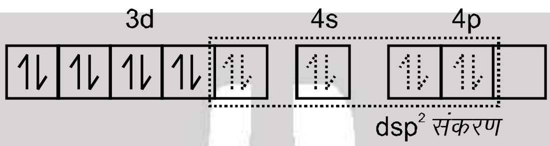
$[Ni(CO)_4]$ में, Ni शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तथा CO प्रबल क्षेत्र लिगेन्ड होता है जो कि इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता है।

अतः, $[Ni(CO)_4]$



$[Ni(CN)_4]^{2-}$ में, Ni, +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा CN^- प्रबल क्षेत्र लिगेन्ड है जो कि इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य करता है।

अतः, $[Ni(CN_4]^{2-}$

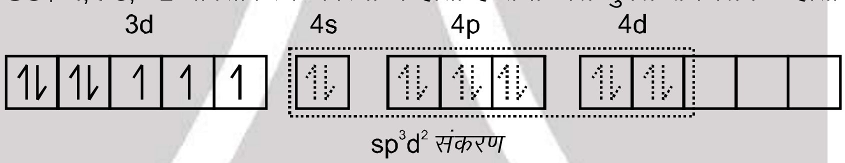


14. $[M(NH_3)_4Cl_2]$ संकुल की दोनों समपक्ष तथा विपक्ष रूप प्रकाशिक रूप से निष्क्रिय होते है क्योंकि इनमें सममित तल तथा केन्द्र तल उपस्थित होते हैं।

संकुल $[M(NH_3)_4Cl_2]$ के दोनों ज्यामितीय समावयवीयों के लिए एकान्तरित रूप से सममित अक्ष होती है।

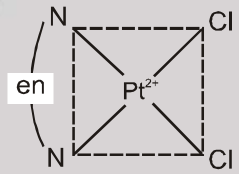
15. $[\overset{+1}{Fe}(H_2O)_5]\overset{+1}{NO}SO_4$ में, Fe, +1 ऑक्सीकरण अवस्था में होता है तथा जल दुर्बल क्षेत्र लिगेन्ड होता है। अतः,

$[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$



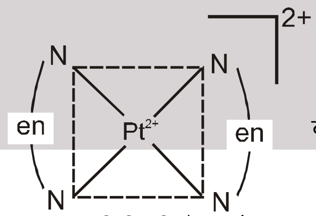
चूँकि यह तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है, अतः संकुल अनुचुम्बकीय होता है।

16. (A) $[Pt(en)Cl_2]$:



केवल एक रूप में अस्तित्व रखता है।

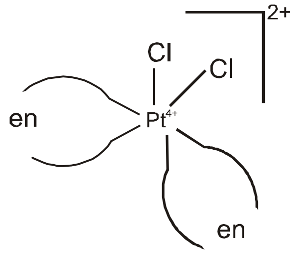
(B) $[Pt(en)_2]Cl_2$:



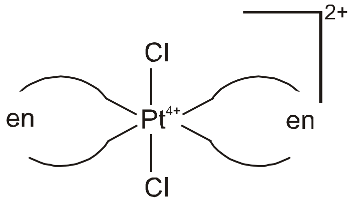
केवल एक रूप में अस्तित्व रखता है।

('en' सममिति लिगेन्ड है।)

(C) $[Pt(en)_2Cl_2]Cl_2$:

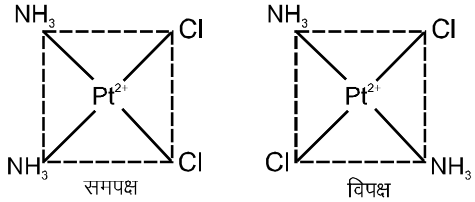


समपक्ष

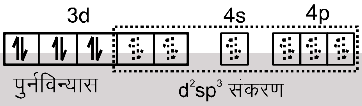


विपक्ष

(D) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$: Pt की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है, जिसमें इसका इलेक्ट्रॉन विन्यास $5d^8$ है। इस प्रकार संकुल का संकरण dsp^2 है तथा इसकी ज्यामिती वर्ग समतलीय है।

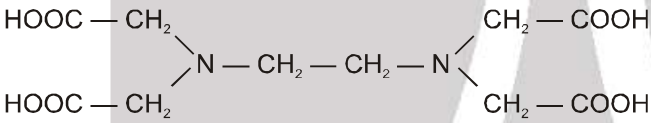


17. संकुल में क्रोमियम के इलेक्ट्रॉन विन्यास $[Ar]^{18}\ 3d^5\ 4s^1$ के साथ ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है। CO एक प्रबल लिगेंड है तथा यह इलेक्ट्रॉनों को युग्मन के लिए बाध्य करता है। इस प्रकार संकुल का संकरण d^2sp^3 है तथा यह प्रतिचुम्बकीय है।

$[Cr(CO)_6]$ 

$\mu_{BM} = \sqrt{n(n+2)} = 0$ क्योंकि इसमें एक भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित नहीं है।

18. EDTA की संरचना होगी :



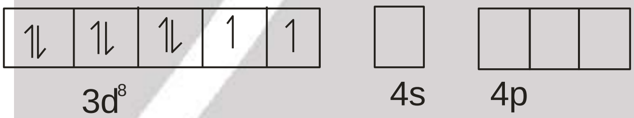
19. दिये गये यौगिक के लिए आयनन समावयवी निम्न प्रकार से लिगेंड को प्रति आयन के साथ विनिमय द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

$[Co(H_2O)_4Cl_2](NO_2)$.

