1 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों का रसायन (Chemistry of Elements of First Transition Serice)

1.1 संक्रमण तत्वों का परिचय (Introduction of Transition Elements)

आधुनिक आवर्त सारणी चित्र 1.1 में दिखाई गई है। यह चार स्पष्ट भागों से मिलकर बनती है– आरम्भ के दो स्तम्भों का बना *s*-ब्लॉक, मध्य के 10 स्तम्भों का बना *d*-ब्लॉक, अन्तिम 6 स्तम्भों का बना *p*-ब्लॉक तथा नीचे दो श्रृंखलाओं का बना *f*-ब्लॉक। इन ब्लॉक को ये नाम इसलिए दिये गये हैं क्योंकि इनके तत्वों में प्रवेश करने वाले अन्तिम इलेक्ट्रॉन क्रमशः *s, p, d* तथा *f* कक्षकों में प्रवेश करते हैं। *s*-ब्लॉक के सभी तत्व प्रबल विद्युतधनीय धातु हैं, *d*-ब्लॉक के भी सभी तत्व धातु हैं लेकिन इनकी विद्युतधनीयता अपेक्षाकृत कम है जबकि p-ब्लॉक तत्वों में अधात्विक एवं विद्युतऋणीय गुण अधिक प्रबल होते हैं–हैलोजन तो अत्यधिक क्रियाशील अधातु हैं। *d*-ब्लॉक धातुओं को *s*-ब्लॉक के पश्चात् रखते हैं। आरम्भिक *d*-ब्लॉक धातुएँ (Ss, Y, La व Ac) जो *s*-ब्लॉक के निकटवर्ती हैं, भी प्रबल विद्युतधनीय धातुयें हैं। *d*-ब्लॉक में दायीं ओर चलने पर ये दोनों गुण कम होने लगते हैं जिसके परिणामस्वरूप, *d*-ब्लॉक के अन्तिम तत्व (Zn, Cd तथा Hg) तथा उनके एकदम बाद में आने वाले *p*-ब्लॉक के तत्व (Ga, ln तथा Tl) विद्युतधनीयता तथा धात्विक गुणों में काफी मेल खाते हैं। गुणों का एक स्थिति से दूसरी स्थिति में हस्तान्तरण संक्रमण (transition) कहलाता है। अतः *d*-ब्लॉक तत्वों को संक्रमण तत्व भी कहा जाता है क्योंकि ये तत्व किसी आवर्त में विद्युतधनीय तथा धात्विक गुणों को एक छोर से दूसरे छोर को स्थानान्तरित कर देते हैं।

तृतीय कोश में सर्वप्रथम *d* कक्षक प्रकट होते हैं, अतः 3*d* कक्षकों के भरने से प्राप्त तत्वों की श्रेणी प्रथम संक्रमण श्रेणी कहलाती है। 3*d*- कक्षकों की ऊर्जा 4*s* कक्षकों से अधिक होती है, अतः चतुर्थ आवर्त में 4*s* कक्षक के भर जाने के उपरान्त 3*d* कक्षक भरने लगते हैं जिससे प्रथम संक्रमण श्रेणी चतुर्थ आवर्त में पड़ती है। इसी प्रकार, 4*d*, 5*d* तथा 6*d* कक्षकों के भरने से क्रमशः द्वितीय, तृतीय तथा चतुर्थ संक्रमण श्रेणियां प्राप्त होती हैं जो क्रमानुसार पांचवे, छठे, तथा सातवें आवर्तों में पड़ती हैं। ये श्रेणियां चित्र 1.2 में दिखाई गई है।

s-Block Elements

Table 1.1 : The periodic Table of Elements

d-Block Elements — *p*-Block Elements

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB						
1 H 1.008																	2 He 4.0020
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.9815	14 Si 28.086	15 P 30.9738	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.078	21 Sc 44.955	22 Ti 47.90	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.938	28 Ni 58.693	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.96	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.60
37 Rb 85.467	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 130.31
55 Cs 132.905	56 Ra 137.34	57 La 138.905	72 Hf 178.49	73 Ta 180.945	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.05	79 Au 196.966	80 Hg 200.59	81 Ti 204.59	82 Pb 207.20	83 Bi 208.20	84 Po 210.01	85 At 209.99	86 Rn 222.01
87 Fr 223.03	88 Ra 226	89 Ac 261	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 262	108 Hs	109 Mt	110 Uun								

f-Block Elements

Lanthanides & Actinides

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.907	60 Nd 144.24	61 Pm 147	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinides	90 Th 132.905	91 Pa 137.34	92 U 138.905	93 Np 178.49	94 Pu 180.945	95 Am 183.85	96 Cm 186.21	97 Bk 190.23	98 Cf 192.22	99 Es 195.05	100 Fm 196.966	101 Md 200.59	102 No 259	103 Lr 262

