



12087CH09

एकक

9

उपसहसंयोजन यौगिक

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप—

- उपसहसंयोजक यौगिकों के वर्नर के सिद्धांत की अभिधारणाओं के महत्त्व को समझ सकेंगे;
- समन्वय सत्ता केंद्रीय परमाणु/ आयन, लिगण्ड, समन्वय संख्या, समन्वय मंडल, समन्वय बहुफलक, ऑक्सीकरण संख्या, होमोलेप्टिक व हेट्रोलेप्टिक जैसे पदों का अर्थ जान सकेंगे;
- उपसहसंयोजन यौगिकों की नाम पद्धति के नियम जान सकेंगे;
- एककेंद्रकी उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र व नाम लिख सकेंगे;
- उपसहसंयोजन यौगिकों में विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को परिभाषित कर सकेंगे;
- संयोजकता आबंध तथा क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांतों के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझ सकेंगे;
- दैनिक जीवन में उपसहसंयोजन यौगिकों के महत्त्व व अनुप्रयोगों को समझ सकेंगे।

“उपसहसंयोजन यौगिक आधुनिक अकार्बनिक व जैव अकार्बनिक रसायन तथा रासायनिक उद्योगों के आधार स्तंभ हैं।”

इससे पूर्व के एकक में हमने अध्ययन किया कि संक्रमण धातुएं बड़ी संख्या में **संकुल यौगिक** बनाती हैं, जिनमें धातु परमाणु अनेक ऋणायनों अथवा उदासीन अणुओं से इलेक्ट्रॉनों का सहसंयोजन कर परिवद्ध रहते हैं। आधुनिक पारिभाषिक शब्दावली में ऐसे यौगिक **उपसहसंयोजन यौगिक** कहलाते हैं। उपसहसंयोजन यौगिकों का रसायन आधुनिक अकार्बनिक रसायन का एक महत्वपूर्ण एवं चुनौतीपूर्ण क्षेत्र है। रासायनिक आबंधन एवं आण्विक संरचना की नई धारणाओं ने जैविक तंत्रों के जीवन घटकों में इन यौगिकों की कार्यप्रणाली की पूरी जानकारी उपलब्ध करवाई है। क्लोरोफिल, हीमोग्लोबिन तथा विटामिन B₁₂ क्रमशः मैग्नीशियम, आयरन तथा कोबाल्ट के उपसहसंयोजन यौगिक हैं। विविध धातुकर्म प्रक्रमों, औद्योगिक उत्प्रेरकों तथा वैश्लेषिक अभिकर्मकों में उपसहसंयोजन यौगिकों का उपयोग होता है। वैद्युतलेपन, वस्त्र-रंगाई तथा औषध रसायन में भी उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं।

9.1 उपसहसंयोजन यौगिकों का वर्नर का सिद्धांत

सर्वप्रथम स्विस वैज्ञानिक अल्फ्रेड वर्नर (1866-1919) ने उपसहसंयोजन यौगिकों की संरचनाओं के संबंध में अपने विचार प्रतिपादित किए। उन्होंने अनेक उपसहसंयोजन यौगिक बनाए तथा उनकी विशेषताएं बताईं एवं उनके भौतिक तथा रासायनिक व्यवहार का सामान्य प्रायोगिक तकनीकों द्वारा अध्ययन किया। वर्नर ने धातु आयन के लिए **प्राथमिक संयोजकता (primary valence)** तथा **द्वितीयक संयोजकता (secondary valence)** की धारणा प्रतिपादित की। द्विअंगी यौगिक जैसे CrCl₃, CoCl₂ या PdCl₂ में धातु आयन की प्राथमिक संयोजकता क्रमशः 3, 2 तथा 2 है। कोबाल्ट (III) क्लोराइड के अमोनिया के साथ बने विभिन्न यौगिकों में यह पाया गया कि सामान्य ताप पर इनके विलयन में सिल्वर

नाइट्रेट विलयन आधिक्य में डालने पर कुछ क्लोराइड आयन AgCl के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं तथा कुछ विलयन में ही रह जाते हैं।

1 मोल $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (पीला)	3 मोल AgCl देता है।
1 मोल $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ [नीललोहित (बैंगनी)]	2 मोल AgCl देता है।
1 मोल $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (हरा)	1 मोल AgCl देता है।
1 मोल $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (बैंगनी)	1 मोल AgCl देता है।

उपरोक्त प्रेक्षणों तथा इन यौगिकों के विलयनों के चालकता मापन के परिणामों को निम्न बिंदुओं के आधार पर समझाया जा सकता है— (i) अभिक्रिया की अवधि में कुल मिलाकर छः समूह (क्लोराइड आयन या अमोनिया अणु अथवा दोनों) को बाल्ट आयन से जुड़े हुए माने जाएं तथा (ii) यौगिकों को सारणी 9.1 में दर्शाए अनुसार सूत्रित किया जाए, जिनमें गुरुकोष्ठक में दर्शाए परमाणुओं की एकल सत्ता है जो अभिक्रिया की परिस्थितियों में वियोजित नहीं होती। वर्नर ने धातु आयन से सीधे जुड़े समूहों की संख्या को द्वितीयक संयोजकता नाम दिया; इन सभी उदाहरणों में धातु की द्वितीयक संयोजकता छः है।

सारणी 9.1 – कोबाल्ट (III) क्लोराइड-अमोनिया संकुलों का सूत्रीकरण

रंग	सूत्र	विलयन चालकता संबंध
पीला	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}3\text{Cl}^-$	1:3 विद्युत अपघट्य
नीललोहित	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}2\text{Cl}^-$	1:2 विद्युत अपघट्य
हरा	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$	1:1 विद्युत अपघट्य
बैंगनी	$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+\text{Cl}^-$	1:1 विद्युत अपघट्य

यह ध्यान देने योग्य है कि सारणी 9.1 में अंतिम दो यौगिकों के मूलानुपाती सूत्र, $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$, समान हैं, परंतु गुणधर्म भिन्न हैं। ऐसे यौगिक समावयव (isomers) कहलाते हैं। वर्नर ने 1898 में **उपसहसंयोजन यौगिकों का सिद्धांत** प्रस्तुत किया। इस सिद्धांत की मुख्य अभिधारणाएं निम्नलिखित हैं—

1. उपसहसंयोजन यौगिकों में धातुएं दो प्रकार की संयोजकताएं दर्शाती हैं— प्राथमिक तथा द्वितीयक।
2. प्राथमिक संयोजकताएं सामान्य रूप से आयननीय होती हैं तथा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं।
3. द्वितीयक संयोजकताएं अन-आयननीय होती हैं। ये उदासीन अणुओं अथवा ऋणात्मक आयनों द्वारा संतुष्ट होती हैं। द्वितीयक संयोजकता उपसहसंयोजन संख्या (Coordination number) के बराबर होती है तथा इसका मान किसी धातु के लिए सामान्यतः निश्चित होता है।
4. धातु से द्वितीयक संयोजकता से आर्बिधित आयन समूह विभिन्न उपसहसंयोजन संख्या के अनुरूप दिक्स्थान में विशिष्ट रूप से व्यवस्थित रहते हैं।

आधुनिक सूत्रीकरण में इस प्रकार की दिक्स्थान व्यवस्थाओं को **समन्वय बहुफलक** (Coordination polyhedra) कहते हैं। गुरुकोष्ठक में लिखी स्पिशीज़ **संकुल** तथा गुरुकोष्ठक के बाहर लिखे आयन, **प्रति आयन** (Counter ions) कहलाते हैं।

उन्होंने यह भी अभिधारणा दी कि संक्रमण तत्वों के समन्वय यौगिकों में सामान्यतः अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय व वर्ग समतली ज्यामितियाँ पाई जाती हैं। इस प्रकार, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ तथा $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ की ज्यामितियाँ अष्टफलकीय हैं, जबकि $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ तथा $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ क्रमशः चतुष्फलकीय तथा वर्ग समतली हैं।

उदाहरण 9.1

जलीय विलयनों में किए गए निम्नलिखित प्रेक्षणों के आधार पर निम्नलिखित यौगिकों में धातुओं की द्वितीयक संयोजकता बतलाइए।

सूत्र	आधिक्य में AgNO_3 मिलाने पर एक मोल यौगिक से अवक्षेपित AgCl के मोलों की संख्या
(i) $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	2
(ii) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2
(iii) $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$	0
(iv) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1
(v) $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	0

हल

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| (i) द्वितीयक संयोजकता 4 | (ii) द्वितीयक संयोजकता 6 |
| (iii) द्वितीयक संयोजकता 6 | (iv) द्वितीयक संयोजकता 6 |
| (v) द्वितीयक संयोजकता 4 | |

द्वि लवण तथा संकुल में अंतर

द्वि लवण तथा संकुल दोनों ही दो या इससे अधिक स्थायी यौगिकों के रससमीकरणमितीय अनुपात (stoichiometric ratio) में संगठित होने से बनते हैं। तथापि ये भिन्न हैं क्योंकि द्वि लवण जैसे कार्नेलाइट, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; मोर लवण, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; पोटाश, फिटकरी, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ आदि जल में पूर्णरूप से साधारण आयनों में वियोजित हो जाते हैं, परंतु $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ में उपस्थित $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ संकुल आयन, Fe^{2+} तथा CN^- आयनों में वियोजित नहीं होता।

9.2 उपसहसंयोजन

यौगिकों से

संबंधित कुछ

प्रमुख

पारिभाषिक शब्द

व उनकी

परिभाषाएं

(क) उपसहसंयोजन सत्ता या समन्वय सत्ता (Coordination Entity)

केंद्रीय धातु परमाणु अथवा आयन से किसी एक निश्चित संख्या में आबंधित आयन अथवा अणु मिलकर एक उपसहसंयोजन सत्ता का निर्माण करते हैं। उदाहरणार्थ, $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ एक उपसहसंयोजन सत्ता है जिसमें कोबाल्ट आयन तीन अमोनिया अणुओं तथा तीन क्लोराइड आयनों से घिरा है। अन्य उदाहरण हैं, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ आदि।

(ख) केंद्रीय परमाणु/आयन

किसी उपसहसंयोजन सत्ता में, परमाणु/आयन जो एक निश्चित संख्या में अन्य आयनों/समूहों से एक निश्चित ज्यामिती व्यवस्था में परिवद्ध रहता है, केंद्रीय परमाणु अथवा आयन कहलाता है। उदाहरणार्थ, $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, तथा $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ में केंद्रीय



वर्नर का जन्म एलसेस के फ्रांसिसी प्रदेश के एक छोटे से समुदाय मुलहाउस में 12 दिसंबर 1866 में हुआ। इन्होंने रसायन का अध्ययन कार्लसुहे (जर्मनी) में प्रारंभ किया तथा ज्युरिख (स्विटजरलैंड) में पूर्ण किया जहाँ इन्होंने 1890 में डॉक्टरेट के शोधग्रंथ में कुछ नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिकों के गुणों में भिन्नता को समावयवता के आधार पर स्पष्ट किया।

इन्होंने वान्ट हॉफ के चतुष्फलकीय कार्बन परमाणु के सिद्धांत को विस्तृत कर इसे नाइट्रोजन के लिए रूपांतरित किया। वर्नर ने भौतिक मापदंडों के आधार पर संकुल यौगिकों के प्रकाशीय एवं विद्युतीय गुणों में अंतर को दर्शाया। वास्तव में, वर्नर ने ही पहली बार कुछ उपसहसंयोजन यौगिकों में ध्रुवण घूर्णकता की खोज की। 29 वर्ष की उम्र में ही वे 1895 में ज्युरिख के टेक्निस्के हॉक्सकुले में प्रोफेसर बन गए थे। अल्फ्रेड वर्नर एक रसायनज्ञ तथा शिक्षाशास्त्री थे। उनकी उपलब्धियों में उपसहसंयोजन यौगिकों के सिद्धांत का विकास सम्मिलित है। यह परिवर्तनकारी सिद्धांत, जिसमें वर्नर ने परमाणुओं तथा अणुओं के बीच आपस में आबंधन कैसे होता है, समझाया, केवल तीन वर्ष की अवधि (1890 से 1893) में प्रतिपादित किया। अपना शेष जीवन उन्होंने अपने नए विचारों को अभिपुष्ट करने के लिए आवश्यक प्रायोगिक समर्थन एकत्रित करने में व्यतीत किया। वर्नर पहले स्विस रसायनज्ञ थे जिन्हें परमाणुओं की सहलग्नता एवं उपसहसंयोजन सिद्धांत पर किए गए कार्य के लिए 1913 में नोबेल पुरस्कार प्राप्त हुआ।

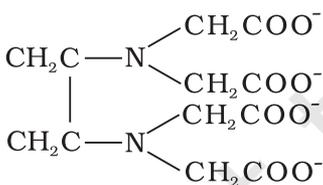
परमाणु/ आयन क्रमशः Ni^{2+} , Co^{3+} तथा Fe^{3+} , हैं। इन केंद्रीय परमाणुओं/आयनों को लूइस अम्ल भी कहा जाता है।

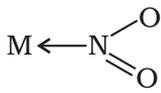
(ग) लिगण्ड

उपसहसंयोजन सत्ता में केंद्रीय परमाणु/आयन से परिबद्ध आयन अथवा अणु लिगण्ड कहलाते हैं। ये सामान्य आयन हो सकते हैं जैसे Cl^- , छोटे अणु हो सकते हैं जैसे H_2O या NH_3 बड़े अणु हो सकते हैं जैसे $H_2NCH_2CH_2NH_2$ या $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ अथवा बृहदणु भी हो सकते हैं जैसे प्रोटीन।

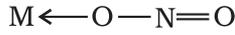
जब एक लिगण्ड, धातु आयन से एक दाता परमाणु द्वारा परिबद्ध होता है, जैसे Cl^- , H_2O या NH_3 , तो लिगण्ड एकदंतुर (unidentate) कहलाता है। जब लिगण्ड दो दाता परमाणुओं द्वारा परिबद्ध हो सकता है, जैसे $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (एथेन-1, 2-डाइएमीन) अथवा $C_2O_4^{2-}$ (ऑक्सैलेट), तो ऐसा लिगण्ड द्विदंतुर और जब एक लिगण्ड में अनेक दाता परमाणु उपस्थित हों, जैसा कि $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ में हैं, तो लिगण्ड बहुदंतुर कहलाता है। एथिलीनडाइएमीनटेट्रा एसीटेट आयन ($EDTA^{4-}$) एक महत्वपूर्ण षट्दंतुर (hexadentate) लिगण्ड है। यह दो नाइट्रोजन तथा चार ऑक्सीजन परमाणुओं द्वारा एक केंद्रीय धातु आयन से जुड़ सकता है।

जब एक द्विदंतुर अथवा बहुदंतुर लिगण्ड अपने दो या अधिक दाता परमाणुओं का प्रयोग एक साथ एक ही धातु आयन से आबंधन के लिए करता है, तो यह कीलेट (chelate) लिगण्ड कहलाता है। ऐसे बंधनकारी समूहों की संख्या लिगण्ड की दंतुरता या डेन्टिसिटी (denticity) कहलाती है। ऐसे संकुल, कीलेट संकुल (chelate complexes) कहलाते हैं तथा ये इसी प्रकार के एकदंतुर लिगण्ड युक्त संकुलों से अधिक स्थायी होते हैं। लिगण्ड, जिसमें दो भिन्न दाता परमाणु होते हैं, और उपसह संयोजन में इनमें से कोई

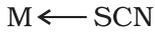




नाइट्रियो-N



नाइट्रियो-O



थायोसायनेटो



आइसोथायोसायनेटो

भी एक भाग लेता है तो उसे **उभयदंती संलग्नी (उभयदंती लिगण्ड)** कहते हैं। ऐसे लिगण्ड के उदाहरण हैं $-\text{NO}_2$ तथा SCN^- आयन। NO_2^- आयन केंद्रीय धातु परमाणु/आयन से या तो नाइट्रोजन द्वारा अथवा ऑक्सीजन द्वारा संयोजित हो सकता है। इसी प्रकार, SCN^- आयन सल्फर अथवा नाइट्रोजन परमाणु द्वारा संयोजित हो सकता है।

(घ) उपसहसंयोजन संख्या (Coordination Number)

एक संकुल में धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या (CN) उससे आबंधित लिगण्डों के उन दाता परमाणुओं की संख्या के बराबर होती है, जो सीधे धातु आयन से जुड़े हों।

उदाहरणार्थ, संकुल आयनों, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ तथा $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, में Pt तथा Ni की उपसहसंयोजन संख्या क्रमशः 6 तथा 4 हैं। इसी प्रकार संकुल आयनों, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ और $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, में Fe और Co दोनों की समन्वय संख्या 6 है क्योंकि $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ तथा en, (एथेन-1,2-डाइएमीन) द्विदंतुर लिगण्ड हैं।