20. Ni : $3d^8\ 4s^2$

Ni^{2+}, $3d^8$

चूंकि Cl एक दुर्बल क्षेत्र लिगैन्ड है, अतः यह इलेक्ट्रॉन को युग्मन के लिए बाध्य नहीं करेगा।

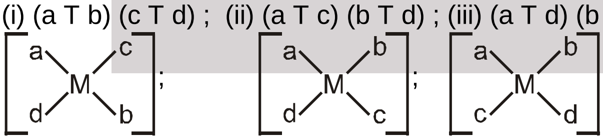


N = 2

$\mu = \sqrt{N(N+2)} = \sqrt{2(2+2)}$ B.M. = $\sqrt{8}$ B.M. = 2.82 B.M.

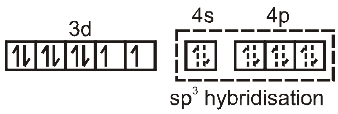
21. ([M(abcd)] संकुल वर्ग समतलीय है तथा 3 ज्यामितीय समावयवी रखता है।)

(i) (a T b) (c T d) ; (ii) (a T c) (b T d) ; (iii) (a T d) (b T c)

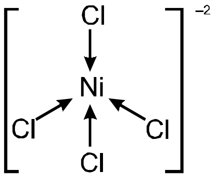


22. $Ni^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \longrightarrow [NiCl_4]^{2-}(aq)$

$[NiCl_4]^{2-}$; $3d^8$ विन्यास तथा निकल + 2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। चूंकि Cl^- एक दुर्बल क्षेत्र लिगेंड है जो कि इलेक्ट्रॉन के युग्मन को प्रेरित नहीं करता है। अतः,

$[NiCl_4]^{2-}$ 

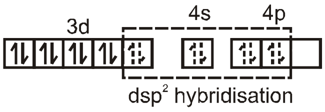
इस प्रकार संकुल की ज्यामिति चतुष्फलकीय है।



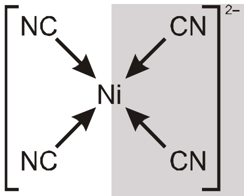
Ni^{2+} (aq) + $4CN^-$ (aq) $\longrightarrow$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (aq)

$[Ni(CN)_4]^{2-}$; $3d^8$ विन्यास तथा निकल + 2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। चूंकि CN^- एक प्रबल क्षेत्र लिगेंड है। अतः यह इलेक्ट्रॉन के युग्मन को प्रेरित करता है।

$[NiCN_4]^{2-}$

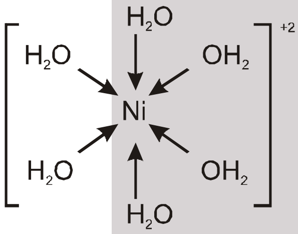


इस प्रकार संकुल की ज्यामिति वर्गाकार समतलीय है।



Ni^{2+} (aq) + $6H_2O$ (ℓ) $\longrightarrow$ $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (aq)

$[Ni(H_2O)_6]$; $3d^8$ विन्यास तथा निकल + 2 ऑक्सीकरण अवस्था में है। यद्यपि $3d^8$ विन्यास के साथ d^2sp^3 संकरण के लिए दो d-कक्षक उपलब्ध नहीं होते हैं। अतः Ni (II) का संकरण sp^3d^2 होता है तथा Ni (II) छः समन्वय संख्या के साथ अष्टफलकीय ज्यामिति रखेगा।



टिप्पणी **:** जल लिगेंड के साथ ***Ni (II)*** अष्टफलकीय संकुल का निर्माण करता है।

23. K–$[Fe(CN)_6]^{3-}$: $3d^5$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा d^2sp^3 संकरण के लिए इलेक्ट्रॉन के युग्मन के पश्चात् यह एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है।

L–$[Co(NH_3)_6]^{3+}$: $3d^6$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, d^2sp^3, प्रतिचुम्बकीय।

M–$[Co(ox)_3]^{3-}$: $3d^6$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, d^2sp^3, प्रतिचुम्बकीय।

N–$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$: $3d^8$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, sp^3d^2, दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के साथ अनुचुम्बकीय।

O–$[Pt(CN)_4]^{2-}$: $5d^8$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, dsp^2, प्रतिचुम्बकीय।

P–$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$: $3d^{10}$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, sp^3d^2, प्रतिचुम्बकीय।

24. $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ के मिलीमोल = 0.01 × 30 = 0.3.