आवर्त	कक्षक	संक्रमण श्रेणी	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB
IV	3*d*	I	21 Sc	22 [redacted]	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu
V	4*d*	II	39 Y	[redacted] Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag
VI	5*d*	III	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Qs	77 Ir	78 Pt	79 Au
VII	6*d*	IV	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107B h	108 Hs	109 Mt	110 Uun	

उपर्युक्त श्रेणियों में से प्रथम, द्वितीय तथा तृतीय श्रेणियाँ तो पूर्ण हैं अर्थात् उनके सभी तत्व ज्ञात हैं लेकिन चतुर्थ श्रेणी, जो मुख्यतः मानव द्वारा प्रयोगशाला में संश्लेषित तत्वों से निर्मित हैं, अभी अपूर्ण है। ये तत्व अत्यधिक अस्थायी हैं। सभी संक्रमण श्रेणियां IIIB वर्ग से आरम्भ होकर IB वर्ग के सदस्यों पर समाप्त होती है– IIB वर्ग के तत्वों को संक्रमण तत्व न मानने के कारण इन्हें संक्रमण श्रेणियों में सम्मिलित नहीं किया गया है।

1.2 संक्रमण तत्वों की परिभाषा (Definition of Transition Elements)

संक्रमण तत्वों का एक विशिष्ट गुण यह है कि रासायनिक बंध बनाने में ये अपने *d*-कक्षकों को काम में लेते हैं। इसी आधार पर संक्रमण तत्वों की सर्वाधिक मान्य परिभाषा दी गई है जिसके अनुसार **ये वे तत्व हैं जिनमें परिमाण्वीय अवस्था में या उस तत्व की किसी सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था में *d*-कक्षक आंशिक रूप से भरे हों।** दूसरे शब्दों में, किसी तत्व की परमाण्वीय या सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था में किसी भी एक अवस्था में यदि उसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास d^1- d^9 है तो वह संक्रमण तत्व कहलायेगा। लेकिन, d^0 या d^{10} विन्यास होने पर उसे संक्रमण तत्व की श्रेणी में नहीं रखा जा सकेगा। इससे स्पष्ट है कि :

1. *s*-ब्लॉक धातु संक्रमण धातु नहीं है क्योंकि इनमें *d*-कक्षक पूर्णतः रिक्त होते हैं (d^0 विन्यास)।
2. *d*-ब्लॉक में (n – 1) *d* कक्षक III B वर्ग से भरना आरम्भ (d^1) करते हैं तथा इन *d*-कक्षकों के पूर्ण भर जाने (d^{10}) तक इनमें इलेक्ट्रॉन बढ़ते चले जाते हैं। फलतः
   (i) III B वर्ग के सदस्य SC, Y, La तथा Ac संक्रमण श्रेणियों के प्रथम सदस्य हैं (परमाण्वीय अवस्था में d^1 विन्यास)।
   (ii) III B से VIII B वर्गों के सभी तत्व संक्रमण तत्व हैं क्योंकि इनमें (n – 1) *d* कक्षक आंशिक रूप से भरे होते हैं (d^1 से d^9) विन्यास।
   (iii) Pd (विन्यास $4d^{10}$) तथा IB वर्ग के तत्वों Cu, Ag व Au [विन्यास $(n-1)\, d^{10}\, ns^1$] परमाण्वीय अवस्था में *d*-कक्षक पूर्ण रूप से भरे होते हैं तथापि इनकी निम्न सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थाओं में (n – 1) *d* कक्षक आंशिक रूप से भरे होते हैं।

$Pd\ 4d^{10} \longrightarrow Pd(II)]\ 4\,d^8]$ $Cu(3d^{10}\,4s^1) \longrightarrow Cu(II)\ [3d^9]$

$Ag(4d^{10}\,5s^1) \longrightarrow Ag(II)\ [4d^9]$

$Au(5d^{10}\,6s^1) \longrightarrow Au(III)\ [5d^8]$

(iv) Zn, Cd, Hg संक्रमण तत्व नहीं है। इनका परमाणवीय अवस्था में विन्यास $(n-1)d^{10}$ ns^2 है तथा सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था +2 में भी d कक्षक पूर्ण रूप से भरे होते हैं।

(v) p-ब्लॉक तत्वों के आरम्भ होने से पहले $(n-1)d$ तथा ns कक्षक पूर्ण रूप से भर चुके होते हैं तथा इलेक्ट्रॉन np कक्षकों में प्रवेश करते हैं। इनकी विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में np के अलावा ns कक्षक भाग ले सकते हैं लेकिन $(n-1)d$ कक्षक अप्रभावित रहते हैं, अर्थात् p-तत्वों की दोनों अवस्थाओं में विन्यास $(n-1)d^{10}$ तो रहता ही है। अतः p-ब्लॉक तत्व संक्रमण तत्व नहीं है।