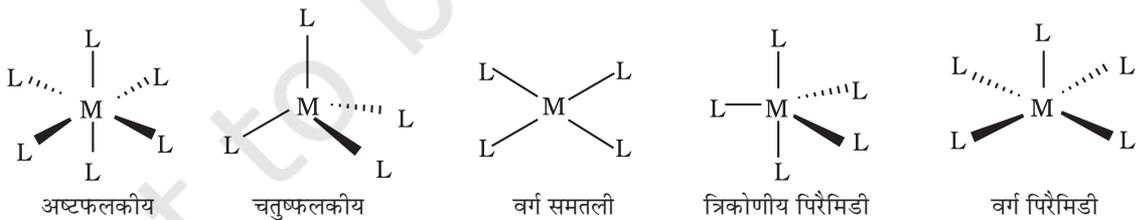
यहाँ यह जान लेना आवश्यक है कि केंद्रीय परमाणु/आयन की उपसहसंयोजन संख्या केंद्रीय परमाणु/आयन तथा लिगण्ड के मध्य बने केवल σ (सिग्मा) आबंधों की संख्या के आधार पर ही निर्धारित की जाती है। यदि लिगण्ड तथा केंद्रीय परमाणु/आयन के मध्य π (पाई) आबंध बने हों तो उन्हें नहीं गिना जाता।

(च) समन्वय मंडल (Coordination Sphere)

केंद्रीय परमाणु/ आयन से जुड़े लिगण्डों को गुरु कोष्ठक में लिखा जाता है तथा ये सभी मिलकर **समन्वय मंडल (coordination sphere)** कहलाते हैं। आयननीय समूह गुरु कोष्ठक के बाहर लिखे जाते हैं तथा ये प्रतिआयन कहलाते हैं। उदाहरणार्थ, संकुल $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, में $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ समन्वय मंडल है तथा K^+ प्रति आयन है।

(छ) समन्वय बहुफलक (Coordination Polyhedron)

केंद्रीय परमाणु/ आयन से सीधे जुड़े लिगण्ड परमाणुओं की दिक्स्थान व्यवस्था (spacial arrangement) को समन्वय बहुफलक कहते हैं। इनमें अष्टफलकीय, वर्ग समतलीय तथा चतुष्फलकीय मुख्य हैं। उदाहरणार्थ, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अष्टफलकीय है, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ चतुष्फलकीय है तथा $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ वर्ग समतलीय है। चित्र 9.1 में विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ दर्शायी गई हैं।



चित्र 9.1- विभिन्न समन्वय बहुफलकों की आकृतियाँ—M केंद्रीय परमाणु/आयन को तथा L एकदंतुर लिगण्ड को प्रदर्शित करता है।

(ज) केंद्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण संख्या

एक संकुल में केंद्रीय परमाणु से जुड़े सभी लिगण्डों को यदि उनके साझे के इलेक्ट्रॉन युगलों सहित हटा लिया जाए तो केंद्रीय परमाणु पर उपस्थित आवेश को उसकी ऑक्सीकरण संख्या कहते हैं। ऑक्सीकरण संख्या को उपसहसंयोजन सत्ता के नाम में केंद्रीय परमाणु के संकेत

के साथ कोष्ठक में रोमन अंक से दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ में कॉपर का ऑक्सीकरण अंक +1 है तथा इसे Cu(I) लिखा जाता है।

(झ) होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक संकुल (Homoleptic and Heteroleptic Complexes)

संकुल जिनमें धातु परमाणु केवल एक प्रकार के दाता समूह से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, होमोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं। संकुल जिनमें धातु परमाणु एक से अधिक प्रकार के दाता समूहों से जुड़ा रहता है, उदाहरणार्थ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, हेट्रोलेप्टिक संकुल कहलाते हैं।

9.3 उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण

9.3.1 एककेंद्रीय उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र

उपसहसंयोजन रसायन में, विशेषतः समावयवों पर विचार करते समय सूत्रों व नामों को असंदिग्ध तथा सुस्पष्ट तरीके से लिखने के लिए नामकरण का बहुत महत्व है। उपसहसंयोजन सत्ता के सूत्र तथा जो नाम अपनाए गए हैं वे इंटरनेशनल यूनियन ऑफ प्योर एंड ऐप्लाइड कैमिस्ट्री (IUPAC) की अनुशंसाओं पर आधारित हैं।

यौगिक का सूत्र उसके संघटन से संबंधित आधारभूत सूचना को संक्षिप्त तथा सुगम रूप से प्रकट करने का एक तरीका है। एककेंद्रीय उपसहसंयोजन सत्ता में एक केंद्रीय धातु परमाणु होता है। सूत्र लिखते समय निम्नलिखित नियम प्रयुक्त होते हैं—

- सर्वप्रथम केंद्रीय परमाणु लिखा जाता है।
- तत्पश्चात् लिगण्डों को अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखा जाता है। लिगण्ड की स्थिति उसके आवेश पर निर्भर नहीं करती।
- बहुदंतुर लिगण्ड भी अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। संकेताक्षर में लिखे हुए लिगण्ड के प्रथम अक्षर को ध्यान में रखकर वर्णमाला के क्रम में उसकी स्थिति निर्धारित की जाती है।
- संपूर्ण उपसहसंयोजन सत्ता, आवेशित हो अथवा न हो, उसके सूत्र को एक गुरुकोष्ठक में लिखा जाता है। यदि लिगण्ड बहुपरमाणुक हों तो, उनके सूत्रों को कोष्ठक में लिखते हैं। संकेताक्षर में लिखे लिगण्ड को भी कोष्ठक में लिखते हैं।
- समन्वय मंडल धातु तथा लिगण्डों के सूत्रों के मध्य स्थान नहीं छोड़ा जाता।
- जब आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता का सूत्र बिना किसी प्रतिआयन के लिखते हैं तो उपसहसंयोजन सत्ता का आवेश गुरु कोष्ठक के बाहर दाईं ओर मूर्धांक (superscript) के रूप में लिखा जाता है जिसमें पहले आवेश की संख्या और फिर आवेश का चिह्न लिखते हैं। उदाहरणार्थ, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, आदि।
- धनायन के आवेश को ऋणायन के आवेश से संतुलित किया जाता है।

नोट— सन् 2004 में IUPAC ने अनुशंसा की है कि लिगण्डों को वर्णमाला के आधार पर चुनना चाहिए, आवेश के आधार पर नहीं।

9.3.2 एककेंद्रीय उपसहसंयोजन यौगिकों का नामकरण

उपसहसंयोजन यौगिकों के नाम योगात्मक नामकरण के सिद्धांत के आधार पर लिखे जाते हैं। इस प्रकार धातु के चारों ओर जुड़े समूहों को पहचानकर उनके नाम उपयुक्त गुणक सहित धातु के नाम से पूर्व सूचीबद्ध किए जाते हैं। उपसहसंयोजन यौगिकों के नामकरण में निम्नलिखित नियम प्रयुक्त होते हैं—

- धनायन अथवा ऋणायन दोनों में से कोई भी आवेशयुक्त उपसहसंयोजन सत्ता में सर्वप्रथम धनायन का नाम लिखा जाता है।

- (ii) केंद्रीय परमाणु/ आयन के नाम से पूर्व लिगण्डों के नाम वर्णमाला के क्रम में लिखे जाते हैं। (यह प्रक्रिया सूत्र लिखने के विपरीत है।)
- (iii) ऋणावेशित लिगण्डों के नाम के अंत में -o आता है, उदासीन तथा धनावेशित लिगण्डों के नाम नहीं बदलते। कुछ अपवाद हैं, जैसे H₂O के लिए एक्वा NH₃ के लिए ऐम्मीन, CO के लिए कार्बोनिल तथा NO के लिए नाइट्रोसिल। जब इन्हें उपसहसंयोजन सत्ता के सूत्र में लिखना होता है तो इनको कोष्ठक () में लिखा जाता है।
- (iv) यदि उपसहसंयोजन सत्ता में एक ही प्रकार के लिगण्ड संख्या में एक से अधिक हों तो उनकी संख्या दर्शाने के लिए उनके नाम से पूर्व डाइ, ट्राइ आदि शब्द (पद) प्रयुक्त किए जाते हैं। जब लिगण्ड के नाम में आंकिक पूर्व लग्न हो तब बिस, ट्रिस, टेट्राकिस आदि शब्द (पद) प्रयुक्त होते हैं तथा ऐसे लिगण्ड कोष्ठक में लिखे जाते हैं। उदाहरणार्थ, [NiCl₂(PPh₃)₂] का नाम होगा—
डाइक्लोरिडोबिस(ट्राइफेनिलफॉस्फीन)निकैल (II)
- (v) धनावेशित, ऋणावेशित तथा उदासीन उपसहसंयोजन सत्ता में धातु की ऑक्सीकरण अवस्था को रोमन अंकों में कोष्ठक में दर्शाते हैं।
- (vi) यदि संकुल आयन एक धनायन हो तो धातु का नाम वही लिखते हैं जो तत्व का नाम होता है। उदाहरणार्थ, धनावेशित संकुल आयन में Co को कोबाल्ट तथा Pt को प्लैटिनम कहते हैं। यदि संकुल आयन एक ऋणायन हो तो धातु के नाम के अन्त में अनुलग्न - ऐट (ate) लगाया जाता है। उदाहरणार्थ, संकुल ऋणायन [Co(SCN)₄]²⁻ में Co को कोबाल्टेट कहते हैं। कुछ धातुओं के लिए उनके संकुल ऋणायनों के नाम में धातु के लेटिन नाम प्रयुक्त होते हैं, उदाहरणार्थ, Fe के लिए फेरेट।
- (vii) उदासीन संकुल का नाम भी संकुल धनायन की भांति ही लिखा जाता है।

नोट— यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि सन् 2004 में IUPAC द्वारा की गई अनुशांसा के अनुसार ऋणावेशित लिगण्डों के नाम के अंत में -इडो (-ido) जुड़ता है, अतः क्लोरो को क्लोरिडो लिखते हैं।

निम्नलिखित उदाहरण उपसहसंयोजन यौगिकों की नामकरण प्रणाली स्पष्ट करते हैं—

1. [Cr(NH₃)₃(H₂O)₃]Cl₃ का नाम निम्नलिखित होगा—

ट्राइऐम्मीनट्राइएक्वाक्रोमियम (III) क्लोराइड

स्पष्टीकरण— संकुल आयन गुरु कोष्ठक में है, जो एक धनायन है। अंग्रेजी वर्ण माला के क्रमानुसार ऐम्मीन लिगण्ड एक्वा लिगण्ड से पूर्व लिखे जाते हैं। चूँकि इसमें तीन क्लोराइड आयन हैं इसलिए संकुल आयन पर +3 आवेश होना चाहिए। (चूँकि यौगिक आवेश की दृष्टि से उदासीन है) संकुल आयन पर विद्यमान आवेश तथा लिगण्डों पर उपस्थित आवेश के आधार पर धातु की ऑक्सीकरण संख्या की गणना की जा सकती है। इस उदाहरण में सभी लिगण्ड उदासीन अणु हैं। अतः क्रोमियम का ऑक्सीकरण अंक वही होगा जो संकुल आयन पर उपस्थित आवेश है, यहाँ यह + 3 है।

नोट— यहाँ यह ध्यान देने योग्य है कि धनायन व ऋणायन दोनों में एक ही प्रकार के धातु आयन हैं फिर भी इनमें धातुओं के नाम भिन्न हैं।

2. [Co(H₂NCH₂CH₂NH₂)₃]₂(SO₄)₃ का नाम निम्नलिखित होगा—

ट्रिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट (III) सल्फेट

स्पष्टीकरण— इस अणु में सल्फेट प्रतिआयन है, क्योंकि यहाँ तीन सल्फेट आयन दो जटिल आयनों से आर्बधित हैं, अतः प्रत्येक संकुल धनायन पर +3 आवेश होगा। इसके अतिरिक्त एथेन-1,2-डाइऐमीन एक उदासीन अणु है, अतः संकुल आयन में कोबाल्ट

की ऑक्सीकरण संख्या +3 ही होनी चाहिए। यह स्मरण रहे कि एक आयनिक यौगिक के नाम में कभी भी धनायनों और ऋणायनों की संख्या नहीं दर्शाई जाती।

3. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ का नाम निम्नलिखित होगा—

डाइऐम्मीनसिल्वर(I)डाइसायनिडोअर्जेन्टे(I)

उदाहरण 9.2

निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए—

- टेट्राऐम्मीनएक्वाक्लोरोडिकोबाल्ट(III)क्लोराइड
- पोटैशियम टेट्राहाइड्रॉक्सिडोजिकेट(II)
- पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोऐलुमिनेट(III)
- डाइक्लोरोडिबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट(III)
- टेट्राकार्बोनिलनिकल(0)

हल

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
- $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$
- $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

उदाहरण 9.3

निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए—

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]$
- $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]\text{Cl}$
- $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$

हल

- डाइऐम्मीनक्लोरोडिनाइट्रिटो-N-प्लैटिनम (II)
- पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोक्रोमेट (III)
- डाइक्लोरोडिबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)कोबाल्ट (III)क्लोराइड
- पेन्टाऐम्मीनकार्बोनेटोकोबाल्ट (III)क्लोराइड
- मर्क्युरी (I) टेट्राथायोसायनेटो-S-कोबाल्टेट (III)

पाठ्यनिहित प्रश्न

9.1 निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के सूत्र लिखिए—

- टेट्राऐम्मीनडाइएक्वाकोबाल्ट (III)क्लोराइड
- पोटैशियम टेट्रासायनिडोनिक्लेट (II)
- ट्रिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)क्रोमियम (III)क्लोराइड
- ऐम्मीनब्रोमिडोक्लोरोडिनाइट्रिटो-N-प्लैटिनेट (II)
- डाइक्लोरोबिस(एथेन-1, 2-डाइऐमीन)प्लैटिनम (IV)नाइट्रेट
- आयरन(III)हेक्सासायनिडोफेरेट(II)

9.2 निम्नलिखित उपसहसंयोजन यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए—

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
- $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$
- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$

9.4 उपसहसंयोजन यौगिकों में समावयवता

समावयवी ऐसे दो या इससे अधिक यौगिक होते हैं जिनके रासायनिक सूत्र समान होते हैं परंतु परमाणुओं की व्यवस्था भिन्न होती है। परमाणुओं की भिन्न व्यवस्थाओं के कारण इनके एक या अधिक भौतिक अथवा रासायनिक गुणों में भिन्नता होती है। उपसहसंयोजन यौगिकों में दो प्रमुख प्रकार की समावयवताएं ज्ञात हैं। इनमें से प्रत्येक को पुनः प्रविभाजित किया जा सकता है।

1. त्रिविम समावयवता

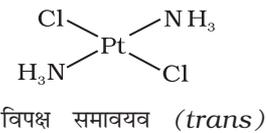
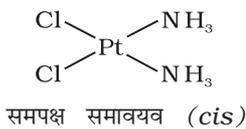
(क) ज्यामितीय समावयवता (ख) ध्रुवण समावयवता

2. संरचनात्मक समावयवता

(क) बंधनी समावयवता (ग) आयनन समावयवता
(ख) उपसहसंयोजन समावयवता (घ) विलायकयोजन समावयवता

त्रिविमीय समावयवों के रासायनिक सूत्र व रासायनिक आबंध समान होते हैं परंतु उनकी दिक्-स्थान व्यवस्थाएं भिन्न होती हैं। संरचनात्मक समावयवों में आबंध भिन्न होते हैं। इन समावयवों का वर्णन विस्तार से नीचे किया जा रहा है।

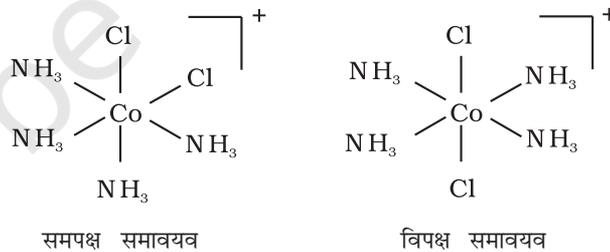
9.4.1 ज्यामितीय समावयवता



चित्र 9.2— $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)

इस प्रकार की समावयवता हेट्रोलेप्टिक संकुलों में पाई जाती है जिनमें लिगण्डों की भिन्न ज्यामितीय व्यवस्थाएं संभव हो सकती हैं। इस प्रकार के व्यवहार के प्रमुख उदाहरण 4 व 6 उपसहसंयोजन संख्या वाले संकुलों में पाए जाते हैं। $[MX_2L_2]$ सूत्र (X तथा L एकदंतुर लिगण्ड हैं) के वर्ग समतली संकुल में दो X लिगण्ड **समपक्ष** (cis) समावयव में पास-पास जुड़े रहते हैं अथवा **विपक्ष** (trans) समावयव में एक-दूसरे के विपरीत जैसा चित्र 9.2 में दर्शाया गया है।

MABXL (जहाँ A, B, X, L एकदंतुर लिगण्ड हैं) सूत्र वाले दूसरी प्रकार के वर्ग समतलीय संकुल के तीन समावयव होंगे— दो **समपक्ष** तथा एक **विपक्ष**। आप इनकी संरचनाएं बनाने का प्रयास कर सकते हैं। इस प्रकार की समावयवता चतुष्फलकीय ज्यामिति में संभव नहीं है परंतु $[MX_2L_4]$ सूत्र वाले अष्टफलकीय संकुलों में, जिनमें दो लिगण्ड X एक-दूसरे के **समपक्ष** या **विपक्ष** हों; ऐसा व्यवहार संभव है (चित्र 9.3)।