$\Rightarrow$ Cl^- के मिलीमोल = 0.3 × 2 = 0.6

$\Rightarrow$ Ag^+ के मिलीमोल = Cl^- के मिलीमोल

$\Rightarrow$ 0.1 × V = 0.6

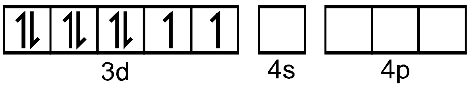
$\Rightarrow$ V = 6 mL.

25. $[Co(H_2O)_4(NH_3)_2]Cl_3$

= डाइऐमीनटेट्राएक्वाकोबाल्ट (III) क्लोराइड

26. $[NiCl_2\{PEt_2Ph\}]$, में Ni^{2+} का इलेक्ट्रानिक विन्यास निम्न हैं :,

Ni^{2+} = [Ar] $3d^8 4s^0$



उच्च चक्रण अवस्था में, यह अनुचुम्बकीय, sp^3 संकरित, चतुष्फलकीय होता है।

न्यून चक्रण अवस्था में यह प्रतिचुम्बकीय, dsp^2 संकरित, वर्गाकार समतलीय होता है।

27. **P = $[FeF_6]^{3-}$** Fe का ऑक्सीकरण अंक = +3 , विन्यास : - $3d^5\ 4s^0$

$\therefore$ F^- दुर्बल लिगैण्ड है अतः युग्मन नही होगा

इसलिए यह 5 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है

Q = $[V(H_2O)_6]^{2+}$ V का ऑक्सीकरण अंक = + 2, विन्यास : $3d^3\ 4s^0$

यह 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है

R = $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, Fe का ऑक्सीकरण अंक = +2, विन्यास : $3d^6$, $4s^0$

H_2O एक दुर्बल लिगैण्ड है, अतः युग्मन नही होगा, इसलिए यह 4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन रखता है।

$\Rightarrow$ प्रचक्रण मात्र चुम्बकीय आघूर्ण का क्रम $\Rightarrow$ $Q < R < P$

अतः उत्तर (B) है।

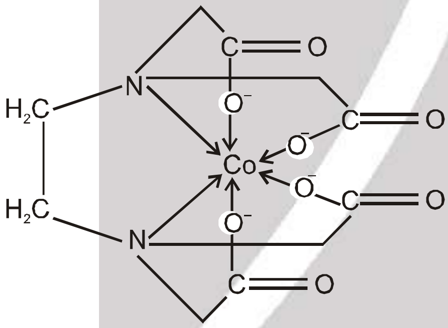
28. (A) दोनो यौगिक $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ तथा $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$ न तो संरचनात्मक न ही त्रिविम समावयवता प्रदर्शित करेगें।

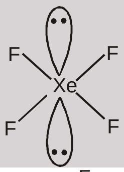
(B) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ तथा $[Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]^+$, Ma_4b_2 प्रकार (अष्टफलकीय), Ma_2bc प्रकार (वर्ग समतलीय) तथा दोनो ज्यामिति समावयवता प्रदर्शित करेगें।

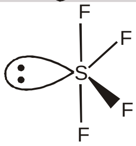
(C) $[CoBr_2Cl_2]^{2-}$ तथा $[PtBr_2Cl_2]^{2-}$, Ma_2b_2 प्रकार (चतुष्फलकीय), Ma_2b_2 (वर्गसमतलीय)

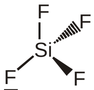
(D) $[Pt(NH_3)_3(NO_3)]Cl$ तथा $[Pt(NH_3)_3Cl]Br$ आयनन समावयवता प्रदर्शित करेगें

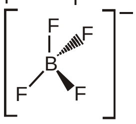
29.

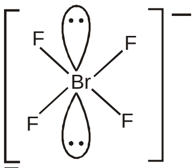
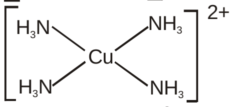
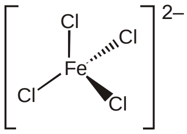
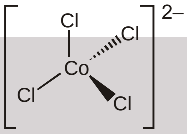
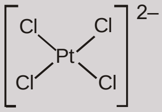


30. XeF_4 =  वर्गसमतलीय (sp^3d^2)

SF_4 =  सीसॉ (sp^3d)

SiF_4 =  चतुष्फलकीय (sp^3)

BF_4^- =  चतुष्फलकीय (sp^3)