संक्रमण तत्वों की इलेक्ट्रॉनिक विन्यास आधारित परिभाषा के उपर्युक्त विवेचन से निष्कर्ष निकलता है कि संक्रमण तत्व केवल d-ब्लॉक में पाये जाते हैं तथा विभिन्न संक्रमण श्रृंखलायें III B तत्वों (Sc, Y, La व Ac) से आरम्भ होकर IB वर्ग के तत्वों पर समाप्त हो जाती हैं।

1.3 संक्रमण तत्वों के सामान्य विशिष्ट गुण तथा उनके परिवर्तन में क्रमता

संक्रमण धातुओं की विशिष्टतायें एक वर्ग से दूसरे वर्ग के लिए परिवर्तित होती हैं, तथापि बहुत से भौतिक गुण तत्वों के इस समूह से जुड़े रहते हैं। उच्च घनत्व, छोटे परमाणु आकार, उच्च गलनांक तथा क्वथनांक, बहुत से उपसहसंयोजक यौगिक तथा रंगीन यौगिक बनाने की क्षमता तथा परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्था ऐसे भौतिक गुण हैं जो संक्रमण तत्वों के अतिरिक्त अन्य तत्वों द्वारा प्रदर्शित नहीं किये जाते हैं। किसी संक्रमण श्रृंखला में सदस्यों के मध्य काफी समानता पाई जाती है।

संक्रमण तत्वों के रासायनिक गुणों के परिवर्तन में कोई नियमितता नहीं पाई जाती है। ये गुण इतनी तेजी से परिवर्तित होते हैं कि श्रृंखला के आरम्भ में अत्यधिक क्रियाशील तत्व होते हैं तथा अन्त में लगभग अक्रिय धातुएँ (प्लेटीनम धातुएँ)। एक वर्ग में भी तत्वों के गुणों में महत्वपूर्ण असमानताएँ देखने को मिलती हैं। इस प्रकार की भिन्नता संक्रमण तत्वों की श्रृंखलाओं के आरम्भ में आने वाले वर्गों में कम तथा अन्त में आने वाले वर्गों में अधिक देखने को मिलती हैं।

तत्वों के गुण मुख्यतः उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा उनके आकार पर निर्भर करते हैं। सभी संक्रमण तत्वों में यदि बाह्यतम इलेक्ट्रॉनिक विन्यास ns^2 अपरिवर्तनीय मान लिया जाय तो इन तत्वों के गुणों में परिवर्तन मुख्य रूप से इनके परमाणुओं के आकार में परिवर्तन पर निर्भर करेंगे। इस प्रकार, संक्रमण तत्व अपने पड़ौसी तत्वों से गुणों में किस सीमा तक भिन्न है, इस बात का अनुमान, कम से कम गुणात्मक (qualitatively) रूप से ही, उनके परमाणु आकारों के अन्तर के आधार पर लगाया जा सकता है। आकार में जितना अधिक अन्तर होगा गुणों में भी भिन्नता उतनी ही अधिक होगी। चूंकि एक संक्रमण वर्ग की अपेक्षा एक संक्रमण श्रृंखला के सदस्यों के परमाणु आकारों में परिवर्तन अधिक धीरे-धीरे आता है, एक तत्व अपने सवर्गीय तत्वों (congeners) की अपेक्षा अपनी श्रृंखला के तत्वों से गुणों में अधिक समान होगा। तृतीय संक्रमण श्रृंखला के सदस्यों के परमाणु आकार अपने ऊपर के द्वितीय संक्रमण श्रृंखला के परमाणु आकार के लगभग समान होते हैं (दोनों श्रृंखलाओं के सदस्यों का त्रिज्या अन्तर ~0 से 0.2 Å) जबकि द्वितीय संक्रमण श्रृंखला के सदस्य अपने आप के प्रथम संक्रमण श्रृंखला के सदस्यों की तुलना में काफी बड़े होते हैं। (त्रिज्या अन्तर ~0.8 से 1.7 Å)। फलतः एक संक्रमण वर्ग के अन्तिम दोनों सदस्य प्रथम दोनों सदस्यों की अपेक्षा गुणों में परस्पर बहुत अधिक मिलते हैं। गुणों में भिन्नता के आधार पर d-खण्ड तत्वों के विवेचन को सुविधा के लिए दो भागों में विभाजित किया जा सकता है।

अतः इस अध्याय में प्रथम संक्रमण श्रृंखला का अध्ययन किया जा रहा है तथा आगामी अध्याय में द्वितीय तथा तृतीय श्रृंखला के बारे में बताया जायेगा।