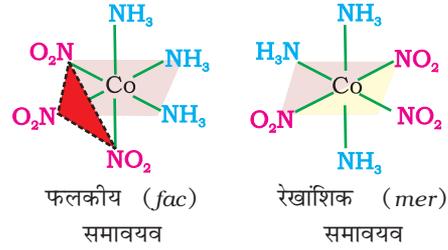
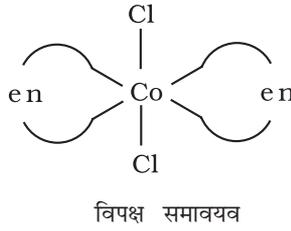
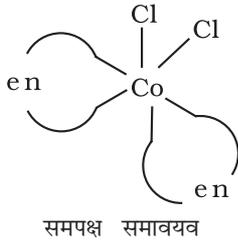


चित्र 9.3— $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)

इस प्रकार की समावयवता उन संकुलों में भी पाई जाती है जिनका सूत्र $[MX_2(L-L)_2]$ होता है तथा जिनमें द्विदंतुर लिगण्ड L-L होते हैं। उदाहरणार्थ, $[NH_2CH_2CH_2NH_2(en)]$ में (चित्र 9.4)।

$[Ma_3b_3]$ प्रकार के अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता जैसे $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ में एक अन्य प्रकार की ज्यामितीय समावयवता पाई जाती है। यदि एक ही लिगण्ड के तीन निकटवर्ती दाता परमाणु अष्टफलकीय फलक के कोनों पर स्थित हों तो **फलकीय** [facial, (fac)]

समावयवी प्राप्त होते हैं। यदि ये तीन दाता परमाणु अष्टफलक के ध्रुववृत्त पर स्थित हों तो रेखांशिक [meridional (mer)] समावयवी प्राप्त होते हैं। (चित्र 9.5)।



चित्र 9.4- $[CoCl_2(en)_2]$ के ज्यामितीय समावयव (समपक्ष एवं विपक्ष)

चित्र 9.5- $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ के फलकीय (fac) तथा रेखांशिक (mer) समावयवी

उदाहरण 9.4

वे चतुष्फलकीय संकुल जिनमें दो भिन्न प्रकार के एकदंतुर लिगण्ड केंद्रीय धातु आयन से जुड़े हों, ज्यामितीय समावयवता क्यों नहीं दर्शाते?

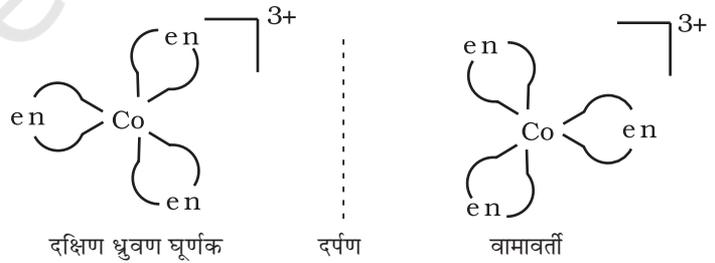
हल

चतुष्फलकीय संकुल ज्यामितीय समावयवता नहीं दर्शाते, क्योंकि इनमें केंद्रीय धातु परमाणु से जुड़े एकदंतुर लिगण्डों की सापेक्ष स्थितियाँ आपस में एक जैसी होती हैं।

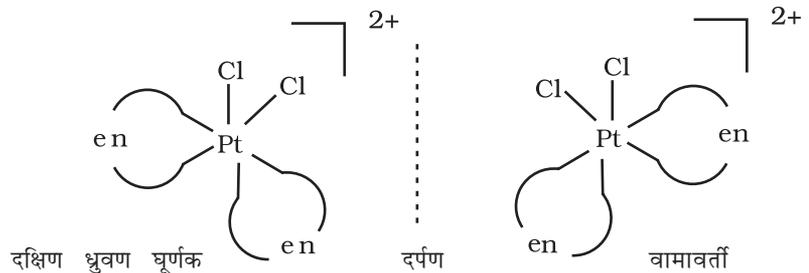
9.4.2 ध्रुवण समावयवता

ध्रुवण समावयव एक-दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब होते हैं जिन्हें एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किया जा सकता। इन्हें प्रतिबिंब रूप या एनैन्टिओमर (enantiomers) कहते हैं। अणु अथवा आयन जो एक-दूसरे पर अध्यारोपित नहीं किए जा सकते, काइरल (chiral) कहलाते हैं। ये दो रूप दक्षिण-ध्रुवण घूर्णक (d) और वामावर्ती (l) कहलाते हैं, यह इस बात पर निर्भर करता है कि ये ध्रुवणमापी (polarimeter) में समतल ध्रुवित प्रकाश को किस दिशा में घूर्णित करते हैं (d दाईं तरफ घूर्णित करता है तथा l बाईं तरफ)। प्रकाशिक समावयवता सामान्य रूप से द्विदंतुर लिगण्ड युक्त अष्टफलकीय संकुलों में पाई जाती है (चित्र 9.6)। $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ के समान उपसहसंयोजक समूह में केवल समपक्ष रूप प्रकाशिक समावयवता दर्शाता है (चित्र 9.7)।

चित्र 9.6- $[Co(en)_3]^{3+}$ के ध्रुवण समावयव (d तथा l)



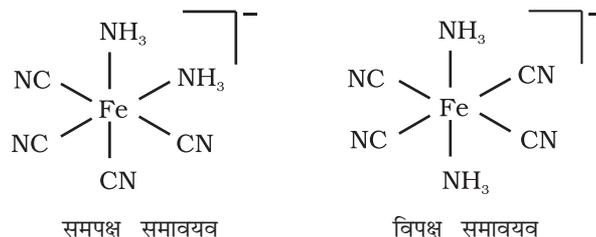
चित्र 9.7- समपक्ष, $[PtCl_2(en)_2]^{2+}$ के ध्रुवण समावयव (d तथा l)



उदाहरण 9.5

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]^-$ के ज्यामितीय समावयवों की संरचनाएं दर्शाइए।

हल



उदाहरण 9.6

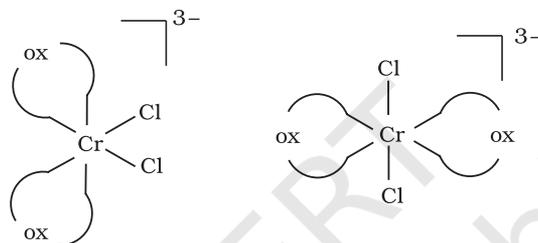
निम्नलिखित दो उपसहसंयोजन सत्ता में से कौन-सा काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है?

(क) समपक्ष $-\text{[CrCl}_2(\text{ox})_2\text{]}^{3-}$

(ख) विपक्ष $-\text{[CrCl}_2(\text{ox})_2\text{]}^{3-}$

हल

ये दो उपसहसंयोजन सत्ता निम्न प्रकार से प्रदर्शित की जा सकती हैं -



(क) समपक्ष $[\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$

(ख) विपक्ष $[\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$

इन दोनों में से (क) समपक्ष- $[\text{CrCl}_2(\text{ox})_2]^{3-}$ काइरल (ध्रुवण घूर्णक) है।

9.4.3 बंधनी समावयवता

उभयदंती संलग्नी युक्त उपसहसंयोजन यौगिक में बंधनी समावयवता पाई जाती है। इस प्रकार की समावयवता का एक सरल उदाहरण है— थायोसायनेट लिगण्ड, NCS^- , युक्त संकुल यह लिगण्ड नाइट्रोजन द्वारा धातु से बंधित हो कर M-NCS तथा सल्फर द्वारा बंधित होकर M-SCN देता है। जॉर्जेनसेन ने $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, संकुल में इस प्रकार के व्यवहार की खोज की। संकुल, जिसमें नाइट्राइट लिगण्ड ऑक्सीजन के द्वारा ($-\text{ONO}$) धातु से जुड़ा रहता है, लाल रंग का होता है तथा जिसमें नाइट्राइट लिगण्ड नाइट्रोजन ($-\text{NO}_2$) के द्वारा धातु से जुड़ता है, पीले रंग का होता है।

9.4.4 उपसहसंयोजन समावयवता

किसी संकुल में उपस्थित भिन्न धातुओं की धनायनिक एवं ऋणायनिक उपसहसंयोजन सत्ता के मध्य लिगण्डों के अंतरपरिवर्तन से इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है। संकुल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ इसका एक उदाहरण है, जिसमें NH_3 लिगण्ड Co^{3+} से बंधित हैं तथा CN^- लिगण्ड Cr^{3+} से। इसके उपसहसंयोजन समावयव $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ में, NH_3 लिगण्ड Cr^{3+} से जुड़े हैं तथा CN^- लिगण्ड Co^{3+} से।

9.4.5 आयनन समावयवता

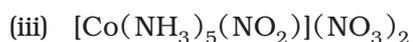
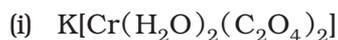
जब किसी संकुल में उसका प्रतिआयन स्वयं एक संभावित लिगण्ड हो तथा किसी लिगण्ड को प्रतिस्थापित कर सके और विस्थापित लिगण्ड प्रतिआयन बन सके, तो इस प्रकार की समावयवता उत्पन्न होती है। संकुल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ तथा $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ आयनन समावयवता के उदाहरण हैं।

9.4.6 विलायकयोजन समावयवता

जब जल विलायक के रूप में प्रयुक्त होता है तो इस प्रकार की समावयवता 'हाइड्रेट समावयवता' कहलाती है। यह आयनन समावयवता के समान है। विलायकयोजन समावयवों में केवल इतना अंतर होता है कि एक समावयव में विलायक अणु धातु आयन से लिगण्ड के रूप में सीधा बंधित रहता है तथा दूसरे समावयव में विलायक अणु संकुल के क्रिस्टल जालक में मुक्त रूप से विद्यमान रहता है। इस प्रकार का एक उदाहरण है—एक्वासंकुल $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (बैंगनी) तथा इसका विलायकयोजन समावयव $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (भूरा-हरा)।

पाठ्यनिहित प्रश्न

9.3 निम्नलिखित संकुलों द्वारा प्रदर्शित समावयवता का प्रकार बतलाइए तथा इन समावयवों की संरचनाएं बनाइए।



9.4 इसका प्रमाण दीजिए कि $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$ तथा $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ आयनन समावयव हैं।

9.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन

उपसहसंयोजक यौगिकों में आबंधन की प्रकृति का वर्णन सर्वप्रथम वर्नर ने किया था। परंतु यह सिद्धांत निम्न आधारभूत प्रश्नों का उत्तर नहीं दे सका—

- क्यों कुछ ही तत्वों में उपसहसंयोजन यौगिक बनाने का विशिष्ट गुण पाया जाता है?
- उपसहसंयोजन यौगिकों के आबंधों में दिशात्मक गुण क्यों पाए जाते हैं?
- क्यों उपसहसंयोजन यौगिकों में विशिष्ट चुंबकीय तथा ध्रुवण घूर्णक गुण पाए जाते हैं?

उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन की प्रकृति को समझने के लिए अनेक प्रस्ताव दिए गए यथा संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT), क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT), लिगण्ड क्षेत्र सिद्धांत (LFT), आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT)। हम यहाँ केवल VBT तथा CFT के प्राथमिक विवेचन पर ही अपना ध्यान केंद्रित करेंगे।

9.5.1 संयोजकता आबंध सिद्धांत

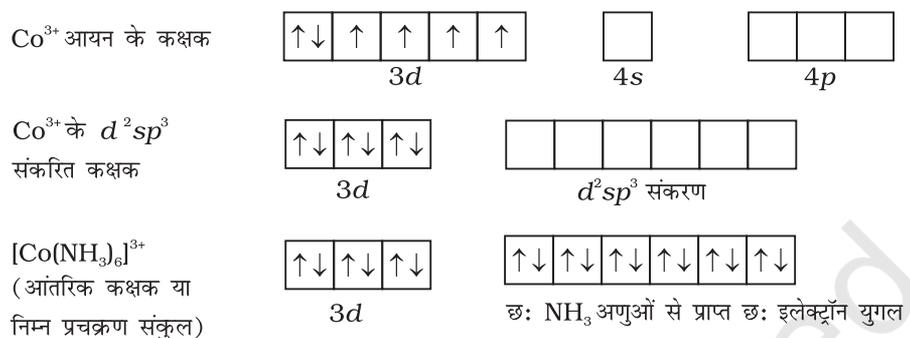
इस सिद्धांत के अनुसार, लिगण्डों के प्रभाव में धातु परमाणु/ आयन अपने $(n-1)d, ns, np$ अथवा ns, np, nd कक्षकों का उपयोग संकरण के लिए कर सकता है जिससे विभिन्न ज्यामितियों जैसे अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय, वर्ग समतली आदि के समकक्ष कक्षक उपलब्ध हो सकें (सारणी 9.2)। ये संकरित कक्षक उन लिगण्ड कक्षकों के साथ अतिव्यापन करते हैं जो अपना इलेक्ट्रॉन युगल आबंधन के लिए इन्हें दान करते हैं। इसे निम्न उदाहरणों द्वारा स्पष्ट किया गया है।

सारणी 9.2— कक्षकों की संख्या तथा संकरणों के प्रकार

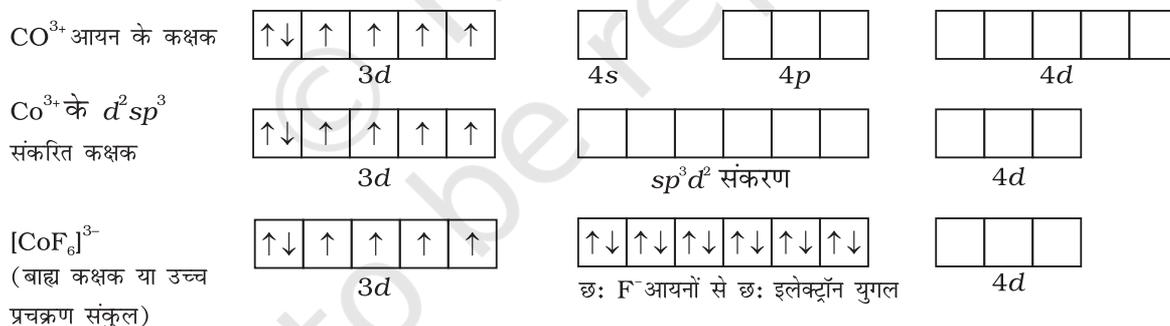
समन्वय संख्या	संकरण का प्रकार	संकरित कक्षकों का आकाशीय वितरण
4	sp^3	चतुष्फलकीय
4	dsp^2	वर्ग समतली
5	sp^3d	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी
6	sp^3d^2	अष्टफलकीय
6	d^2sp^3	अष्टफलकीय

संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर संकुल के चुंबकीय व्यवहार से सामान्यतः इसकी ज्यामिति का अनुमान लगाया जा सकता है।

प्रतिचुंबकीय अष्टफलकीय संकुल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ में, कोबाल्ट आयन +3 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^6$ है। इसकी संकरण योजना निम्न प्रकार से है—

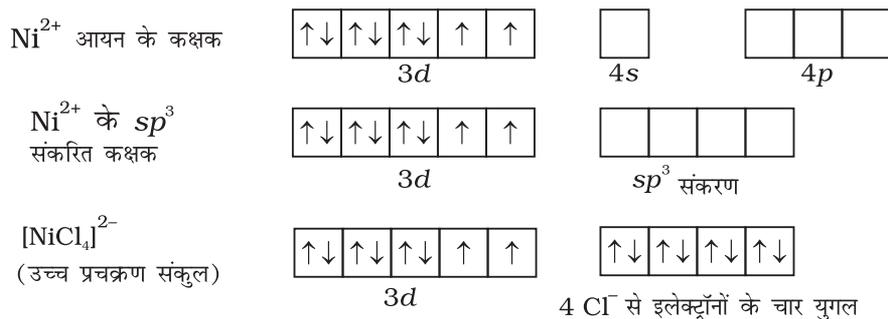


छ: NH₃ अणुओं से प्रत्येक का एक इलेक्ट्रॉन युगल छ: संकरित कक्षकों में स्थान ग्रहण करता है। इस प्रकार संकुल की ज्यामिति अष्टफलकीय है तथा अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण यह प्रतिचुंबकीय है। इस संकुल के निर्माण के लिए संकरण में आंतरिक d कक्षक ($3d$) प्रयुक्त होते हैं, संकुल, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ आंतरिक कक्षक संकुल (inner orbital complex) या निम्न प्रचक्रण संकुल (low spin complex) या प्रचक्रण युग्मित संकुल (spin paired complex) कहलाता है। अनुचुंबकीय अष्टफलकीय संकुल, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ संकरण (sp^3d^2) के लिए बाह्य कक्षक ($4d$) प्रयुक्त करता है। इसीलिए यह बाह्य कक्षक (outer orbital) या उच्च प्रचक्रण (high spin) या प्रचक्रण मुक्त संकुल (spin free complex) कहलाता है। इस प्रकार—