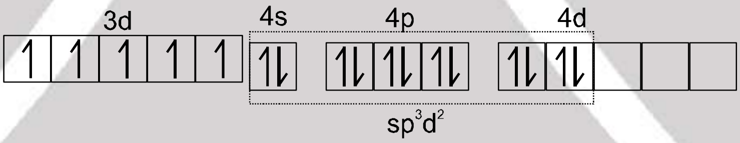
BrF_4^-	=		वर्गसमतलीय (sp^3d^2)
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	=		वर्गसमतलीय (dsp^2)
$[FeCl_4]^{2-}$	=		चतुष्फलकीय (sp^3)
$[CoCl_4]^{2-}$	=		चतुष्फलकीय (sp^3)
$[Pt\ Cl_4]^{2-}$	=		वर्गसमतलीय (dsp^2)

31.

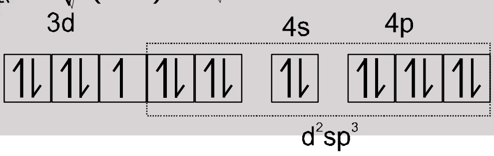
(P)	$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Cr^{+3}, d^3 है। यह अनुचुम्बकीय है व यह समपक्ष–विपक्ष समावयवता दर्शाता है।
(Q)	$[Ti(H_2O)_5Cl](NO_3)_2$	Ti^{+3}, d^1 है। यह अनुचुम्बकीय है व यह आयनन समावयवता दर्शाता है।
(R)	$[Pt(en)(NH_3)Cl]NO_3$	Pt^{+2}, d^8 है। लेकिन यह संकुल वर्ग समतलीय है व सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित हो जाते है। इसलिए यह प्रतिचुम्बकीय है। यह आयनन समावयवता प्रदर्शित करता है।
(S)	$[Co(NH_3)_4(NO_3)_2]NO_3$	Co^{+3}, d^6 है। चूंकि लिगेण्ड प्रबल होते है इसलिए इलेक्ट्रॉन युग्मित हो जाते है। यह प्रतिचुम्बकीय है। यह समपक्ष विपक्ष समावयवता प्रदर्शित करता है।

उत्तर (B) है।

32. SCN^- तो दुर्बल क्षेत्र प्रभाव (WFE) लिगेण्ड है जबकि CN^- प्रबल क्षेत्र प्रभाव (SFE) लिगेण्ड है।

$_{26}Fe^{+3}$ in
$[Fe(SCN)_6]^{3-}$ = [Ar] 

प्रचक्रण चुम्बकीय आघूर्ण = $\sqrt{5(5+2)}$ = $\sqrt{35}$ BM

$_{26}Fe^{+3}$ in
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ = [Ar] 

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

अन्तर = $\sqrt{35}$ – $\sqrt{3}$ 4

33. $[Fe(CH_3CO)Br(CO)_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$

$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{\ominus}$ Ligand $\longrightarrow$ One Fe–C bond

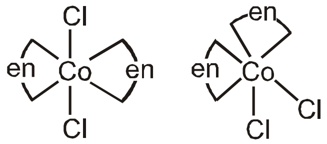
$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{\ominus}$ लिगेण्ड $\longrightarrow$ एक Fe–C बन्ध

CO Ligand $\longrightarrow$ two Fe–C bond

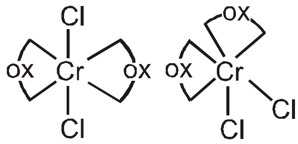
CO लिगेण्ड $\longrightarrow$ दो Fe–C बन्ध

34. दिए गये सभी संकुल समपक्ष–विपक्ष समावयवता दर्शाते है।

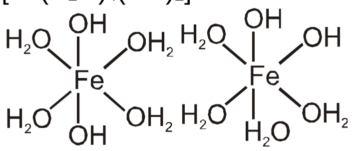
$[Co(NH_2–CH_2–CH_2–NH_2)Cl_2]^+$



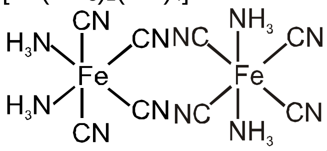
$[(CrCl_2(C_2O_4)_2]^{3–}$



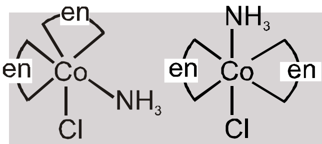
$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$



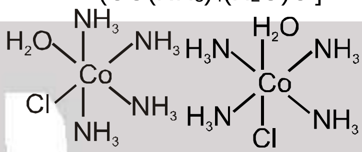
$[Fe(NH_3)_2(CN)_4]^–$



$[Co(NH_2–CH_2–CH_2–NH_2)_2(NH_3)Cl]^{2+}$



$(CO(NH_3)_4(H_2O)Cl]^{2+}$



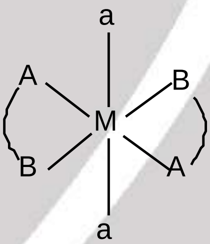
35.