ऊपर बताया जा चुका है कि अधिकांश विशिष्ट गुण तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा परमाणु त्रिज्या (या आयनिक त्रिज्या) पर निर्भर करते हैं। यहां तक कि आकार में परिवर्तन का सम्बन्ध भी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से जोड़ा जा सकता है। प्रतिनिधि तत्वों (s तथा p खण्ड) में आने वाले इलेक्ट्रॉन बाह्यतम कोश में ही जुड़ते हैं इसलिए बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों का न्यूनतम परिरक्षण होता है। फलतः इन तत्वों के आकार तथा अन्य गुण एक आवर्त में तेजी से परिवर्तित होते हैं। संक्रमण तत्वों में आने वाले इलेक्ट्रॉन $(n-1)\,d$ कक्षकों में प्रवेश करते हैं। इस कारण से ये तत्व प्रतिनिधि तत्वों से अत्यधिक भिन्न है क्योंकि यहां परमाणु में आकर जुड़ने वाले इलेक्ट्रॉन बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों का अत्यधिक परिरक्षण करते हैं। इस कारण से एक संक्रमण श्रृंखला में परमाणु संख्या बढ़ने पर आकार बहुत कम घटता है। ऑक्सीकरण अवस्था, चुम्बकीय गुण, आयनिक तथा संकुल प्रजातियों के रंग, संकुल एवं अन्तराकाशी (interstitial) यौगिक बनाने की प्रवृत्ति तथा धात्विक त्रिज्या (जो गलनांक एवं क्वथनांक को प्रभावित करती है) इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से सीधा सम्बन्ध रखने वाले गुण हैं। घनत्व, आयनन ऊर्जा तथा विद्युतऋणता आदि गुण तत्वों के आकार से प्रभावित होते हैं।

1.4 संक्रमण तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration)

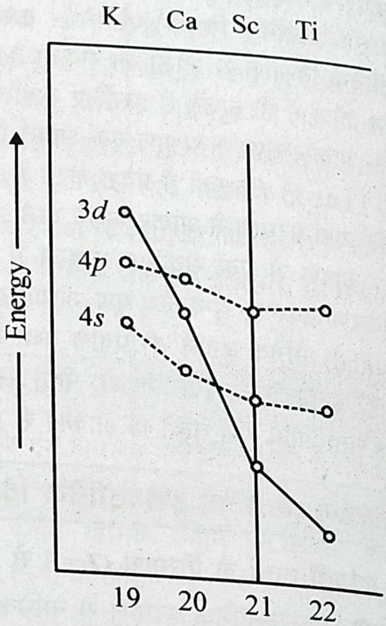
1. पूर्ववर्ती तत्वों के विन्यास (Z = 1 से 20)

किसी बहुइलेक्ट्रॉनिक परमाणु से नाभिक के बाहर की संरचना (इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था) जानने के लिए कक्षकों के भरने का क्रम ऑफबौ सिद्धान्त, हुंड का नियम, पाउली का अपवर्जन, सिद्धान्त इत्यादि की सहायता से निकाला जा सकता है। परमाणु संख्या 1 से 18 तक इलेक्ट्रॉनों द्वारा कक्षकों के भरे जाने का क्रम मुख्य क्वान्टम संख्या (अर्थात् 1, 2 व 3) तथा उपस्तर (s व p) के अनुसार होता है। इस प्रकार ऑर्गान (परमाणु संख्या = 18) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2\,p^6, 3s^2p^6$ है। चूंकि प्रथम दो कोशों में d कक्षक होते ही नहीं है तथा तीसरे आवर्त में $3d$ कक्षक रिक्त रहते हैं, इन प्रथम तीनों आवर्तों में कोई संक्रमण तत्व नहीं पाया जाता है। अब पोटैशियम (परमाणु संख्या = 19) पर एक नई परिस्थिति का सामना करना पड़ता है। क्योंकि यहां चतुर्थ कोश के अतिरिक्त $3d$ कक्षक भी रिक्त रहते हैं, K के दो विन्यास सम्भव हैं : $[Ar]3d^1$ या $[Ar]4s^1$ । यद्यपि हाइड्रोजन में $3d$ उपस्तर की ऊर्जा $4s$ कक्षक की तुलना में निश्चय ही कम होती है लेकिन s कक्षकों की भेदन क्षमता d कक्षकों की अपेक्षा बहुत अधिक होने के कारण $4s$ कक्षक की ऊर्जा इतनी तेजी से कम होने लगती हैं कि अधिक आवेश वाले परमाणु में यह $3d$ कक्षकों से भी कम ऊर्जा का स्तर हो जाता है अतः पोटैशियम में 19 इलेक्ट्रॉन $4s$ कक्षक में प्रवेश करता है। इलेक्ट्रॉनों के पाये जाने की सम्भावना के अध्ययन से पता चलता है कि अन्तराल में $4s$ कक्षकों की अपेक्षा $3d$ कक्षक अधिक विसरित (diffused) होते हैं जिसके कारण $4s$ कक्षक नाभिक के अधिक निकट होते हैं। इस प्रकार पोटैशियम का विन्यास $[Ar]\,4s^1$ तथा इससे अगले तत्व, कैल्सियम का विन्यास $[Ar]\,4s^2$ होगा।