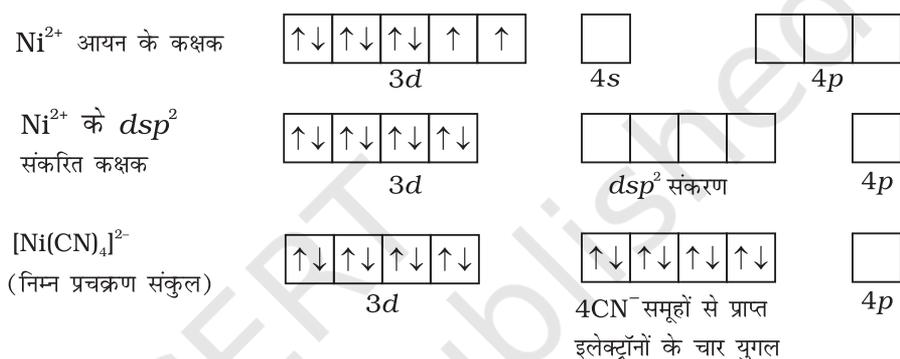


चतुष्फलकीय संकुलों में एक s तथा तीन p कक्षक के संकरण से चार समतुल्य कक्षक बनते हैं जो चतुष्फलकीय रूप से अभिविन्यासित होते हैं। यह $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ के लिए नीचे दर्शाया गया है। यहाँ निकैल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसकी संकरण योजना को अगले पृष्ठ पर चित्र में दर्शाया गया है।

प्रत्येक Cl^- आयन एक इलेक्ट्रॉन युगल दान करता है। दो अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण यौगिक अनुचुंबकीय है। इसी प्रकार, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ की ज्यामिति चतुष्फलकीय परंतु प्रतिचुंबकीय है, क्योंकि निकैल शून्य ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं।



वर्ग समतलीय संकुलों में dsp^2 संकरण पाया जाता है। $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ इसका एक उदाहरण है। यहाँ निकैल +2 ऑक्सीकरण अवस्था में है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $3d^8$ है। इसकी संकरण योजना निम्न है—



प्रत्येक संकरित कक्षक एक सायनाइड आयन से एक इलेक्ट्रॉन युगल प्राप्त करता है। अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की अनुपस्थिति के कारण संकुल प्रतिचुंबकीय है। यह मुख्य रूप से ध्यान देने योग्य है कि संकरित कक्षकों का वास्तविक अस्तित्व नहीं है। वास्तव में, संकरण प्रयुक्त परमाणु कक्षकों के तरंग फलन का एक गणितीय परिचालन है।

9.5.2 उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय गुण

उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय आघूर्ण का मापन चुंबकीय प्रवृत्ति (magnetic susceptibility) प्रयोगों द्वारा किया जा सकता है। इसके परिणामों का उपयोग संकुलों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या तथा संरचनाओं की जानकारी के लिए किया जा सकता है।

प्रथम संक्रमण श्रेणी के धातुओं के उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय आँकड़ों का विवेचनात्मक अध्ययन कुछ जटिलता दर्शाता है। धातु आयनों के लिए जिनके d कक्षकों में तीन तक इलेक्ट्रॉन होते हैं, जैसे Ti^{3+} (d^1); V^{3+} (d^2); Cr^{3+} (d^3); इनमें $4s$ तथा $4p$ के कक्षकों के साथ अष्टफलकीय संकरण हेतु दो d कक्षक उपलब्ध हैं। इन मुक्त आयनों तथा इनकी उपसहसंयोजन सत्ता का चुंबकीय व्यवहार समान होता है। जब तीन से अधिक $3d$ इलेक्ट्रॉन उपस्थित हों तो अष्टफलकीय संकरण हेतु आवश्यक $3d$ कक्षकों के युगल सीधे उपलब्ध नहीं होते (हुंड के नियमानुसार)। इस प्रकार, d^4 (Cr^{2+} , Mn^{3+}), d^5 (Mn^{2+} , Fe^{3+}), d^6 (Fe^{2+} , Co^{3+}) के लिए रिक्त d कक्षकों के युगल केवल $3d$ इलेक्ट्रॉनों के युगलित होने से उपलब्ध होते हैं, फलस्वरूप क्रमशः दो, एक व शून्य अयुगलित इलेक्ट्रॉन बचे रहते हैं।

अनेक स्थितियों, विशेषतौर से d^6 युक्त आयनों के उपसहसंयोजन यौगिकों में, चुंबकीय मान उच्चतम प्रचक्रण युगमन से मेल खाते हैं। परंतु, d^4 और d^5 स्पीशीज से युक्त आयनों

के युक्त संकुलों में जटिलताएं पाई जाती हैं। $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण दो अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के कारण है जबकि $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण चार अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के कारण है; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ का चुंबकीय आघूर्ण एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन के कारण है जबकि $[\text{FeF}_6]^{3-}$ का अनुचुंबकीय आघूर्ण पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉनों के लिए है। $[\text{CoF}_6]^{3-}$ चार अयुगलित इलेक्ट्रॉन युक्त अनुचुंबकीय संकुल आयन है जबकि $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ प्रतिचुंबकीय। यह असंगति संयोजकता आबंध सिद्धांत द्वारा आंतरिक कक्षक तथा बाह्य कक्षक संकुलों के बनने के आधार पर स्पष्ट की जा सकती है। $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ तथा $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ आंतरिक कक्षक संकुल हैं तथा प्रत्येक में धातु की संकरण अवस्था d^2sp^3 है। इनमें पहले दो संकुल अनुचुंबकीय तथा तीसरा प्रतिचुंबकीय है। दूसरी ओर $[\text{MnCl}_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ तथा $[\text{CoF}_6]^{3-}$ बाह्य कक्षक संकुल हैं जिनमें धातु की संकरण अवस्था sp^3d^2 है और इनकी अनुचुंबकीय प्रकृति क्रमशः चार, पाँच और चार अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण है।

उदाहरण 9.7

$[\text{MnBr}_4]^{2-}$ के 'केवल-प्रचक्रण' चुंबकीय आघूर्ण का मान 5.9 BM है। संकुल आयन की ज्यामिति बतलाइए।

हल

चूँकि संकुल आयन में Mn^{2+} आयन की समन्वय संख्या 4 है, अतः यह या तो चतुष्फलकीय (sp^3 संकरण) या वर्गसमतल (dsp^2 संकरण) होगा। परंतु इस संकुल आयन का चुंबकीय आघूर्ण 5.9 BM है अतः d कक्षकों में पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण इसकी आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए न कि वर्ग समतलीय।

9.5.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत की सीमाएं

यद्यपि संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT), उपसहसंयोजन यौगिकों के बनने तथा उनकी संरचनाओं एवं चुंबकीय व्यवहार का व्यापक स्तर पर स्पष्टीकरण देता है, फिर भी इसमें निम्नलिखित कमियाँ हैं –

- इसमें अनेक प्रकार के पूर्वानुमान हैं।
- यह चुंबकीय आँकड़ों की कोई मात्रात्मक व्याख्या नहीं देता।
- यह उपसहसंयोजन यौगिकों द्वारा दर्शाए गए रंगों का स्पष्टीकरण नहीं देता।
- यह उपसहसंयोजन यौगिकों के ऊष्मागतिकीय और गतिक स्थायित्व की कोई भी मात्रात्मक व्याख्या नहीं करता।
- यह 4 समन्वयी संकुलों के लिए चतुष्फलकीय तथा वर्गसमतल संरचनाओं का सही अनुमान नहीं लगा पाता।
- यह दुर्बल तथा प्रबल लिगण्डों के मध्य विभेद नहीं करता।

9.5.4 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत

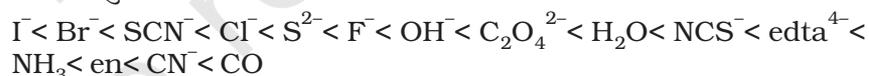
क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) एक स्थिर वैद्युत मॉडल है जिसके अनुसार धातु-लिगण्ड आबंध आयनिक होते हैं जो केवल धातु आयन तथा लिगण्ड के मध्य स्थिरवैद्युत अन्योन्य क्रियाओं द्वारा उत्पन्न होते हैं। ऋणावेशित लिगण्डों को एक बिंदु आवेश के रूप में एवं उदासीन लिगण्डों को बिंदु द्विध्रुवों के रूप में माना जाता है। किसी विलगित गैसीय धातु परमाणु/ आयन के पाँचों d -कक्षकों की ऊर्जा का मान बराबर होता है अर्थात् ये अपभ्रष्ट (degenerate) अवस्था में होते हैं। यह अपभ्रष्ट अवस्था तब तक बनी रहती है जब तक कि धातु परमाणु/ आयन के चारों ओर ऋणावेशों का एक गोलीयतः सममित क्षेत्र रहता है। परंतु किसी संकुल में जब यह ऋणावेशित क्षेत्र लिगण्डों के कारण (या तो ऋणायन या किसी द्विध्रुवीय अणु के

ऋणात्मक भाग जैसे NH_3 या H_2O होता है तो असममित हो जाता है और d कक्षकों की समभ्रंश अवस्था (degeneracy) समाप्त हो जाती है। इसके परिणामस्वरूप d कक्षकों का विपाटन हो जाता है। यह विपाटन (splitting) क्रिस्टल क्षेत्र की प्रकृति पर निर्भर करता है। हम यहाँ विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्रों में विपाटन को स्पष्ट करेंगे।

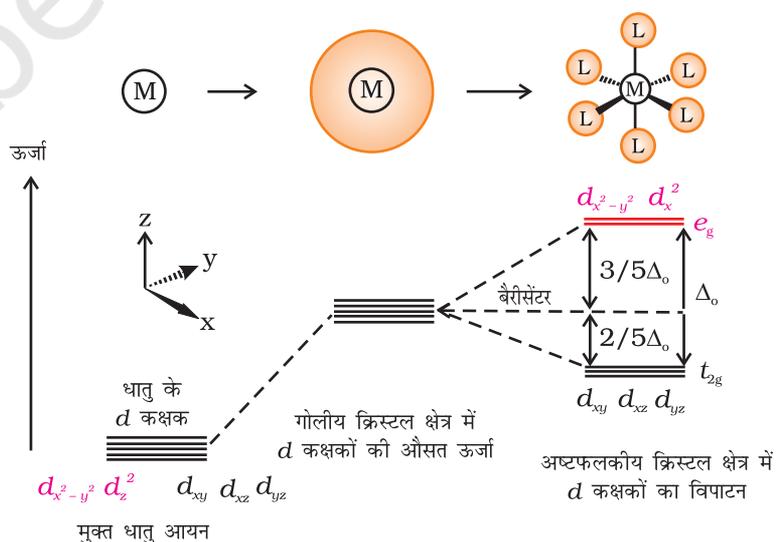
(क) अष्टफलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

एक अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता, जिसमें धातु परमाणु/आयन छः लिगण्डों द्वारा घिरा रहता है, में धातु के d कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों तथा लिगण्डों के इलेक्ट्रॉनों (या ऋणावेश) के मध्य प्रतिकर्षण होता है। जब धातु का d कक्षक लिगण्ड से दूर न होकर सीधा निर्दिष्ट होता है तो प्रतिकर्षण अधिक होता है। इस प्रकार $d_{x^2-y^2}$ तथा d_{z^2} कक्षक, जो लिगण्ड की दिशा वाले अक्षों पर हैं, अधिक प्रतिकर्षण अनुभव करते हैं तथा उनकी ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है एवं d_{xy} , d_{yz} और d_{zx} कक्षक, जो अक्षों के मध्य निर्दिष्ट होते हैं, की ऊर्जा गोलीय क्रिस्टल क्षेत्र की औसत ऊर्जा की तुलना में घट जाती है। इस प्रकार अष्टफलकीय संकुल में लिगण्ड इलेक्ट्रॉन-धातु इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षणों के कारण d कक्षकों की अपभ्रष्टता (degeneracy) हट जाती है तथा तीन निम्न ऊर्जा वाले, t_{2g} कक्षकों तथा दो उच्च ऊर्जा वाले, e_g कक्षकों के दो समुच्चय बनते हैं। इस प्रकार समान ऊर्जा वाले कक्षकों का, लिगण्डों की निश्चित ज्यामिति में उपस्थिति से दो समुच्चयों में विपाटन क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन (crystal field splitting) कहलाता है तथा समुच्चयों की ऊर्जा के अंतर को Δ_o (यहाँ o अधोलिखित अष्टफलक (octahedral) के लिए है) से दर्शाते हैं (चित्र 9.8)। इस प्रकार दो e_g कक्षकों की ऊर्जा में $(3/5)\Delta_o$ के बराबर वृद्धि होती है तथा तीन t_{2g} कक्षकों की ऊर्जा में $(2/5)\Delta_o$ के बराबर कमी आती है।

क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, Δ_o लिगण्ड तथा धातु आयन पर विद्यमान आवेश से उत्पन्न क्षेत्र पर निर्भर करता है। कुछ लिगण्ड प्रबल क्षेत्र उत्पन्न कर सकते हैं तथा ऐसी स्थिति में विपाटन अधिक होता है जबकि अन्य, दुर्बल क्षेत्र उत्पन्न करते हैं जिसके फलस्वरूप d कक्षकों का विपाटन कम होता है। सामान्यतः लिगण्डों को उनके बढ़ती हुई क्षेत्र प्रबलता के क्रम में एक श्रेणी में निम्नानुसार व्यवस्थित किया जा सकता है—



चित्र 9.8— अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों का विपाटन



इस प्रकार की श्रेणी **स्पेक्ट्रोमी रासायनिक श्रेणी** (spectrochemical series) कहलाती है। यह विभिन्न लिगण्डों के साथ बने संकुलों द्वारा प्रकाश के अवशोषण पर आधारित प्रायोगिक तथ्यों द्वारा निर्धारित श्रेणी है। आइए, हम अष्टफलकीय उपसहसंयोजन सत्ता में उपस्थित धातु आयन के d कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के वितरण को समझें। स्पष्टतः, d इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा वाले किसी एक t_{2g} कक्षक में जाएगा। d^2 तथा d^3 उपसहसंयोजन सत्ता में, हुंड के नियमानुसार d इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षकों में अयुगलित रहते हैं। d^4 आयनों के लिए, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के प्रारूप को दो संभावनाएं हैं— (i) चतुर्थ इलेक्ट्रॉन t_{2g} कक्षकों में पहले से विद्यमान इलेक्ट्रॉन के साथ युगलित हो सकता है या (ii) यह e_g स्तर में स्थान ग्रहण कर, युग्मन ऊर्जा के व्यय से बचता है। इनमें से कौन सी संभावना बनती है यह क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन, Δ_o तथा युग्मन ऊर्जा P (P एक कक्षक में इलेक्ट्रॉन युग्मन के लिए आवश्यक ऊर्जा है) के तुलनात्मक परिमाण पर निर्भर करता है।

निम्नलिखित दो विकल्प हैं—

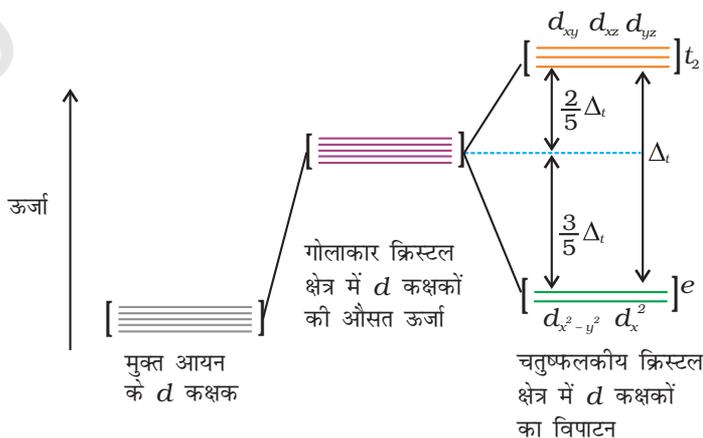
- यदि $\Delta_o < P$, हो तो चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक e_g कक्षक में जायेगा तथा अभिविन्यास $t_{2g}^3 e_g^1$ प्राप्त होगा। लिगण्ड जिनके लिए $\Delta_o < P$ होता है, **दुर्बल क्षेत्र लिगण्ड** कहलाते हैं और ये उच्च प्रकरण (high spin) संकुल बनाते हैं।
- यदि $\Delta_o > P$ हो तो, यह ऊर्जा की दृष्टि से अधिक अनुकूल होता है, अतः चौथा इलेक्ट्रॉन किसी एक t_{2g} कक्षक में जाएगा जिससे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $t_{2g}^4 e_g^0$ प्राप्त होगा। लिगण्ड जो इस प्रकार का प्रभाव उत्पन्न करते हैं **प्रबल क्षेत्र लिगण्ड** (strong field ligands) कहलाते हैं तथा ये निम्न प्रचक्रण संकुल बनाते हैं।