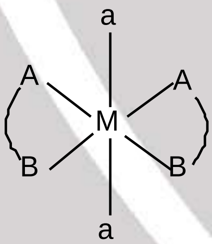
$[Ni(CO)_4]$	$3d^{10}$, sp^3	0 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन
$[NiCl_4]^{2–}$	$3d^8$, sp^3	2
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	$3d^6$, d^2sp^3	0
$Na_3[CoF_6]$	$3d^6$, sp^3d^2	4
Na_2O_2	$O_2^{2–}$	0
CsO_2	$O_2^{–1}$	1

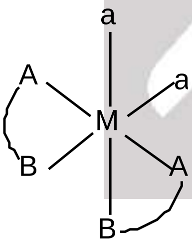
36. $[CoL_2Cl_2]^–$ $(L = H_2NCH_2CH_2O^–)$

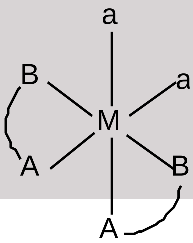
L असममित द्विदन्तुक लिगैण्ड है।

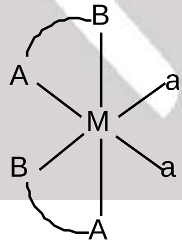
इसलिए यह $[M(AB)_2a_2]$ के तुल्यांक है। अतः सम्भव ज्यामितीय समावयवता है–











37. NH_3 के साथ Ni^{2+}, CN = 6 दर्शाता है तथा $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ बनाता है। (अष्टफलकीय)

NH_3 के साथ Pt^{2+}, CN = 4 दर्शाता है तथा $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ बनाता है। (5d श्रेणी CMA, वर्ग समतली)

NH_3 के साथ Zn^{2+}, CN = 4 दर्शाता है तथा $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ बनाता है। ($3d^{10}$ विन्यास चतुष्फलकीय)

38. $\Rightarrow$ $Fe(CO)_5$: संयोजी इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या 18 है।

: न्यून चक्रण संकुल

$\Rightarrow$ $Ni(CO)_4$: संयोजी इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या 18 है।

: न्यून चक्रण संकुल

$\Rightarrow$ धातु–कार्बोनिल बंध मजबूत होता है जब धातु की ऑक्सीकरण अवस्था न्यून होती है।

$\Rightarrow$ धातु की बढ़ी हुई ऑक्सीकरण अवस्था की स्थिति में कार्बोनिल C–O बंध प्रबल होता है।

39. अनुचुम्बकीय : Mn_3O_4, $(NH_4)_2[FeCl_4]$, $(NH_4)_2[NiCl_4]$, K_2MnO_4
प्रतिचुम्बकीय : K_2CrO_4

40.

$$\underset{1584\ g}{Ca(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4} \longrightarrow 2NH_3 + CaSO_4.2H_2O\ (Gypsum)$$

$$2NH_3 \xrightarrow{[Ni(H_2O)_6]Cl_2} \text{संकुल यौगिक}$$

$(NH_4)_2SO_4$ के मोलों की संख्या = $\frac{1584}{132}$ = 12 moles

निष्कासित NH_3 के मोल = 24 moles

$NiCl_2.6H_2O$ के मोल = $\frac{952}{238}$ = 4 moles

निर्मित जिप्सम ($CaSO_4.2H_2O$) के मोलों की संख्या = 12 moles

निर्मित जिप्सम का द्रव्यमान = 12 × 172 = 2064

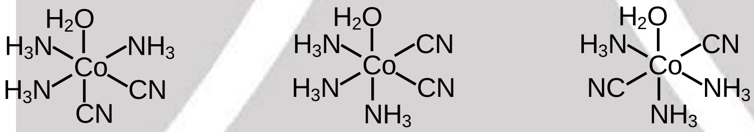
निर्मित संकुल $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ के मोलों की संख्या = $\frac{24}{6}$ = 4 moles

निर्मित संकुल का द्रव्यमान = 4 × 232 = 928 g

कुल द्रव्यमान = 2064 + 928 = 2992 g

41.* **(A)** $[Co(en)(NH_3)_3(H_2O)]^{3+}$ 2 ज्यामितिय समावयवी रखता है।

(B) यौगिक $[Co(CN)_2(NH_3)_3(H_2O)]^+$ तीन ज्यामितिय समावयवी रखेगा।

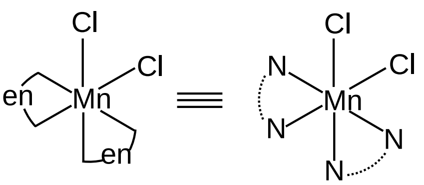


(C) $[Co(en)(NH_3)_3(H_2O)]^{3+}$ प्रतिचुम्बकीय है।

(D) $[Co(en)(NH_3)_3(H_2O)]^{3+}$ $[Co(en)(NH_3)_4]^{3+}$ की तुलना मे दीर्घ तरंगदैर्ध्य पर प्रकाश अवशोषित करता है। क्योंकि H_2O, NH_3 से दुर्बल लिगेण्ड है।