संक्रमण तत्वों के विन्यास

कैल्सियम के बाद में आने वाले तत्वों की इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सम्बन्धी समस्या अपेक्षाकृत अधिक जटिल है। जैसे ही नाभिकीय आवेश में एक इकाई की वृद्धि होती है, $3d$ स्तर की ऊर्जा तेजी से कम होने लगती है। फलतः इसकी ऊर्जा $4s$ स्तर की ऊर्जा से कुछ कम हो जाती है। ($3d$ स्तर की ऊर्जा $= -0.5308$ R तथा $4s$ स्तर की ऊर्जा $= -0.4309$ R, R = रिडबर्ग नियतांक) परमाणु संख्या बढ़ने के साथ–साथ इन स्तरों की ऊर्जा में आये आपेक्षिक परिवर्तन को चित्र 1.1 में दिखाया गया है। $3d$ तथा

$4d$ स्तरों का आपेक्षिक स्थायित्व वास्तव में रहस्यपूर्ण सा है क्योंकि इन दोनों स्तरों की ऊर्जा में कोई विशेष अन्तर नहीं होता। अतः किसी संक्रमण तत्व के लिए एक निश्चित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास दे पाना कठिन हो जाता है। हमें इलेक्ट्रॉन– इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण, समान चक्रण वाले इलेक्ट्रॉनों का विनिमय स्थायीकरण (exchange stabilisation), आवरण प्रभाव (screening effect) इत्यादि पर विचार करना पड़ता है तथा इस आधार पर विभिन्न विन्यासों की ऊर्जा की गणना कर ली जाती है। निम्नतम ऊर्जा वाली अवस्था उस तत्व की निम्नतम अवस्था में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्रदर्शित करती है जबकि अन्य सभी विन्यास परमाणु की उत्तेजित अवस्थायें दर्शाते हैं। संक्रमण तत्वों के दो सम्भावित इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $(n-1)\ d^n\ ns^2$ व $(n-1)d^{n+1}\ ns^1$, विशेष रूप से विचार करने योग्य हैं। पूरी संक्रमण श्रृंखला में परमाणु की निम्नतम अवस्था प्रदर्शित करने के लिए इन दोनों विन्यासों में परस्पर अत्यधिक स्पर्धा रहती है। ऊर्जा के परिणामों की गणना करने पर पता चलता है कि $3d^{n+1}\ 4s^1$ क्रोमियम तथा कॉपर की निम्नतम अवस्था दर्शाता है जबकि इस श्रृंखला के शेष तत्वों (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co व Ni) के लिए सर्वाधिक स्थाई अवस्था $3d^n\ 4s^2$ है। Cr का $3d^5\ 4s^1$ तथा Cu का $3d^{10}\ 4s^1$ विन्यास होता है जिससे अर्ध, पूर्ण व पूर्णतः भरे d कक्षकों के स्थायित्व की पुष्टि होती है। प्रथम संक्रमण श्रृंखला के सदस्यों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 1.2 में दिखाये गये हैं।



चित्र 1.1. परमाणु संख्या बढ़ने पर ऊर्जा स्तरों में परिवर्तन

सारणी 1.2 प्रथम संक्रमण श्रेणी के सदस्यों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

परमाणु क्रमांक	तत्व	प्रतीक	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	3d					4s
21	स्कैन्डियम	Sc	[Ar]	↓					↓↑
22	टाइटेनियम	Ti	[Ar]	↓	↓				↓↑
23	वैनेडियम	V	[Ar]	↓	↓	↓			↓↑
24	क्रोमियम	Cr	[Ar]	↓	↓	↓	↓	↓	↓
25	मैंगनीज	Mn	[Ar]	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑
26	आयरन	Fe	[Ar]	↓↑	↓	↓	↓	↓	↓↑
27	कोबाल्ट	Co	[Ar]	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	↓↑
28	निकल	Ni	[Ar]	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓↑
29	कॉपर	Cu	[Ar]	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓

$[Ar] = 1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$

1. प्रथम संक्रमण श्रृंखला स्कैंडियम (Z = 21) से आरम्भ होती है। यहां $3d$ स्तर की ऊर्जा $4s$ स्तर की अपेक्षा कम हो जाती है (देखिये चित्र 1.1)। स्वभावतः प्रश्न उठता है कि "बाह्य $4s$ इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा के $3d$ कक्षकों में क्यों नहीं गिर जाते ?" इलेक्ट्रॉन–इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण के कारण एक इलेक्ट्रॉन की स्थिति में परिवर्तन से अन्य सभी इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा में परिवर्तन आ जाता है। हम जानते हैं कि $3d$ इलेक्ट्रॉन $4s$ इलेक्ट्रॉनों को प्रतिकर्षित करते हैं। इससे $4s$ कक्षक फैल जाता है, तथा इसकी ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है। साथ ही $4s$ इलेक्ट्रॉन $3d$ इलेक्ट्रॉनों को प्रतिकर्षित करते हैं, जिससे वे इलेक्ट्रॉन परमाणु में और अन्दर की ओर जाने को बाध्य हो जाते हैं। फलतः $3d$ स्तर की ऊर्जा और भी कम हो जाती है। इस प्रकार हम इस निष्कर्ष पर पहुंचते हैं कि 4s स्तर की अपेक्षा $3d$ स्तर कम ऊर्जा का तभी होगा जब $4s$ कक्षक में इलेक्ट्रॉन विद्यमान हों। यदि $4s$ स्तर से $3d$ स्तर में इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण होता है तो $3d$ स्तर में इलेक्ट्रॉन–इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बढ़ेगा जबकि $3d$ व $4s$ के इलेक्ट्रॉनों के मध्य प्रतिकर्षण कम होगा। इसके फलस्वरूप $3d$ स्तर फैलेगा और इसका ऊर्जा मान इतना बढ़ जायेगा कि ऊर्जा स्तरों का क्रम पुनः $4s < 3d$ हो जायेगा।

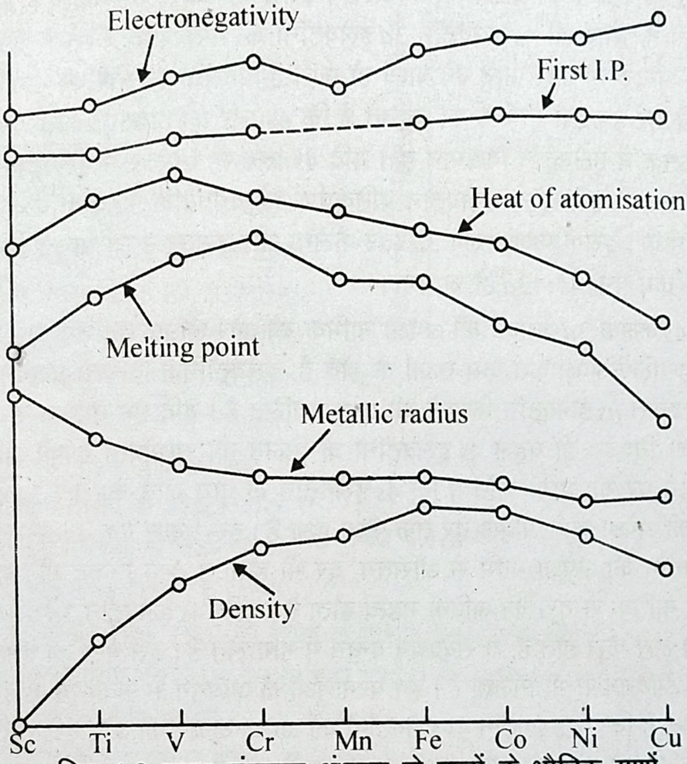
2. यद्यपि $4s$ कक्षक $3d$ कक्षकों की अपेक्षा नाभिक की ओर अधिक हद तक घुस सकने की क्षमता रखते हैं, और इसलिए अपेक्षाकृत कम ऊर्जा के होते हैं, इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखते समय $(n-1)\,d$ इलेक्ट्रॉनों के पश्चात ns इलेक्ट्रॉन लिखने की प्रथा प्रचलित है। यदि हम नाभिक से परमाणु के बाहर की ओर जावें तो निश्चय ही पहले $4s$ इलेक्ट्रॉनों के मिलने की सम्भावना काफी अधिक होगी। और अधिक आगे बढ़ने पर यह पाया जायेगा कि $4s$ इलेक्ट्रॉन के पाये जाने का क्षेत्र $3d$ इलेक्ट्रॉन के पाये जाने वाले क्षेत्र की अपेक्षा कहीं अधिक दूर तक फैला हुआ है। इस प्रकार एक $4s$ इलेक्ट्रॉन एक ही समय में एक $3d$ इलेक्ट्रॉन की अपेक्षा नाभि से औसतन, दूर भी होता है तथा निकट भी। रासायनिक बन्धन में इलेक्ट्रॉन की नाभिक से दूरी का अधिक महत्व होता है। चूंकि $4s$ इलेक्ट्रॉन $3d$ इलेक्ट्रॉनों की अपेक्षा अधिक बाहर की ओर फैले होते हैं, ये सर्वप्रथम बन्धन में भाग लेते हैं। इस बात का प्रमाण संक्रमण तत्वों के परमाणुओं के आयनन से भी मिलता है। इन परमाणुओं के आयनन से सर्वप्रथम $4s$ इलेक्ट्रॉन ही बाहर निकलते हैं। स्पष्ट है कि $3d$ इलेक्ट्रॉन $4s$ इलेक्ट्रॉनों की अपेक्षा अन्दर की ओर धंसे रहते हैं। यही कारण है कि $4s$ इलेक्ट्रॉनों को बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों की संज्ञा दी गई है।