गणनाएं दर्शाती हैं कि d^4 से d^7 वाली उपसहसंयोजन सत्ता दुर्बल क्षेत्र संकुलों की अपेक्षा प्रबल क्षेत्र में अधिक स्थायी होते हैं।

(ख) चतुष्फलकीय उपसहसंयोजन समूहों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

चतुष्फलकीय सहसंयोजन सत्ता के विरचन में, d कक्षकों का विपाटन अष्टफलकीय से उलटा (चित्र 9.9) तथा कम होता है। समान धातु, समान लिगण्डों तथा समान धातु-लिगण्ड दूरी के लिए, यह दिखाया जा सकता है कि $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$, अतः कक्षकों की विपाटन ऊर्जा इतनी अधिक नहीं होती जो इलेक्ट्रॉनों को युग्मन के लिए बाध्य करे। इसीलिए, निम्न प्रचक्रण (low spin) विन्यास विरले ही देखा जाता है। 'g' सब्सक्रिप्ट का उपयोग अष्टफलकीय एवं वर्ग समतली संकुलों में करते हैं जिनमें समरूपता केन्द्र होता है। चूँकि चतुष्फलकीय संकुलों में समरूपता केन्द्र नहीं होता अतः ऊर्जा स्तर में 'g' सब्सक्रिप्ट का उपयोग नहीं करते।

चित्र 9.9— चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों का विपाटन



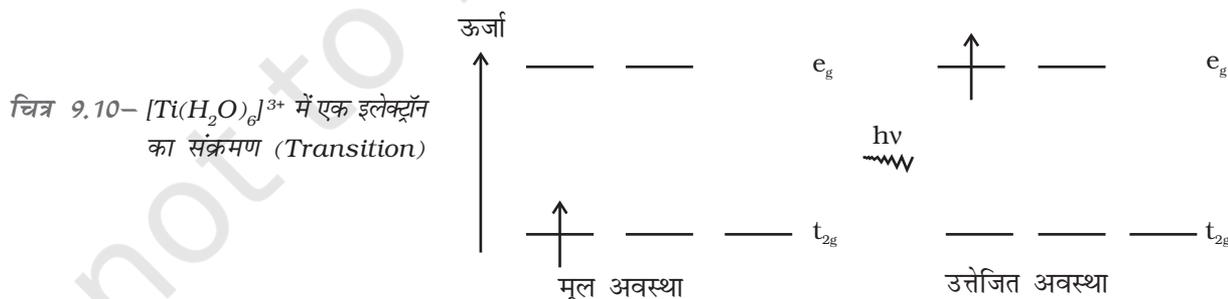
9.5.5 उपसहसंयोजन यौगिकों में रंग

इससे पहले के एकक में हमने पढ़ा कि संक्रमण धातुओं के संकुलों की एक विशेषता उनके रंगों का विस्तृत परास है। इसका अर्थ है कि जब श्वेत प्रकाश प्रतिदर्श (Sample) में से होकर बाहर निकलता है तो ये उसका कुछ भाग अवशोषित कर लेते हैं अतः बाहर निकलने वाला प्रकाश अब श्वेत नहीं रहता। संकुल का रंग वह दिखाई देता है जो उसके द्वारा अवशोषित रंग का पूरक होता है। पूरक रंग अवशोषण तरंगदैर्घ्य द्वारा उत्पन्न होता है। यदि संकुल हरा रंग अवशोषित करता है, तो यह लाल दिखाई पड़ता है। सारणी 9.3 में विभिन्न अवशोषित तरंगदैर्घ्य (वेवलेंथ) तथा प्रेक्षित रंग के मध्य संबंध दर्शाया गया है।

सारणी 9.3— कुछ उपसहसंयोजन सत्ताओं के प्रेक्षित रंग तथा अवशोषित प्रकाश तरंगदैर्घ्य के बीच संबंध

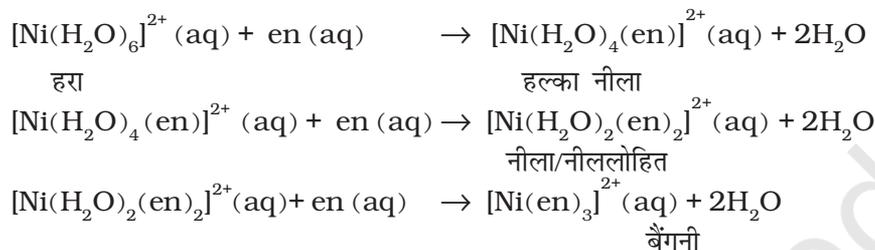
उपसहसंयोजक समूह	अवशोषित प्रकाश का तरंगदैर्घ्य (nm)	अवशोषित प्रकाश का रंग	उपसहसंयोजक समूह का रंग
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$	535	पीला	बैंगनी
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	500	नीला-हरा	लाल
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	475	नीला	पीला-नारंगी
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	310	पराबैंगनी	हल्का पीला
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	600	लाल	नीला
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	498	नीला-हरा	नील लोहित

उपसहसंयोजन यौगिकों में रंगों की व्याख्या क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर सहज ही की जा सकती है। संकुल $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ का उदाहरण लें जो बैंगनी रंग का है। यह एक अष्टफलकीय संकुल है जिसमें धातु के d कक्षक का एक इलेक्ट्रॉन (Ti^{3+} एक $3d^1$ निकाय खाली है) संकुल की निम्नतम ऊर्जा अवस्था में t_{2g} कक्षक में है। इस इलेक्ट्रॉन के लिए उपलब्ध इससे अगली उच्च अवस्था रिक्त e_g कक्षक है। यदि संकुल पीले-हरे क्षेत्र की ऊर्जा के संगत प्रकाश का अवशोषण करे तो इलेक्ट्रॉन t_{2g} स्तर से e_g स्तर पर उत्तेजित हो जाता है ($t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$)। इसके फलस्वरूप संकुल बैंगनी दिखाई देता है (चित्र 9.10)। क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत यह मानता है कि उपसहसंयोजन यौगिकों का रंग इलेक्ट्रॉन के $d-d$ संक्रमण (Transition) के कारण होता है।

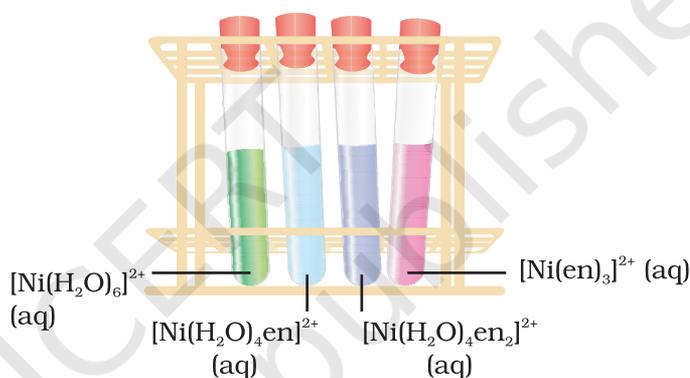


यह ध्यान देना महत्वपूर्ण है कि लिगण्ड की अनुपस्थिति में, क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन नहीं होता, अतः पदार्थ रंगहीन होता है। उदाहरणार्थ, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ को गरम करने पर इसमें

से जल निकल जाने के कारण यह रंगहीन हो जाता है। इसी प्रकार अजलीय CuSO_4 श्वेत होता है परंतु $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ नीले रंग का होता है। संकुल के रंग पर लिगण्ड के प्रभाव को $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ के उदाहरण द्वारा दर्शाया जा सकता है। जो निकैल (II) क्लोराइड को जल में विलेय करने पर बनता है। यदि इसमें धीरे-धीरे द्विदंतुर लिगण्ड, एथेन-1,2-डाइऐमीन (en) को आणविक अनुपातों, en:Ni, 1:1, 2:1, 3:1, में मिलाया जाए तो निम्नलिखित अभिक्रियाएं तथा उनसे संबंधित रंग परिवर्तन होते हैं। इस श्रृंखला को चित्र 9.11 में दर्शाया गया है—



चित्र 9.11—निकैल (II) संकुलों के जलीय विलयन जिनमें एथेन-1,2-डाइऐमीन लिगण्ड बढ़ते हुए अनुपात में है।



कुछ रत्नों के रंग

संक्रमण धातु आयन के d कक्षकों के बीच इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण से रंग का उत्पन्न होना हमारे दैनिक जीवन में अक्सर दिखाई पड़ता है। माणिक्य (Ruby) (चित्र 9.12 क), लगभग 0.5-1% Cr^{3+} आयन (d^3) युक्त एलुमिनियम ऑक्साइड (Al_2O_3) है जिसमें Al^{3+} के स्थान पर Cr^{3+} आयन कहीं-कहीं बेतरतीब स्थित रहते हैं। हम इन्हें ऐलुमिना के जालक में समावेष्टित अष्टफलकीय क्रोमियम (III) संकुल के रूप में देख सकते हैं। इन केंद्रों पर $d-d$ संक्रमण के कारण माणिक्य में रंग उत्पन्न होता है।

पन्ना (emerald) (चित्र 9.12 ख) में, Cr^{3+} आयन खनिज बैरिल ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) में अष्टफलकीय स्थानों पर स्थित रहते हैं। माणिक्य का पीला-लाल तथा नीला अवशोषण-बैंड। उच्चतर तरंगदैर्घ्य की ओर विस्थापित हो जाता है। इसके कारण पन्ने से हरे रंग के क्षेत्र वाला प्रकाश प्रसारित होता है।



(क)



(ख)

चित्र 9.12— (क) माणिक्य— यह रत्न मोगोक (म्याँमार) से प्राप्त संगमरमर में पाया गया; (ख) पन्ना— यह रत्न कोलंबिया के म्यूजो (Muzo) में पाया गया।

9.5.6 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की सीमाएं

क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल के द्वारा उपसहसंयोजन यौगिकों के बनने, उनकी संरचना, रंग तथा चुंबकीय गुणों को काफ़ी हद तक सफलतापूर्वक समझाया जा सकता है, परंतु इन अवधारणाओं से कि लिगण्ड बिंदु आवेश हैं, ऐसा प्रतीत होता है कि ऋणायन लिगण्ड द्वारा d कक्षकों का विपाटन सर्वाधिक होना चाहिए। जबकि ऋणायन लिगण्ड वास्तव में स्पेक्ट्रोसायनिक श्रेणी के निचले सिरे पर आते हैं। इसके अतिरिक्त यह सिद्धांत लिगण्ड तथा केंद्रीय परमाणु के मध्य आबंध की सहसंयोजक प्रवृत्ति का संज्ञान नहीं लेता। ये CFT की कुछ कमजोरियाँ हैं जिन्हें लिगण्ड क्षेत्र सिद्धांत (LFT) तथा आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT) द्वारा समझाया जा सकता है। परंतु यह इस पुस्तक की सीमा के बाहर है।

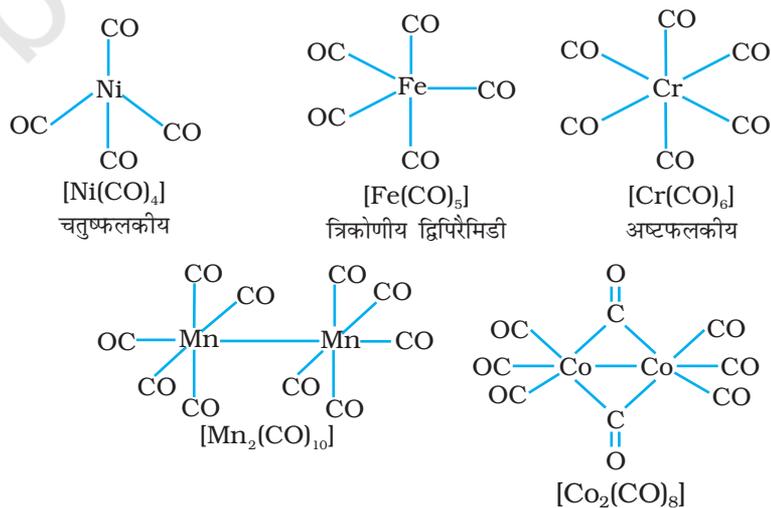
पाठ्यनिहित प्रश्न

- 9.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि वर्ग समतलीय संरचना वाला $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ आयन प्रतचुंबकीय है तथा चतुष्फलकीय ज्यामिति वाला $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ आयन अनुचुंबकीय है।
- 9.6 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ अनुचुंबकीय है जबकि $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ प्रतचुंबकीय है यद्यपि दोनों चतुष्फलकीय है। क्यों?
- 9.7 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ प्रबल अनुचुंबकीय है जबकि $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ दुर्बल अनुचुंबकीय। समझाइए।
- 9.8 समझाइए कि $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ एक आंतरिक कक्षक संकुल है जबकि $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ एक बाह्य कक्षक संकुल है।
- 9.9 वर्ग समतली $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ आयन में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाइए।
- 9.10 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत को प्रयुक्त करते हुए समझाइए कि कैसे हेक्साएक्वा मैंगनीज (II) आयन में पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं जबकि हेक्सासायनो आयन में केवल एक ही अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं।

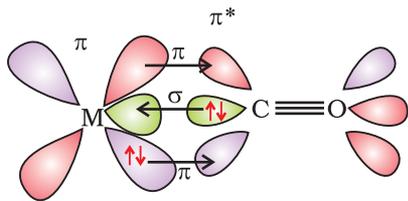
9.6 धातु कार्बोनिलो में आबंधन

होमोलेप्टिक कार्बोनिल (यौगिक जिनमें केवल कार्बोनिल लिगण्ड हों) अधिकतर संक्रमण धातुओं द्वारा निर्मित होते हैं। इन कार्बोनिलों की संरचनाएं सरल तथा सुस्पष्ट होती हैं। टेट्राकार्बोनिलनिकैल (0) चतुष्फलकीय है, पेन्टाकार्बोनिल आयरन (0) त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी है, जबकि हेक्साकार्बोनिलक्रोमियम (0) अष्टफलकीय है।

डेकाकार्बोनिलडाइमैंगनीज (0) दो वर्ग पिरैमिडी $\text{Mn}(\text{CO})_5$ इकाइयों से बना है जो Mn – Mn आबंध से जुड़ी रहती हैं। ऑक्टाकार्बोनिलडाइकोबाल्ट (0) में दो Co – Co आबंधों में प्रत्येक के मध्य एक CO समूह सेतु के रूप में रहता है। (चित्र 9.13)।



चित्र 9.13— कुछ प्रतिनिधिक होमोलेप्टिक धातु कार्बोनिलों की संरचनाएं।



सहक्रियाशीलता आबंधन

चित्र 9.14— कार्बोनिल संकुल में सहक्रियाशीलता आबंधन अन्योन्यक्रिया का उदाहरण।

धातु कार्बोनिलों के धातु-कार्बन आबंध में σ तथा π दोनों के गुण पाए जाते हैं। $M-C$ σ आबंध कार्बोनिल समूह के कार्बन पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन युगल को धातु के रिक्त कक्षक में दान करने से बनता है। $M-C$ π आबंध धातु के पूरित d कक्षकों में से एक इलेक्ट्रॉन युगल को कार्बन मोनोक्साइड के रिक्त प्रतिआबंधन π^* कक्षक में दान करने से बनता है। धातु से लिगण्ड का आबंध एक सहक्रियाशीलता का प्रभाव उत्पन्न करता है जो CO व धातु के मध्य आबंध को मजबूत बनाता है (चित्र 9.14)।

9.7 उपसहसंयोजन यौगिकों का महत्व तथा अनुप्रयोग

उपसहसंयोजन यौगिक बहुत महत्व के हैं। ये यौगिक खनिजों, पेड़-पौधों व जीव जगत में व्यापक रूप से पाए जाते हैं तथा विश्लेषणात्मक रसायन, धातुकर्म, जैविक प्रणालियों, उद्योगों तथा औषध के क्षेत्र में इनकी महत्वपूर्ण भूमिकाएं हैं। इनका वर्णन नीचे किया गया है—