42.
1. FeF_6^{4-} $3d^6$ दुर्बल क्षेत्र लिगैण्ड ∴ संकरण sp^3d^2 है।
2. $[Ti(H_2O)_3Cl_3]$ $3d^1$ दुर्बल क्षेत्र लिगैण्ड ∴ संकरण d^2sp^3 है।
3. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $3d^3$ प्रबल क्षेत्र लिगैण्ड ∴ संकरण d^2sp^3 है।
4. $[FeCl_4]^{2-}$ $3d^6$ दुर्बल क्षेत्र लिगैण्ड ∴ संकरण sp^3 है।
5. $Ni(CO)_4$, $3d^{10}$ ∴ संकरण sp^3 है।
6. $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $3d^8$ ∴ dsp^2 संकरण

43.



भाग - II

9. (a) G.I. नहीं दर्शाता है (b) तथा (c), G.I. दर्शाते है। परन्तु सभी प्रकाशिक असक्रिय है।

10. CH_4 में एकाकी इलैक्ट्रॉन युग्म नहीं है।

11. (1) $Fe^{3+}(d^5) \rightarrow t_{2g}^3, e_g^2$ (सममित रूप से भरे) (2) $Mn^{2+}(d^5) \rightarrow t_{2g}^5, e_g^0$ (t_{2g} असमित रूप से भरे)

(3) $Co^{3+}(d^6) \rightarrow t_{2g}^4, e_g^2$ (अन्–असममित) (4) $Co^{2+}(d^7) \rightarrow t_{2g}^6, e_g^1$ (अ–सममित)

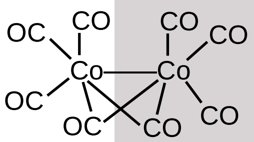
12. $\Delta_o \propto$ CFSE (क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा)
Δ_o of $[Cr(H_2O)_6]^{2+} < \Delta_o$ of $[Mo(H_2O)_6]^{2+}$
क्योकी Δ_o, Z_{eff} पर निर्भर करता है तथा 4d श्रेणी का zeff, 3d श्रेणी से अधिक है।
परन्तु $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ का $\Delta_o > [Ti(H_2O)_6]^{2+}$ का Δ_o

13. संकुल $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $Ag(NO_3)$ जलीय विलयन के तुल्यांक प्रयुक्त करते है।

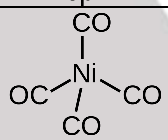
14. संकुल जो कि केवल 1 प्रकार के लिगेण्ड रखते है।

15. PF_5 में संकरण sp^3d है।

16.



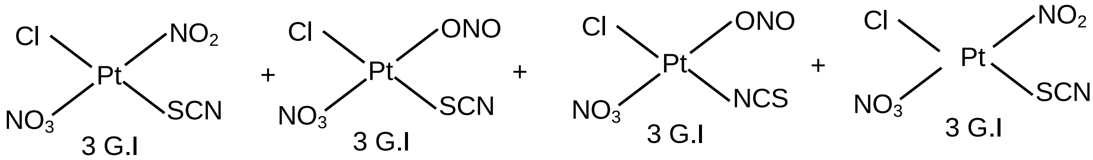
17.

$[NiCl_4]^{2-}$	$[Ni(CO)_4]$
sp^3	sp^3
अनुचुम्बकीय (2 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन)	
$Ni^{2+} \rightarrow [Ar]3d^8, 4s^0, 4p^0$	$Ni(O) \rightarrow [Ar]3d^8, 4s^2, 4p^0$
Cl^- (W.F.L.) (युग्मन अनुपस्थित)	CO, S.F.L. है $[Ar]\ 3d^{10}\ \underbrace{4s^0, 4p^0}_{sp^3}$ (चतुष्फलकीय)

18. $[MnCl_4]^{2-}$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन = 5 ; $[CoCl_4]^{2-}$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन = 3

$[NiCl_4]^{2-}$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन = 2 ; $[ZnCl_4]^{2-}$ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन = 0

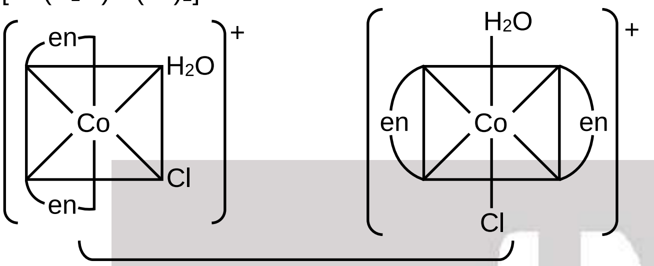
19. ज्यामितिय तथा बंधन समावयवी सहित कुल 12 समावयवी सम्भव हैं।