प्रथम संक्रमण श्रृंखला के सदस्यों के कुछ भौतिक गुण सारणी 1.3 में दिये गये हैं जिन्हें चित्र 1.2 की सहायता से दिखाया गया है।

सारणी 1.3 प्रथम संक्रमण श्रेणी के तत्वों के भौतिक गुण

तत्व	धात्विक त्रिज्या (Å)	घनत्व (g/cc)	गलनांक (°C)	विद्युत ऋणता	आयनन ऊर्जा (kJ मोल$^{-1}$)		
					प्रथम	द्वितीय	तृतीय
Sc	1.65	2.99	1539	1.3	631	1235	2389
Ti	1.47	4.56	1668	1.5	658	1310	2652
V	1.36	6.11	1890	1.6	650	1414	2828
Cr	1.30	7.20	1875	1.6	653	1496	2987
Mn	1.27	7.44	1244	1.5	717	1509	3248
Fe	1.26	7.86	1535	1.8	759	1561	2957
Co	1.25	8.83	1490	1.8	758	1646	3232
Ni	1.25	8.90	1452	1.8	737	1753	3393
Cu	1.28	8.92	1084	1.9	745	1958	3554

1. धात्विक त्रिज्या– प्रथम संक्रमण श्रृंखला के तत्वों की धात्विक त्रिज्या सारणी 1.3 में दी गयी है। स्पष्ट है कि यहां परमाणु संख्या बढ़ने पर, परमाणु त्रिज्या में बहुत ही कम परिवर्तन आ पाता है। नाभिकीय आवेश में वृद्धि, परमाणु आकार घटाने का प्रयत्न करती है जबकि अन्दर के $(n-1)\,d$ कक्षकों में आने वाले इलेक्ट्रॉन, बाह्यतम ns^2 इलेक्ट्रॉन पर परिरक्षण प्रभाव (shielding effect) के कारण परमाणु



चित्र 1.2. प्रथम संक्रमण श्रृंखला के तत्वों के भौतिक गुणों के परिवर्तन में क्रमता (स्केल के अनुसार)

आकार को बढ़ाने की चेष्टा करते हैं। इलेक्ट्रॉनों की संख्या में एक की वृद्धि होने पर उत्पन्न प्रतिकर्षी बल (परिरक्षण प्रभाव) नाभिकीय आवेश में एक की वृद्धि होने पर उत्पन्न प्रतिकर्षी बल (परिरक्षण प्रभाव) नाभिकीय आवेश में एक की वृद्धि होने पर उत्पन्न आकर्षण बल के लगभग 85% भाग को प्रति सन्तुलित (counterbalance) कर देता है। इस प्रकार नाभिकीय आवेश तथा इलेक्ट्रॉनों की संख्या में एक–एक की वृद्धि होने पर बाह्यतम इलेक्ट्रॉन, पहले से केवल 0.15 अधिक नाभिकीय आवेश द्वारा ही आकर्षित होते हैं। हम जानते हैं कि किसी तत्व की परमाणु त्रिज्या बाह्यतम इलेक्ट्रॉन की मुख्य क्वांटम संख्या (n) के वर्ग का समानुपाती तथा प्रभावी नाभिकीय आवेश Zeff (effective nuclear charge) के विलोमानुपाती होती है। चूंकि एक संक्रमण श्रृंखला में n अपरिवर्तनीय रहता है तथा Zeff बहुत कम मात्रा (0.15) में बढ़ता है, अतएव परमाणु आकार में भी बहुत कम वृद्धि होती है (*s* तथा *p* खण्ड तत्वों की तुलना में)।

एक वर्ग में ऊपर से नीचे आने पर बाह्यतम इलेक्ट्रॉन के लिए n का मान बढ़ता है। अतः अपेक्षित है कि परमाणु त्रिज्या में भी वृद्धि होगी। लेकिन एक वर्ग के सभी सदस्यों लिए यह वृद्धि समान नहीं होती है। द्वितीय तथा तृतीय संक्रमण श्रृंखलाओं के सदस्यों का त्रिज्या अन्तर (≈ 0.02 Å) प्रथम तथा द्वितीय श्रृंखलाओं के त्रिज्या अन्तर (≈ 0.1 Å) की तुलना में बहुत कम है। यह लेन्थेनाइड संकुचन (Contraction) के कारण हैं। लेन्थेनम (III B वर्ग का सदस्य) तथा हैफनियम (IV B वर्ग का सदस्य) के