- गुणात्मक (qualitative) तथा मात्रात्मक (quantative) रासायनिक विश्लेषणों में उपसहसंयोजन यौगिकों के अनेक उपयोग हैं। अनेक परिचित रंगीन अभिक्रियाएं जिनमें धातु आयनों के साथ अनेक लिगण्डों (विशेष रूप से कीलेट लिगण्ड) की उपसहसंयोजन सत्ता बनने के कारण रंग उत्पन्न होता है। चिरसम्मत (classical) तथा यांत्रिक (instrumental) विधियों द्वारा धातु आयनों की पहचान व उनके मात्रात्मक आकलन का आधार हैं। ऐसे अभिकर्मकों के उदाहरण हैं— EDTA, DMG (डाइमेथिल ग्लाइऑक्सीम), α -नाइट्रोसो- β -नेफ्रथॉल, क्यूपफेरॉन आदि।
- जल की कठोरता का आकलन Na_2EDTA के साथ अनुमापन द्वारा किया जाता है। Ca^{2+} व Mg^{2+} आयन EDTA के साथ स्थायी संकुल बनाते हैं। इन आयनों का चयनात्मक आकलन किया जा सकता है क्योंकि कैल्सियम तथा मैग्नीशियम के संकुलों के स्थायित्व स्थिरांक में अंतर होता है।
- धातुओं की कुछ प्रमुख निष्कर्षण विधियों में जैसे सिल्वर तथा गोल्ड के लिए संकुल विरचन का उपयोग होता है। उदाहरणार्थ, ऑक्सीजन तथा जल की उपस्थिति में गोल्ड, सायनाइड आयन से संयोजित होकर जलीय विलयन में सहसंयोजन सत्ता, $[Au(CN)_2]^-$ बनाता है। इस विलयन में जिंक मिलाकर गोल्ड को पृथक किया जा सकता है (एकक 6)।
- इसी प्रकार से धातुओं का शुद्धिकरण उनके संकुल बनाकर तथा उसे पुनः विघटित करके किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, अशुद्ध निकैल को $[Ni(CO)_4]$ में परिवर्तित किया जाता है तथा इसे अपघटित कर शुद्ध निकैल प्राप्त कर लेते हैं।
- उपसहसंयोजन यौगिक जैव तंत्र में बहुत ही महत्वपूर्ण हैं। प्रकाश संश्लेषण के लिए उत्तरदायी वर्णक, क्लोरोफिल, मैग्नीशियम का उपसहसंयोजन यौगिक है। रक्त का लाल वर्णक हीमोग्लोबिन, जो कि ऑक्सीजन का वाहक है, आयरन का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। विटामिन B_{12} सायनाकोबालऐमीन, प्रतिप्रणाली अरक्तता कारक (anti-pernicious anaemia factor), कोबाल्ट का एक उपसहसंयोजन यौगिक है। जैविक महत्व के अन्य धातु आयन युक्त उपसहसंयोजन यौगिक जैसे— कार्बोक्सीपेप्टिडेज-A (carboxypeptidase A) तथा कार्बोनिक एनहाइड्रेज (carbonic anhydrase) (जैव प्रणाली के उत्प्रेरक) एन्जाइम हैं।

- अनेक औद्योगिक प्रक्रमों में उपसहसंयोजन यौगिकों का उपयोग उत्प्रेरकों के रूप में किया जाता है। उदाहरणार्थ, रोडियम संकुल, $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$, एक विल्किन्सन उत्प्रेरक है, जो एल्कीनों के हाइड्रोजनीकरण में उपयोग में आता है।
- वस्तुओं पर सिल्वर और गोल्ड का वैद्युत लेपन धातु आयनों के विलयन से करने की अपेक्षा उनके संकुल आयनों $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ तथा $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ के विलयन से करने पर लेपन कहीं अधिक एकसार व चिकना होता है।
- श्याम-श्वेत फोटोग्राफी में, विकसित की हुई फ़िल्म का स्थायीकरण (fixation) हाइपो विलयन में धोकर किया जाता है, जो अनअपघटित AgBr से संकुल आयन, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ बनाकर जल में घोल लेता है।
- औषध रसायन में कीलेट चिकित्सा के उपयोग में अभिरुचि बढ़ रही है। इसका एक उदाहरण है— पौधे/जीव जंतु निकायों में विषैले अनुपात में विद्यमान धातुओं के द्वारा उत्पन्न समस्याओं का उपचार। इस प्रकार कॉपर तथा आयरन की अधिकता को D-पेनिसिलेमीन तथा डेसफेरीऑक्सिम B लीगण्डों के साथ उपसहसंयोजन यौगिक बनाकर दूर किया जाता है। EDTA को लेड की विषाक्ता के उपचार में प्रयुक्त किया जाता है। प्लेटिनम के कुछ उपसहसंयोजन यौगिक ट्यूमर वृद्धि को प्रभावी रूप से रोकते हैं। उदाहरण हैं— समपक्ष-प्लेटिन (*cis-platin*) तथा संबंधित यौगिक।

सारांश

उपसहसंयोजन यौगिकों का रसायन, आधुनिक अकार्बनिक रसायनशास्त्र का एक महत्वपूर्ण एवं चुनौतीपूर्ण क्षेत्र है। पिछले पचास वर्षों में इस क्षेत्र में हुए विकास के फलस्वरूप आबंधन के मॉडल तथा आणविक संरचनाओं के विषय में नई अवधारणाएं विकसित हुईं, रासायनिक उद्योग के क्षेत्रों में विलक्षण भेदन तथा जैव प्रणालियों में कार्य करने वाले क्रांतिक घटकों में महत्वपूर्ण अंतः दृष्टि प्राप्त हुई है।

उपसहसंयोजन यौगिकों के विरचन, अभिक्रियाएं, संरचनाएं एवं आबंधन को समझने के लिए सर्वप्रथम ए. वर्नर द्वारा प्रयास किया गया। उनके सिद्धांत के अनुसार, उपसहसंयोजन यौगिकों में विद्यमान धातु परमाणु / आयन दो प्रकार की संयोजकताओं (प्राथमिक संयोजकता तथा द्वितीयक संयोजकता) का उपयोग करते हैं। रसायन विज्ञान की आधुनिक भाषा में इन संयोजकताओं को क्रमशः आयनीकृत (आयनिक) तथा अनायनीकृत (सहसंयोजक) आबंध कहते हैं। समावयवता के गुण का उपयोग करते हुए, वर्नर ने अनेक उपसहसंयोजन समूहों की ज्यामितीय आकृतियों के बारे में भविष्यवाणियाँ की।

संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT) उपसहसंयोजन यौगिकों के बनाने, चुंबकीय व्यवहार तथा ज्यामितीय आकृतियों का सफलतापूर्वक यथोचित स्पष्टीकरण देता है। फिर भी यह सिद्धांत, उपसहसंयोजन यौगिकों के चुंबकीय व्यवहार की मात्रात्मक व्याख्या करने में असफल रहा है तथा इन यौगिकों के ध्रुवण गुणों के संबंध में कुछ भी नहीं कहता।

क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत (CFT) उपसहसंयोजन यौगिकों में विद्यमान केंद्रीय धातु परमाणु/आयन के *d*-कक्षकों की ऊर्जा की समानता पर विभिन्न क्रिस्टल क्षेत्रों के प्रभाव (लिगण्डों को बिंदु आवेश मानते हुए उनके द्वारा प्रदत्त प्रभाव) पर आधारित है। प्रबल क्षेत्र तथा दुर्बल क्षेत्र में *d*-कक्षकों के विपाटन (splitting) से विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त होते हैं। इस सिद्धांत की सहायता से उपसहसंयोजन सत्ता में विद्यमान धातु परमाणु/आयन के *d*-कक्षकों की विपाटन ऊर्जा, उसका चुंबकीय आघूर्ण, स्पेक्ट्रमिकी तथा स्थायित्व के प्राचलों (*parameters*) के मात्रात्मक आकलन में सहायता मिलती है। परंतु, यह धारणा कि लिगण्ड बिंदु आवेश है, अनेक सैद्धांतिक कठिनाइयाँ उत्पन्न करता है।

धातु कार्बोनिलों के धातु-कार्बन आबंधों में σ तथा π दोनों ही आबंधों के गुण पाए जाते हैं। लिगण्ड से धातु के साथ σ आबंध तथा धातु से लिगण्ड के साथ π आबंध बनता है। यह विशिष्ट संकर्म (synergic) आबंधन धातु कार्बोनिलो को स्थायित्व प्रदान करता है।

उपसहसंयोजन यौगिक बहुत महत्वपूर्ण हैं। इन यौगिकों से जैव-प्रणालियों में कार्य करने वाले जैव घटकों की कार्यप्रणाली तथा संरचनाओं की महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है। उपसहसंयोजन यौगिक के धातुकर्म प्रक्रमों, विश्लेषणात्मक तथा औषध रसायन में अनेक अनुप्रयोग हैं।

अभ्यास

- 9.1 वर्नर की अभिधारणाओं के आधार पर उपसहसंयोजन यौगिकों में आबंधन को समझाइए।
- 9.2 FeSO_4 विलयन तथा $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ विलयन का 1:1 मोलर अनुपात में मिश्रण Fe^{2+} आयन का परीक्षण देता है परंतु CuSO_4 व जलीय अमोनिया का 1:4 मोलर अनुपात में मिश्रण Cu^{2+} आयनो का परीक्षण नहीं देता। समझाइए क्यों?
- 9.3 प्रत्येक के दो उदाहरण देते हुए निम्नलिखित को समझाइए— समन्वय समूह, लिगण्ड, उपसहसंयोजन संख्या, उपसहसंयोजन बहुफलक, होमोलेप्टिक तथा हेट्रोलेप्टिक।
- 9.4 एकदंतुर, द्विदंतुर तथा उभयदंतुर लिगण्ड से क्या तात्पर्य है? प्रत्येक के दो उदाहरण दीजिए।
- 9.5 निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में धातुओं के ऑक्सीकरण अंक का उल्लेख कीजिए—
- (i) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})(\text{en})_2]^{2+}$ (iii) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (v) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
(ii) $[\text{CoBr}_2(\text{en})_2]^+$ (iv) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- 9.6 IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के लिये सूत्र लिखिए—
- (i) टेट्राहाइड्रोक्विसडोजिकेट(II) (vi) हेक्साऐम्मीनकोबाल्ट(III)सल्फेट
(ii) पोटैशियम टेट्राक्लोरिडोपैलेडेट(II) (vii) पोटैशियम ट्राइआक्सैलेटोक्रोमेट(III)
(iii) डाइऐम्मीनडाइक्लोरिडो प्लैटिनम(II) (viii) हेक्साऐम्मीनप्लैटिनम(IV)
(iv) पोटैशियम टेट्रासायनिडोनिकैलेट(II) (ix) टेट्राब्रोमिडो क्यूप्रेट(II)
(v) पेन्टाऐम्मीननाइट्रिटो-O-कोबाल्ट(III) (x) पेन्टाऐम्मीननाइट्रिटो-N-कोबाल्ट(III)
- 9.7 IUPAC नियमों के आधार पर निम्नलिखित के सुव्यवस्थित नाम लिखिए—
- (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (iv) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ (vii) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$
(ii) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)]\text{Cl}$ (v) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (viii) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$
(iii) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (vi) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (ix) $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- 9.8 उपसहसंयोजन यौगिकों के लिए संभावित विभिन्न प्रकार की समावयवताओं को सूचीबद्ध कीजिए तथा प्रत्येक का एक उदाहरण दीजिए।
- 9.9 निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में कितने ज्यामितीय समावयव संभव हैं?
- (क) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (ख) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
- 9.10 निम्न के प्रकाशित समावयवों की संरचनाएं बनाइए—
- (i) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (ii) $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2]^{2+}$ (iii) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$

- 9.11 निम्नलिखित के सभी समायवों (ज्यामितीय व ध्रुवण) की संरचनाएं बनाइए—
 (i) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ (ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}(\text{en})_2]^{2+}$ (iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{en})]^+$
- 9.12 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{Br})(\text{Cl})(\text{py})]$ के सभी ज्यामितीय समावयव लिखिए। इनमें से कितने ध्रुवण समावयवता दर्शाएंगे?
- 9.13 जलीय कॉपर सल्फेट विलयन (नीले रंग का), निम्नलिखित प्रेक्षण दर्शाता है—
 (i) जलीय पोटैशियम फ्लूओराइड के साथ हरा रंग
 (ii) जलीय पोटैशियम क्लोराइड के साथ चमकीला हरा रंग उपरोक्त प्रायोगिक परिणामों को समझाइए।
- 9.14 कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन में जलीय KCN को आधिक्य में मिलाने पर बनने वाली उपसहसंयोजन सत्ता क्या होगी? इस विलयन में जब H_2S गैस प्रवाहित की जाती है तो कॉपर सल्फाइड का अवक्षेप क्यों नहीं प्राप्त होता?
- 9.15 संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर निम्नलिखित उपसहसंयोजन सत्ता में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए—
 (क) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (ख) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (ग) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (घ) $[\text{CoF}_6]^{3-}$
- 9.16 अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में d कक्षकों के विपाटन को दर्शाने के लिए चित्र बनाइए।
- 9.17 स्पेक्ट्रमीरासायनिक श्रेणी क्या है? दुर्बल क्षेत्र लिगण्ड तथा प्रबल क्षेत्र लिगण्ड में अंतर स्पष्ट कीजिए।
- 9.18 क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ऊर्जा क्या है? उपसहसंयोजन सत्ता में d कक्षकों का वास्तविक विन्यास Δ_o के मान के आधार पर कैसे निर्धारित किया जाता है?
- 9.19 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ अनुचुंबकीय है जबकि $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ प्रतिचुंबकीय, समझाइए क्यों?
- 9.20 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ का विलयन हरा है परंतु $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ का विलयन रंगहीन है। समझाइए।
- 9.21 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ तथा $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ के तनु विलयनों के रंग भिन्न होते हैं। क्यों?
- 9.22 धातु कार्बोनिलों में आबंध की प्रकृति की विवेचना कीजिए।
- 9.23 निम्न संकुलों में केंद्रीय धातु आयन की ऑक्सीकरण अवस्था, d कक्षकों का अधिग्रहण एवं उपसहसंयोजन संख्या बतलाइए—
 (i) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (iii) $(\text{NH}_4)_2[\text{CoF}_4]$
 (ii) $\text{cis}-[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (iv) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$
- 9.24 निम्न संकुलों के IUPAC नाम लिखिए तथा ऑक्सीकरण अवस्था, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और उपसहसंयोजन संख्या दर्शाइए। संकुल का त्रिविम रसायन तथा चुंबकीय आघूर्ण भी बतलाइए:
 (i) $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (iii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (v) $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$
 (ii) $[\text{CrCl}_3(\text{py})_3]$ (iv) $\text{Cs}[\text{FeCl}_4]$
- 9.25 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर संकुल $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ के बैंगनी रंग की व्याख्या कीजिए।
- 9.26 कीलेट प्रभाव से क्या तात्पर्य है? एक उदाहरण दीजिए।
- 9.27 प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित में उपसहसंयोजन यौगिकों की भूमिका की संक्षिप्त विवेचना कीजिए—
 (i) जैव प्रणालियाँ (iii) विश्लेषणात्मक रसायन
 (ii) औषध रसायन (iv) धातुओं का निष्कर्षण/धातु कर्म।
- 9.28 संकुल $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ से विलयन में कितने आयन उत्पन्न होंगे—
 (i) 6 (ii) 4 (iii) 3 (iv) 2

- 9.29** निम्नलिखित आयनों में से किसके चुंबकीय आघूर्ण का मान सर्वाधिक होगा?
 (i) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ii) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (iii) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- 9.30** $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ में कोबाल्ट की ऑक्सीकरण संख्या है—
 (i) +1 (ii) +3 (iii) -1 (iv) -3
- 9.31** निम्न में सर्वाधिक स्थायी संकुल है—
 (i) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ii) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (iii) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (iv) $[\text{FeCl}_6]^{3-}$
- 9.32** निम्नलिखित के लिए दृश्य प्रकाश में अवशोषण की तरंगदैर्घ्य का सही क्रम क्या होगा?
 $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

- 9.1** (i) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ (iv) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrCl}(\text{NO}_2)]^-$
 (ii) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (v) $[\text{PtCl}_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$
 (iii) $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (vi) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
- 9.2** (i) हेक्साऐम्मीनकोबाल्ट(III)क्लोराइड (iv) पोर्टैशियम ट्राइआक्सैलेटोफेरेट (III)
 (ii) पेन्टाऐम्मीनक्लोरोडिकोबाल्ट(III)क्लोराइड (v) पोर्टैशियम टेट्राक्लोरोडिडोपैलेडेट(II)
 (iii) पोर्टैशियम हेक्सासायनिडोफेरेट(III) (vi) डाइऐम्मीनक्लोरोडिडो(मेथेनेमीन)प्लैटिनम(II)क्लोराइड
- 9.3** (i) समपक्ष तथा विपक्ष दोनों ज्यामितीय समावयव एवं समपक्ष समावयव का ध्रुवण समावयव अस्तित्व में होंगे।
 (ii) दो ध्रुवण समावयव विद्यमान होंगे।
 (iii) ज्यामितीय (समपक्ष-, विपक्ष-) समावयव संभव है।
 (iv) दस संभावित समावयव संभव हैं। (संकेत- ज्यामितीय, आयनन एवं आबंध समावयव)
- 9.4** आयनन समावयव जल में विलेय होकर भिन्न आयन देते हैं तथा इस प्रकार विभिन्न अभिकर्मकों से भिन्न रूप से अभिक्रिया करते हैं—
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4 + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s})$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4 + \text{Ag}^+ \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr} (\text{s})$
- 9.6** $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, में, Ni की ऑक्सीकरण अवस्था शून्य है जबकि $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, में +2 है। CO लिगण्ड की उपस्थिति में, Ni के अयुगलित d इलेक्ट्रॉन युगलित हो जाते हैं परंतु Cl^- एक दुर्बल लिगण्ड है। इसलिए अयुगलित इलेक्ट्रॉनों को युगलित नहीं कर पाता।
- 9.7** CN^- (प्रबल लिगण्ड) की उपस्थिति में, $3d$ इलेक्ट्रॉन युगलित हो जाते हैं तथा केवल एक अयुगलित इलेक्ट्रॉन बचा रहता है। संकरण अवस्था d^2sp^3 है व आंतरिक कक्षक संकुल बनता है। H_2O (दुर्बल लिगण्ड) की उपस्थिति में, $3d$