20. प्रारम्भिक लिगेण्ड संकुल के निर्माण के कारण धातु द्वारा प्रयुक्त (खर्च) होता है। अतः अवशोषित प्रकाश (A) नियत रहता है। संकुल निर्माण पूर्व होने के पश्चात् लिगेण्ड विलयन का अतिरिक्त आयतन, लिगेण्ड सांद्रता बढ़ती है तथा अवशोषित प्रकाश भी बढ़ता है।

21. विल्किन्सन उत्प्रेरक
$[RhCl(PPh_3)_3]$

22. $[Co(H_2O)Cl(en)_2]Cl$



(ज्यामितिय समावयवी)

23. क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन मापक्रम का मापन क्रमशः (A) तथा (B) के पीले तथा बैगनी रंग की तरंगदैर्ध्य के मापन द्वारा किया नहीं जा सकता है।

24. λ नीला < हरा < लाल
$\lambda\ L_2 < L_1 < L_3$
$\Delta_{\text{अवशोषण}}\ L_2 > L_1 > L_3$
$\therefore$ लिगेण्ड सामर्थ्य = $L_2 > L_1 > L_3$

25. CN^- प्रबल लिगैण्ड है अतः $[Co(CN)_6]^{-3}$ अधिकतम CFSE रखता है।

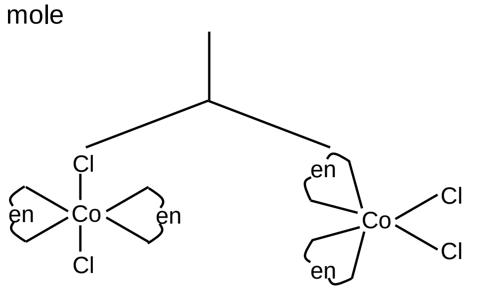
26. नोट्स देंखे।

27.

	समावयवियों की संख्या
$[M(F)(Cl)(SCN)(NO_2)] \rightarrow$	3
$[M(F)(Cl)(NCS)(NO_2)] \rightarrow$	3
$[M(F)(Cl)(SCN)(ONO)] \rightarrow$	3
$[M(F)(Cl)(NCS)(ONO)] \rightarrow$	3
कुल = **12**	

28. d^7 → $t_{2g}^{2,2,2}\ eg^{1,0}$ न्यून चक्रण
d^7 → $t_{2g}^{2,2,1}\ eg^{1,1}$ उच्च चक्रण

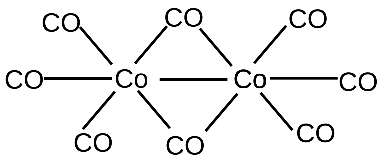
29. $CoCl_3$ + en $\rightarrow$ $[Co(en)_2Cl_2]Cl$
1 mole   2 mole



Geometrical Isomers

30. तथ्य पर आधारित।

31. C.No. = 4 × 2 + 2× 1 = 10
$C_2O_4^{-2}$ द्विदन्तुक
OH^- एकलदन्तुक

32. 

Co–Co बन्ध की संख्या = 1
सेतु कार्बोनिल की संख्या = 2

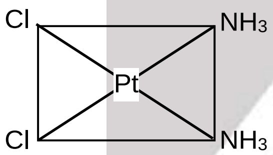
33. दिया गया संकुल $K_3[Co(CN)_6]$ अष्टफलकीय ज्यामिती रखता है। यहाँ लिगेण्ड तीनों अक्ष के अनुदिश अन्योन्यक्रिया करते है। इस प्रकार $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ कक्षक (अक्षीय कक्षक) सीधे लिगेण्ड के सम्मुख होते है।

34. कार्बधात्विक यौगिक में, धातु अथवा उपधातु तथा कार्बन के मध्य बंध हाते है।

36. दिया गया संलग्नी चतुरदंतुर है।

37.

Complex ion	Electronic configuration of metal ion in the complex ion	Magnetic moment in B.M.
$[V(CN)_6]^{4-}$	$t_{2g}^{1,1,1}$, $e_g^{0,0}$	$\sqrt{15}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$t_{2g}^{2,2,2}$, $e_g^{0,0}$	0
$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$	$t_{2g}^{2,2,1}$, $e_g^{0,0}$	$\sqrt{3}$
$[Cr(NH_3)_6]^{2+}$	$t_{2g}^{2,1,1}$, $e_g^{0,0}$	$\sqrt{8}$

38. 