इलेक्ट्रॉन युगलित नहीं होते। इसमें संकरण sp^3d^2 है तथा बाह्य-कक्षक संकुल बनता है जिसमें पाँच अयुगलित इलेक्ट्रॉन हैं तथा यह प्रबल अनुचुंबकीय है।

- 9.8** NH_3 की उपस्थिति में, $3d$ इलेक्ट्रॉन युगलित होते हैं तथा शेष बचे दो रिक्त d -कक्षक d^2sp^3 संकर में भाग लेकर $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ के उदाहरण में आंतरिक कक्षक (innerorbital complex) बनाते हैं। $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ में, Ni की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^8 है तथा संकरण sp^3d^2 है व बाह्य-कक्षक संकुल बनता है।
- 9.9** वर्गसमतली आकृति के लिए संकरण dsp^2 है। अतः $5d$ कक्षक में उपस्थित अयुगलित इलेक्ट्रॉन युगलित होकर एक रिक्त d कक्षक dsp^2 संकरण के लिए रिक्त कर देते हैं। इस प्रकार इसमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं।

तत्त्व, उनकी परमाणु-संख्या और मोलर-द्रव्यमान

तत्त्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान (g mol ⁻¹)
ऐक्टिनियम	Ac	89	227.03
ऐलुमिनियम	Al	13	26.98
ऐमरिसियम	Am	95	(243)
ऐन्टीमनी	Sb	51	121.75
आर्गन	Ar	18	39.95
आर्सेनिक	As	33	74.92
ऐस्टैटिन	At	85	210
बेरियम	Ba	56	137.34
बरकेलियम	Bk	97	(247)
बेरिलियम	Be	4	9.01
बिस्मथ	Bi	83	208.98
बोहरियम	Bh	107	(264)
बोरॉन	B	5	10.81
ब्रोमीन	Br	35	79.91
कैडमियम	Cd	48	112.40
सीज़ियम	Cs	55	132.91
कैल्सियम	Ca	20	40.08
कैलीफोर्नियम	Cf	98	251.08
कार्बन	C	6	12.01
सीरियम	Ce	58	140.12
क्लोरीन	Cl	17	35.45
क्रोमियम	Cr	24	52.00
कोबाल्ट	Co	27	58.93
कॉपर	Cu	29	63.54
क्यूबियम	Cm	96	247.07
ड्यूबनियम	Db	105	(263)
डिस्प्रोसियम	Dy	66	162.50
आइन्स्टीनियम	Es	99	(252)
अर्बियम	Er	68	167.26
यूरोपियम	Eu	63	151.96
फर्मियम	Fm	100	(257.10)
फ्लूओरीन	F	9	19.00
फ्रेंसियम	Fr	87	(223)
गैडोलिनियम	Gd	64	157.25
गैलियम	Ga	31	69.72
जर्मेनियम	Ge	32	72.61
गोल्ड	Au	79	196.97
हैफनियम	Hf	72	178.49
हैसियम	Hs	108	(269)
हीलियम	He	2	4.00
होल्मियम	Ho	67	164.93
हाइड्रोजन	H	1	1.0079
इंडोयम	In	49	114.82
आयोडीन	I	53	126.90
इरीडियम	Ir	77	192.22
आयरन	Fe	26	55.85
क्रिप्टॉन	Kr	36	83.80
लैन्थेनम	La	57	138.91
लॉरेन्सियम	Lr	103	(262.1)
लेड	Pb	82	207.19
लीथियम	Li	3	6.94
ल्यूटीशियम	Lu	71	174.96
मैग्नीशियम	Mg	12	24.31
मैंगनीज	Mn	25	54.94
मिटैनियम	Mt	109	(268)
मैडेलीवियम	Md	101	258.10

तत्त्व	संकेत	परमाणु क्रमांक	मोलर द्रव्यमान (g mol ⁻¹)
मरकरी	Hg	80	200.59
मॉलिब्डेनम	Mo	42	95.94
नीयोडियम	Nd	60	144.24
नियॉन	Ne	10	20.18
नेप्टूनियम	Np	93	(237.05)
निकेल	Ni	28	58.71
नियोबियम	Nb	41	92.91
नाइट्रोजन	N	7	14.0067
नोबेलियम	No	102	(259)
ओसमियम	Os	76	190.2
ऑक्सीजन	O	8	16.00
पैलेडियम	Pd	46	106.4
फास्फोरस	P	15	30.97
प्लैटिनम	Pt	78	195.09
प्लूटोनियम	Pu	94	(244)
पोलोनियम	Po	84	210
पोटेशियम	K	19	39.10
प्रैजियोडिमियम	Pr	59	140.91
प्रोमथियम	Pm	61	(145)
प्रोटेक्टिनियम	Pa	91	231.04
रेंडियम	Ra	88	(226)
रेडॉन	Rn	86	(222)
रीनियम	Re	75	186.2
रोडियम	Rh	45	102.91
रूबिडियम	Rb	37	85.47
रुथोनियम	Ru	44	101.07
रदरफोर्डियम	Rf	104	(261)
सैमेरियम	Sm	62	150.35
स्केन्डियम	Sc	21	44.96
सीबॉर्गियम	Sg	106	(266)
सिलीनियम	Se	34	78.96
सिलिकन	Si	14	28.08
सिल्वर	Ag	47	107.87
सोडियम	Na	11	22.99
स्ट्रॉन्शियम	Sr	38	87.62
सल्फर	S	16	32.06
टेन्टेलम	Ta	73	180.95
टेक्नीशियम	Tc	43	(98.91)
टेलूरियम	Te	52	127.60
टर्बीअम	Tb	65	158.92
थैलियम	Tl	81	204.37
थोरियम	Th	90	232.04
थूलियम	Tm	69	168.93
टिन	Sn	50	118.69
टाइटेनियम	Ti	22	47.88
टंगस्टन	W	74	183.85
अनअनबियम	Uub	112	(277)
अनअनिलियम	Uun	110	(269)
अनअतनीयम	Uuu	111	(272)
यूरेनियम	U	92	238.03
वैनेडियम	V	23	50.94
जिर्नॉन	Xe	54	131.30
इट्रियम	Yb	70	173.04
इट्रियम	Y	39	88.91
ज़िंक	Zn	30	65.37
ज़र्कोनियम	Zr	40	91.22

कोष्ठक में दिया गया मान अधिकतम ज्ञात अर्थात् वाले समस्थानिक का मोलर द्रव्यमान है।

कुछ लाभप्रद रूपांतरण-गुणांक

द्रव्यमान और भार के सामान्य मात्रक

1 पौंड = 453.59 ग्राम

1 पौंड = 453.59 ग्राम = 0.45359 किलोग्राम

1 किलोग्राम = 1000 ग्राम = 2.205 पौंड

1 ग्राम = 10 डेसीग्राम = 100 सेंटीग्राम

= 1000 मिलीग्राम

1 ग्राम = 6.022×10^{23} परमाणु द्रव्यमान मात्रक

1 परमाणु द्रव्यमान = 1.6606×10^{-24} ग्राम

1 मीट्रिक टन = 1000 किलोग्राम

= 2205 पौंड

आयतन का सामान्य मात्रक

1 क्वार्टर्ज = 0.9463 लिटर

1 लिटर = 1.056 क्वार्टर्ज

1 लिटर = 1 घन डेसीमीटर = 1000 घन

सेंटीमीटर = 0.001 घनमीटर

1 मिलीलिटर = 1 घन सेंटीमीटर = 0.001 लिटर

= 1.056×10^{-3} क्वार्टर्ज

1 घनफुट = 28.316 लिटर = 29.902 क्वार्टर्ज

= 7.475 गैलन

ऊर्जा का सामान्य मात्रक

1 जूल = 1×10^7 ergs

1 ऊष्म रासायनिक केलोरी** = 4.184 जूल

= 4.184×10^7 ergs

= 4.129×10^{-2} लिटर वायुमंडल

= 2.612×10^{19} इलेक्ट्रॉन बोल्ट

1 ergs = 1×10^{-7} जूल = 2.3901×10^{-8} केलोरी

1 इलेक्ट्रॉन वोल्ट = 1.6022×10^{-19} जूल

= 1.6022×10^{-12} erg

= 96.487 kJ/mol†

1 लिटर-वायुमंडल = 24.217 केलोरी

= 101.32 जूल

= 1.0132×10^9 ergs

1 ब्रिटिश ऊष्मा का मात्रक = 1055.06 जूल

= 1.05506×10^{10} ergs

= 252.2 केलोरी

लंबाई का सामान्य मात्रक

1 इंच = 2.54 सेंटीमीटर (सटिक)

1 मील = 5280 फीट = 1.609 किलोमीटर

1 गज = 36 इंच = 0.9144 मीटर

1 मीटर = 100 सेंटीमीटर = 39.37 इंच

= 3.281 फीट

= 1.094 गज

1 किलोमीटर = 1000 मीटर = 1094 गज

= 0.6215 मील

1 एंगस्ट्रॉम = 1.0×10^{-8} सेंटीमीटर

= 0.10 नैनोमीटर

= 1.0×10^{-10} मीटर

= 3.937×10^{-9} इंच

बल* और दाब के सामान्य मात्रक

1 वायुमंडल = 760 मिलीमीटर मरकरी का

= 1.013×10^5 पास्कल

= 14.70 पौंड प्रति वर्गइंच

1 बार = 10^5 पास्कल

1 टार = 1 मिलीमीटर मरकरी का

1 पास्कल = $1 \text{ kg/ms}^2 = 1 \text{ N/m}^2$

ताप SI आधारित मात्रक केल्विन (K)

K = -273.15°C

K = $^\circ\text{C} + 273.15$

$^\circ\text{F} = 1.8(^\circ\text{C}) + 32$

$^\circ\text{C} = \frac{^\circ\text{F} - 32}{1.8}$

* बल— 1 न्यूटन (N) = 1 kg m/s^2 , 1 न्यूटन वह बल है, जो एक सेकंड लगाने पर 1 किलोग्राम द्रव्यमान को 1 मीटर प्रति सेकंड का वेग प्रदान करता है।

** ऊष्मा की वह मात्रा, जो 1 ग्राम जल का ताप 14.5°C से 15.5°C तक बढ़ाने के लिए आवश्यक होती है।

† ध्यान रहे कि अन्य मात्रक प्रतिकण हैं, जिन्हें 6.022×10^{23} से गुणा करना होगा, ताकि सही-सही तुलना हो सके।

वैद्युत् रासायनिक क्रम में 298 K पर मानक विभव

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	E° / V	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	E° / V
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow XeO_3 + 3H_2O$	+3.0	$Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$	+0.52
$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.87	$NiOOH + H_2O + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$	+0.49
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	+2.07	$Ag_2CrO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Ag + CrO_4^{2-}$	+0.45
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2.05	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.40
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag^+$	+1.98	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+}$	+1.81	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0.36
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.78	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.34
$Au^+ + e^- \longrightarrow Au$	+1.69	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27
$Pb^{4+} + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}$	+1.67	$AgCl + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-$	+0.27
$2HClO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2 + 2H_2O$	+1.63	$Bi^{3+} + 3e^- \longrightarrow Bi$	+0.20
$Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$	+1.61	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3 + H_2O$	+0.17
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Br_2 + 2H_2O$	+1.60	$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	+0.16
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51	$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$Mn^{3+} + e^- \longrightarrow Mn^{2+}$	+1.51	$AgBr + e^- \longrightarrow Ag + Br^-$	+0.07
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.40	$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+}$	0.00
$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1.36	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (परिभाषानुसार)	0.0
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33	$Fe^{3+} + 3e^- \longrightarrow Fe$	-0.04
$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$	+1.24	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.08
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	-0.13
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + 2H_2O$	+1.23	$In^+ + e^- \longrightarrow In$	-0.14
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	-0.14
$Pt^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pt$	+1.20	$AgI + e^- \longrightarrow Ag + I^-$	-0.15
$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1.09	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	-0.23
$Pu^{4+} + e^- \longrightarrow Pu^{3+}$	+0.97	$V^{3+} + e^- \longrightarrow V^{2+}$	-0.26
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	-0.28
$2Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}$	+0.92	$In^{3+} + 3e^- \longrightarrow In$	-0.34
$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89	$Tl^+ + e^- \longrightarrow Tl$	-0.34
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0.86	$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	-0.36
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longrightarrow NO_2 + H_2O$	+0.80	$Ti^{3+} + e^- \longrightarrow Ti^{2+}$	-0.37
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.80	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	-0.40
$Hg_2^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	+0.79	$In^{2+} + e^- \longrightarrow In^+$	-0.40
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	+0.77	$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+}$	-0.41
$BrO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Br^- + 2OH^-$	+0.76	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	-0.44
$Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$	+0.62	$In^{3+} + 2e^- \longrightarrow In^+$	-0.44
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$	+0.60	$S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$	-0.48
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0.56	$In^{3+} + e^- \longrightarrow In^{2+}$	-0.49
$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0.54	$U^{4+} + e^- \longrightarrow U^{3+}$	-0.61
$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$	+0.53	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	-0.74
		$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	-0.76

क्रमशः---

परिशिष्ट III क्रमशः---

अपचयन अर्ध अभिक्रिया	E^\ominus/V	अपचयन अर्ध अभिक्रिया	E^\ominus/V
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{La}$	-2.52
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}$	-1.18	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}$	-2.89
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}$	-1.19	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}$	-2.91
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}$	-1.63	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ra}$	-2.92
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cs}$	-2.92
$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{U}$	-1.79	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Rb}$	-2.93
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Sc}$	-2.09	$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.36	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$	-3.05
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}$	-2.48		

लघुगणक

कभी-कभी किसी संख्यात्मक व्यंजक में बड़ी संख्याओं का गुणा, भाग अथवा परिमेय घात सम्मिलित होते हैं। ऐसी गणनाओं में लघुगणक बहुत उपयोगी होते हैं। यह कठिन गणनाओं को आसान बनाने में सहायक होते हैं। रसायन विज्ञान में लघुगणकों के मानों की आवश्यकता रासायनिक बलगतिकी, ऊष्मागतिकी, वैद्युतरसायन इत्यादि में होती है। हम पहले इस संकल्पना का परिचय देंगे तथा नियमों की विवेचना करेंगे, उसके पश्चात् लघुगणकों का उपयोग सीखेंगे और फिर इस तकनीक का प्रयोग यह देखने के लिए करेंगे कि यह कैसे कठिन गणनाओं को आसान बना देती है।

हम जानते हैं कि

$$2^3 = 8, 3^2 = 9, 5^3 = 125, 7^0 = 1$$

साधारणतः किसी धनात्मक वास्तविक संख्या a , तथा एक परिमेय संख्या m के लिए मान लें कि $a^m = b$.