39. $[Fe(CN)_6]^{-4}$
$Fe^{+2} \longrightarrow 3d^6$
$CN^- \longrightarrow$ S.F.L.
$t_{2g}^{2,2,2}\ eg^{0,0}$
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 0
B.M. = 0
$[Fe(H_2O)_6]^{+2}$
$Fe^{+2} \longrightarrow 3d^6$
$H_2O \longrightarrow$ W.F.L.
$t_{2g}^{2,1,1}\ eg^{1,1}$
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 4
$\mu = \sqrt{4 \times 6} = \sqrt{24}$ B.M. = 4.9BM

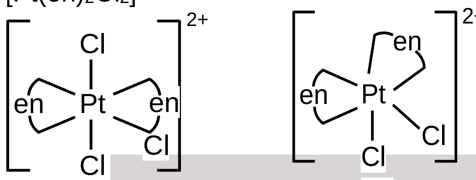
40. $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, d^2sp^3 संकरण रखता है, dxy, dyz, dxz संभ्रश कक्षक है

41. $[M(AA)\ a_2b_2]$ प्रकाशिक क्रियाशीलता दर्शाता है।

42. VBT उपसहसंयोजक यौगिकों द्वारा प्रदर्शित रंग को नहीं समझाता है।
VBT चुम्बकीय ऑकड़ों के गुणात्मक स्पष्टीकरण को नहीं समझाता है।
VBT दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड तथा प्रबल क्षेत्र लिगेण्ड के मध्य अंतर नहीं करता है।

43. अवशोषित λ लिगेण्ड के सामर्थ्य पर निर्भर करता है। प्रबल लिगेण्ड के लि Δ_0 अधिक होगा तथा λ कम होगी।
$NH_3 > H_2O > Cl^-$ लिगेण्ड के सामर्थ्यता का घटता क्रम

44. $[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$



trans cis

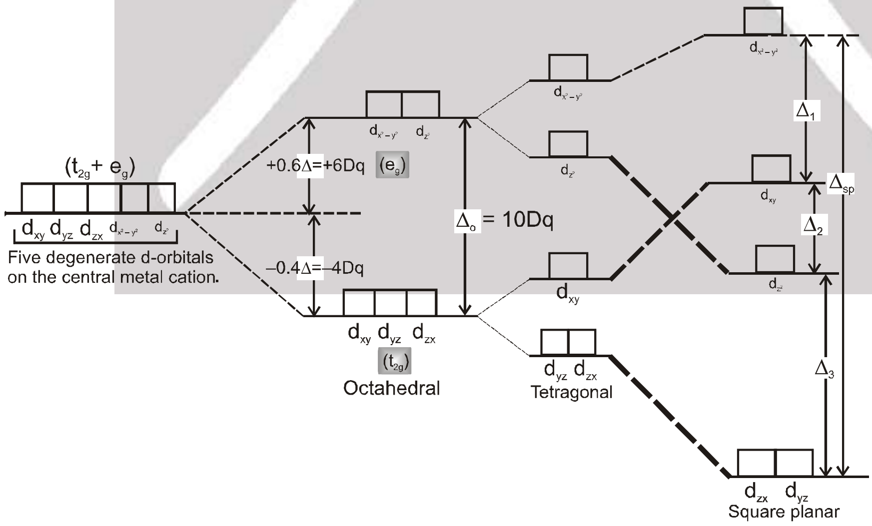
अन्य ज्यामिति समावयवता नही दर्शाते है।

45. जेमस्टोन, एमराल्ड, में Cr^{3+} आयन होता है जो बेरिल के अष्टफलकीय स्थल में उपस्थित रहता है।

46. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
$Fe^{+2} \longrightarrow [Ar]3d^6$
$H_2O \longrightarrow$ दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड, अतः युग्मन नहीं होता है।
$t_{2g}^{2,1,1}$ $eg^{1,1}$
$CFSE = -0.4 \times 4\ \Delta_0 + 0.6 \times 2\ \Delta_0 = -0.4\ \Delta_0$
$[NiCl_4]^{2-}$
$Ni^{+2} \longrightarrow [Ar]3d^8$
$Cl^- \longrightarrow$ दुर्बल क्षेत्र लिगेण्ड, अतः युग्मन नहीं होता है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति रखता है।
$eg^{2,2}$, $t_{2g}^{2,1,1}$
$CFSE = -0.6 \times 4\ \Delta_t + 0.4 \times 4\ \Delta_t = -2.4\ \Delta_t + 1.6\ \Delta_t = -0.8\ \Delta_t$

47. $[Fe(phen)_3]^{2+}$ संकुल आय जो अपनी धातु +3 अवस्था में उपचयित करने पर अपनी क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा खो देता है।

48.



49. $[Co(en)_2Cl]Cl$ में, समन्वय संख्या = 2 × 2 + 1= 5
$Na_3\ [Al(C_2O_4)_3]$ में, समन्वय संख्या = 3 × 2 = 6

50. EDTA, लेड के विष के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है।