जहाँ b एक वास्तविक संख्या है। दूसरे शब्दों में आधार a की m^{th} घात b है।

इसे कहने का दूसरा तरीका यह है कि—

a आधार पर b का लघुगणक m है

यदि एक धनात्मक वास्तविक संख्या a के लिए $a \neq 1$ हो तो

$$a^m = b,$$

हम कहते हैं कि b का लघुगणक, a आधार पर m है। हम इसे इस प्रकार से लिखते हैं—

$$\log_a b = m,$$

“logarithm” (लघुगणक) शब्द का संकेताक्षर ‘log’ है। इस प्रकार से—

$$\log_2 8 = 3, \quad \text{क्योंकि } 2^3 = 8$$

$$\log_3 9 = 2, \quad \text{क्योंकि } 3^2 = 9$$

$$\log_5 125 = 3, \quad \text{क्योंकि } 5^3 = 125$$

$$\log_7 1 = 0, \quad \text{क्योंकि } 7^0 = 1$$

लघुगणकों के नियम

निम्नलिखित विवेचना में हम लघुगणक किसी भी आधार ‘ a ’ पर प्राप्त करेंगे ($a > 0$ तथा $a \neq 1$)

प्रथम नियम—

$$\log_a (mn) = \log_a m + \log_a n$$

प्रमाण—

मान लीजिए कि $\log_a m = x$ तथा $\log_a n = y$

$$\text{तब } a^x = m, a^y = n$$

$$\text{अतः } mn = a^x \cdot a^y = a^{x+y}$$

लघुगणक की परिभाषा के अनुसार

$$\log_a (mn) = x + y = \log_a m + \log_a n$$

दूसरा नियम-

$$\log_a \left(\frac{m}{n} \right) = \log_a m - \log_a n$$

प्रमाण-

मान लीजिए कि $\log_a m = x$, $\log_a n = y$

तब $a^x = m$, $a^y = n$

$$\text{अतः } \frac{m}{n} = \frac{a^x}{a^y} = a^{x-y}$$

$$\text{इसलिए, } \log_a \left(\frac{m}{n} \right) = x - y = \log_a m - \log_a n$$

तीसरा नियम-

$$\log_a (m^n) = n \log_a m$$

प्रमाण-

पहले की ही तरह, यदि $\log_a m = x$, तब $a^x = m$

इसलिए $m^n = (a^x)^n = a^{nx}$, अतः प्राप्त होगा-

$$\log_a (m^n) = nx = n \log_a m$$

अतः प्रथम नियम के अनुसार, दो संख्याओं के गुणन का लघुगणक, उन संख्याओं के लघुगणकों के जोड़ के बराबर होता है। इसी प्रकार से दूसरा नियम बताता है कि दो संख्याओं के भाग का लघुगणक, उन संख्याओं के लघुगणकों में अंतर के बराबर होता है। इस प्रकार से इन नियमों का उपयोग गुणा/भाग की समस्या को जोड़/घटाने की समस्या में बदल देता है जिसे करना गुणा/भाग की अपेक्षा सरल है। यही कारण है कि लघुगणक संख्यात्मक अभिकलन में इतने सहायक हैं।

10 के आधार पर लघुगणक

संख्याओं को लिखने के लिए संख्या 10 आधार है अतः 10 के आधार पर लघुगणकों का प्रयोग करना बहुत सुगम होता है।

कुछ उदाहरण इस प्रकार हैं-

$$\begin{aligned} \log_{10} 10 &= 1, & \text{क्योंकि } 10^1 &= 10 \\ \log_{10} 100 &= 2, & \text{क्योंकि } 10^2 &= 100 \\ \log_{10} 10000 &= 4, & \text{क्योंकि } 10^4 &= 10000 \\ \log_{10} 0.01 &= -2, & \text{क्योंकि } 10^{-2} &= 0.01 \\ \log_{10} 0.001 &= -3, & \text{क्योंकि } 10^{-3} &= 0.001 \\ \text{and } \log_{10} 1 &= 0 & \text{क्योंकि } 10^0 &= 1 \end{aligned}$$

उपरोक्त परिणाम दर्शाते हैं कि यदि n , 10 की पूर्णांक घात है यानि संख्या 1 के बाद अनेक शून्य या संख्या 1 से पहले दशमलव बिंदु तक अनेक शून्य हैं तो लघुगणक आसानी से प्राप्त किया जा सकता है।

यदि 10 की पूर्णांक घात n नहीं है तो $\log n$ की गणना आसान नहीं है। परंतु गणित में इसके लिए तालिकाएं उपलब्ध हैं जिनसे सीधे ही 1 से 10 तक किसी भी धनात्मक संख्या के लघुगणक का सन्निकट मान पढ़ा जा सकता है और ये दशमलव में प्रदर्शित किसी भी संख्या का लघुगणक प्राप्त करने के लिए पर्याप्त हैं। इस उद्देश्य के लिए हम दशमलव को सदैव पूर्णांक घात 10 तथा 1 से 10 के बीच किसी संख्या के गुणनफल के रूप में लिखते हैं।

दशमलव का मानक रूप

हम किसी भी संख्या को दशमलव में ऐसे लिख सकते हैं कि— (i) यह पूर्णांक घात के साथ 10 का और (ii) 1 से 10 के बीच किसी संख्या का गुणनफल हो। यहाँ कुछ उदाहरण दिए गए हैं—

(i) 25.2, 10 और 100 के बीच में है

$$\therefore 25.2 = \frac{25.2}{10} \times 10 = 2.52 \times 10^1$$

(ii) 1038.4, 1000 तथा 10000 के बीच में है

$$\therefore 1038.4 = \frac{1038.4}{1000} \times 10^3 = 1.0384 \times 10^3$$

(iii) 0.005, 0.001 और 0.01 के बीच में है

$$\therefore 0.005 = (0.005 \times 1000) \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-3}$$

(iv) 0.00025, 0.0001 तथा 0.001 के बीच में है।

$$\therefore 0.00025 = (0.00025 \times 10000) \times 10^{-4} = 2.5 \times 10^{-4}$$

प्रत्येक उदाहरण में हम दशमलव को 10 से किसी घात सहित भाग या गुणा करते हैं जो अलग से प्रदर्शित है। इसलिए कोई भी धनात्मक दशमलव निम्न रूप में लिखा जा सकता है।

$$n = m \times 10^p$$

p एक पूर्णांक है (धनात्मक, शून्य या ऋणात्मक) तथा $1 \leq m < 10$, इसे “n का मानक रूप कहते हैं।”

कार्यकारी नियम

1. दशमलव को आवश्यकतानुसार दाहिनी अथवा बायीं ओर स्थानांतरित करें जिससे एक संख्या जो शून्य न हो, दशमलव के बायीं ओर आ जाए।
2. (i) यदि आपको p स्थानों द्वारा बायीं ओर जाना पड़े तो 10^p से गुणा करें।
(ii) यदि आपको p स्थानों द्वारा दाहिनी ओर जाना पड़े तो 10^{-p} से गुणा करें।
(iii) यदि आपको दशमलव बिंदु किसी भी ओर स्थानांतरित न करना पड़े तो 10^0 से गुणा करें।
(iv) दिए गए दशमलव का मानक रूप प्राप्त करने के लिए 10 की घात के साथ प्राप्त नए दशमलव को (चरण 2 से) लिखें।

पूर्णांश (Characteristic) एवं अपूर्णांश (Mantissa)

n के मानक रूप की ओर ध्यान दें

$$n = m \times 10^p, \text{ जहाँ } 1 \leq m < 10$$

10 के आधार पर लघुगणक लेने पर और लघुगणक नियमों का प्रयोग करने पर

$$\begin{aligned} \log n &= \log m + \log 10^p \\ &= \log m + p \log 10 \\ &= p + \log m \end{aligned}$$

यहाँ p एक पूर्णांक है और क्योंकि $1 \leq m < 10$, इसलिए $0 \leq \log m < 1$, यानि m शून्य और 1 के बीच में है। जब $\log n$ को $p + \log m$ से प्रदर्शित किया गया है जहाँ p एक पूर्णांक है और $0 \leq \log m < 1$, तब हम कहते हैं कि p, $\log n$ का पूर्णांश (Characteristic) है तथा $\log m$ को $\log n$ का अपूर्णांश (mantissa) कहते हैं। ध्यान दें कि पूर्णांश हमेशा ही धनात्मक, ऋणात्मक अथवा शून्य पूर्णांक होता है तथा अपूर्णांश कभी भी ऋणात्मक नहीं होता तथा सदैव 1 से कम होता है। यदि हम $\log n$, का पूर्णांश और अपूर्णांश प्राप्त कर लेते हैं तो $\log n$ को प्राप्त करने के लिए हमें उन्हें केवल जोड़ना पड़ता है।

अतः $\log n$ को प्राप्त करने के लिए, हमें निम्न प्रकार से बढ़ना है—

1. n के मानक रूप की ओर ध्यान दीजिए।
 $n = m \times 10^p, 1 \leq m < 10$
2. $\log n$ के पूर्णांश p को उपरोक्त व्यंजक में से पढ़ें (10 की घात)
3. तालिका से $\log m$ देखें, जिसे नीचे समझाया गया है,
4. लिखें $\log n = p + \log m$

यदि किसी संख्या n का पूर्णांश p है और अपूर्णांश $.4133$ है तब $\log n = 2 + .4133$ पूर्णांश होगा, जिसे हम 2.4133 लिख सकते हैं। परंतु पूर्णांश यदि -2 है और अपूर्णांश $.4123$ है तब $\log m = -2 + .4123$ होगा। लेकिन इसे हम -2.4123 नहीं लिख सकते (क्यों?) इस असंगति से बचने के लिए हम -2 को $\bar{2}$ लिखते हैं और तब हम $m = \bar{2}.4123$ लिख सकते हैं।

आइए अब हम समझें कि हम अपूर्णांश प्राप्त करने के लिए लघुगणक तालिका का उपयोग कैसे करते हैं। इस परिशिष्ट के अंत में एक तालिका जुड़ी है।

ध्यान दीजिए कि तालिका में प्रत्येक पंक्ति दो अंकों वाली एक संख्या से प्रारंभ होती है, 10, 11, 12, ... 97, 98, 99। प्रत्येक स्तम्भ के शीर्ष पर एक अंक की संख्या, 0, 1, 2, ... 9 है। दाहिनी ओर एक खंड है जिसे औसत अंतर (मीन डिफरेंस) कहते हैं, इसमें 9 स्तम्भ हैं जिनके शीर्ष पर 1, 2...9 संख्याएं लिखी हैं।

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
..
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7803	7810	7817	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7935	7945	7954	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	6	6
..

अब मानलीजिए हमें $\log(6.234)$ ज्ञात करना है, हम 62 से प्रारंभ होने वाली पंक्ति देखते हैं। इस पंक्ति में उस स्तंभ को देखिए जिसके शीर्ष पर 3 लिखा है। यह संख्या 7945 है। इसका अर्थ है कि $\log(6.230) = 0.7945^*$

परंतु हमें $\log(6.234)$ का मान चाहिए, इसलिए हमारा उत्तर इससे कुछ अधिक होगा। कितना अधिक होगा? इसके लिए हम 'मीन डिफरेंस' के खंड को देखते हैं हमारा चौथा अंक 4 है इसलिए हम वह स्तम्भ देखते हैं जिसके शीर्ष पर 4 लिखा है (62 वाली पंक्ति में) हम अंक 3 प्राप्त करते हैं। इसलिए हम $.7945$ में 3 जोड़ते हैं। हमें 7948 प्राप्त होता है। अतः अन्त में हमें प्राप्त होता है—

$$\log(6.234) = 0.7948.$$

दूसरा उदाहरण लेते हैं। $\log(8.127)$, प्राप्त करने के लिए 81 वाली पंक्ति में स्तंभ 2 में देखते हैं और हमें 9096 प्राप्त होता है। हम इसी पंक्ति में आगे बढ़ते हैं और पाते हैं कि 7 स्तंभ में अंक 4 प्राप्त होता है। इसे 9096 में जोड़ते हैं और हमें 9100 प्राप्त होता है अतः

$$\log(8.127) = 0.9100.$$

log n दिया हो तो n का मान प्राप्त करना

अभी तक हमने $\log n$ को ज्ञात करने की विधि की विवेचना की है। अब हम इसकी विपरीत प्रक्रिया की ओर जाते हैं यानि जब $\log n$ दिया हो तो n का मान ज्ञात करते हैं। इसके लिए हम एक विधि प्रस्तुत करते हैं। यदि $\log n = t$ हो तो हम प्रायः कहते हैं कि $n = \text{antilog } t$, अतः हमें दिए गए t का प्रतिलघुगणक (antilog) प्राप्त करना है। हम पहले से उपलब्ध प्रतिलघुगणक तालिका का उपयोग करते हैं।

$$\text{मान लीजिए } \log n = 2.5372.$$

n प्राप्त करने के लिए हम पहले केवल $\log n$ का अपूर्णांश लेते हैं। यहाँ पर यह $.5372$ है (ध्यान रहे कि यह धनात्मक हो)। अब इस संख्या के प्रतिलघुगणक को, तालिका से प्राप्त करते हैं, जिसे लघुगणक तालिका (log table) की ही तरह प्रयोग में लाया जाता है। प्रतिलघुगणक तालिका में स्तंभ 7 में $.53$ वाली पंक्ति में $.3443$ लिखा तथा इस पंक्ति में अंतिम अंक का मीन डिफरेंस 2 है। इसलिए तालिका से 3445 प्राप्त होता है।

$$\text{अतः } \text{antilog}(.5372) = 3.445$$

क्योंकि $\log n = 2.5372$ है, अतः $\log n$ का पूर्णांश 2 है इसलिए n को मानक रूप में निम्न प्रकार से लिख सकते हैं—

$$n = 3.445 \times 10^2$$

$$\text{या } n = 344.5$$

* यह ध्यान रखना चाहिए कि तालिकाओं में दिए गए मान यथार्थ मान नहीं हैं। यह केवल निकटतम मान हैं, यद्यपि हम 'बराबर' का संकेत प्रयोग में लाते हैं, जिससे यह आभास होता है कि ये यथार्थ मान हैं। इसी परिपाटी का अनुसरण प्रतिलघुगणक के लिए भी किया जाएगा।

उदाहरण 1—

यदि $\log x = 1.0712$ हो तो x ज्ञात कीजिए—

हल— हम पाते हैं कि संख्या 1179, संख्या 0712 के समकक्ष है। $\log x$ का पूर्णांक है।

$$\begin{aligned} \text{अतः } x &= 1.179 \times 10^1 \\ &= 11.79 \end{aligned}$$

उदाहरण 2—

यदि $\log x = \bar{2}.1352$, हो तो x ज्ञात कीजिए

हल: प्रतिलघुगण तालिका से हम पाते हैं कि संख्या 1366 संख्या .1352 के समकक्ष है। यहाँ पूर्णांक $\bar{2}$ यानि -2 , है, इसलिए

$$x = 1.366 \times 10^{-2} = 0.01366$$

संख्यात्मक गणनाओं में लघुगणक का उपयोग**उदाहरण 1—**

6.3×1.29 ज्ञात कीजिए

हल— माना $x = 6.3 \times 1.29$

$$\text{तब } \log x = \log (6.3 \times 1.29) = \log 6.3 + \log 1.29$$

$$\text{अब } \log 6.3 = 0.7993$$

$$\log 1.29 = 0.1106$$

$$\therefore \log x = 0.9099,$$

प्रतिलघुगणक लेने पर

$$x = 8.127$$

उदाहरण 2—

$\frac{(1.23)^{1.5}}{11.2 \times 23.5}$ का मान ज्ञात कीजिए

$$\text{हल— माना } x = \log \frac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5}$$

$$\begin{aligned} \text{तब, } \log x &= \log \frac{(1.23)^{\frac{3}{2}}}{11.2 \times 23.5} \\ &= \frac{3}{2} \log 1.23 - \log (11.2 \times 23.5) \\ &= \frac{3}{2} \log 1.23 - \log 11.2 - \log 23.5 \end{aligned}$$

अब,

$$\log 1.23 = 0.0899$$

$$\frac{3}{2} \log 1.23 = 0.13485$$

$$\log 11.2 = 1.0492$$

$$\log 23.5 = 1.3711$$

$$\log x = 0.13485 - 1.0492 - 1.3711$$

$$= \bar{3}.71455$$

$$\therefore x = 0.005183$$

उदाहरण 3:

$\sqrt{\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}}$ का मान ज्ञात करिए

$$\text{हल: माना } x = \sqrt{\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}}}$$

$$\begin{aligned}\text{तब, } \log x &= \frac{1}{2} \log \left[\frac{(71.24)^5 \times \sqrt{56}}{(2.3)^7 \times \sqrt{21}} \right] \\ &= \frac{1}{2} [\log (71.24)^5 + \log \sqrt{56} - \log (2.3)^7 - \log \sqrt{21}] \\ &= \frac{5}{2} \log 71.24 + \frac{1}{4} \log 56 - \frac{7}{2} \log 2.3 - \frac{1}{4} \log 21\end{aligned}$$

अब तालिकाओं का प्रयोग करने पर—

$$\log 71.24 = 1.8527$$

$$\log 56 = 1.7482$$

$$\log 2.3 = 0.3617$$

$$\log 21 = 1.3222$$

$$\begin{aligned}\therefore \log x &= \frac{5}{2} \log (1.8527) + \frac{1}{4} (1.7482) - \frac{7}{2} (0.3617) - \frac{1}{4} (1.3222) \\ &= 3.4723\end{aligned}$$

$$\text{या } x = 2967$$

लघुगणक

सारणी I

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170						5	9	13	17	21	26	30	34	38
						0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569						4	8	12	16	20	23	27	31	35
						0607	0645	0682	0719	0755	4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934						3	7	11	14	18	21	25	28	32
						0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	20	24	27	31
13	1139	1173	1206	1239	1271						3	6	10	13	16	19	23	26	29
						1303	1335	1367	1399	1430	3	7	10	13	16	19	22	25	29
14	1461	1492	1523	1553	1584						3	6	9	12	15	19	22	25	28
						1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875						3	6	9	11	14	17	20	23	26
						1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148						3	6	8	11	14	16	19	22	24
						2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	10	13	16	18	21	23
17	2304	2330	2355	2380	2405						3	5	8	10	13	15	18	20	23
						2430	2455	2480	2504	2529	3	5	8	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648						2	5	7	9	12	14	17	19	21
						2672	2695	2718	2742	2765	2	4	7	9	11	14	16	18	21
19	2788	2810	2833	2856	2878						2	4	7	9	11	13	16	18	20
						2900	2923	2945	2967	2989	2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6471	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8

लघुगणक

सारणी I (क्रमशः)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9992	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

प्रतिलघुगणक

सारणी II

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	3	4	4	5	6

प्रतिलघुगणक

सारणी II (क्रमशः)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20