मध्य 14 तत्व जिन्हें लैन्थेनाइड कहते हैं, के आ जाने से हैफनियम का परमाणु आकार उतना नहीं रह पाता जितना कि लेन्थेनाइड तत्वों की अनुपस्थिति में होता। प्रथम तथा द्वितीय संक्रमण श्रृंखला के सदस्यों के नाभिकीय आवेश में केवल 18 इकाई का अन्तर होता है जबकि द्वितीय तथा तृतीय श्रृंखला के सदस्यों के मध्य यह अन्तर लगभग 32 इकाई पाया जाता है। इस प्रकार n के मान में वृद्धि (द्वितीय से तृतीय श्रृंखला में) यद्यपि परमाणु त्रिज्या बढ़ाने का प्रयत्न करती है, नाभिकीय आवेश में अत्यधिक वृद्धि आ जाने के कारण यह इस प्रभाव को नष्ट कर देता है। फलतः द्वितीय व तृतीय संक्रमण श्रृंखला के तत्वों के परमाणु आकार काफी समान पाये जाते हैं।

2. घनत्व : किसी तत्व का घनत्व उसके परमाणु भार, परमाणु त्रिज्या तथा क्रिस्टल जालक (crystal lattice) में परमाणुओं की व्यवस्था पर निर्भर करता है। संक्रमण तत्वों के, कम धात्विक त्रिज्या, परमाणुओं का घनतम संकुलन (closest packing of atoms), तथा उच्च परमाणु भार के होने के कारण इनके घनत्व, सामान्यतः उच्च पाये जाते हैं। अतः ये सभी धातुएँ सघन हैं। एक श्रृंखला में इन तत्वों के घनत्व परमाणु भार बढ़ने पर तथा परमाणु त्रिज्या घटने पर बढ़ते हैं (सारणी 1.3 व चित्र 1.2)। लेकिन मैंगनीज का घनत्व उतना नहीं है जितनी की आशा की जाती है। यह मैंगनीज की असाधारण क्रिस्टल संरचना तथा स्थाई अर्ध–पूर्ण विन्यास, $3d^5$ के कारण है।

3. गलनांक– संक्रमण तत्वों के गलनांक व क्वथनांक तथा गलन तथा परमाणुकरण की ऊष्मा अपेक्षाकृत काफी अधिक होते हैं। ये सभी गुण इस ओर संकेत करते हैं कि संक्रमण तत्वों में परमाणु परस्पर प्रबल आकर्षण बल से बंधे रहते हैं। परमाणुओं के मध्य जितना सबल धात्विक बंध पाया जायेगा, उन्हें तोड़ने के लिए उतनी ही अधिक ऊर्जा का व्यय करना पड़ेगा। धात्विक बंध की सबलता Sc से Cr तक बढ़ने के पश्चात् घटने लगती है। अतः प्रथम संक्रमण श्रृंखला में तत्वों के गलनांक Cr तक बढ़ने के पश्चात् घटने लगते हैं (देखिये सारणी 1.3 तथा चित्र 1.2)। Mn का असाधारण रूप से कम गलनांक इसके $3d^5$ विन्यास के विशिष्ट स्थायित्व के कारण हैं जिससे धात्विक बन्धता भी दुर्बल होती है। परमाणुकरण की ऊष्मा का वक्र (curve) गलनांक के वक्र जैसा ही होता है (चित्र 1.2)।

4. कठोरता तथा यान्त्रिक सामर्थ्य (Hardness and Mechanical strength)– संक्रमण धातु कठोर, आघातवर्धनीय (melleable), तन्य (ductile) तथा उत्तम यान्त्रिक सामर्थ्य के तत्व हैं। प्रथम संक्रमण श्रृंखला में, चूंकि धात्विक बंध की सबलता क्रोमियम तक बढ़ने के बाद घटने लगती है, इन धातुओं की कठोरता तथा यान्त्रिक सामर्थ्य में इसी प्रकार का क्रमण पाया जाता है, अर्थात् ये गुण क्रोमियम तक बढ़ने के पश्चात् घटने आरम्भ हो जाते हैं। तथापि, क्रोमियम से निकल तक की धातुओं के इन गुणों में, धात्विक त्रिज्या लगभग अपरिवर्तनीय रहने के कारण, विशेष अन्तर नहीं पाया जाता।

5. आयनन ऊर्जा तथा विद्युतऋणता– प्रथम संक्रमण श्रृंखला के तत्वों की आयनन ऊर्जा तथा विद्युतऋणता सारणी 1.3 तथा चित्र 1.2 द्वारा बताये गये हैं। परमाणु संख्या बढ़ने पर इनके मानों में बहुत ही कम वृद्धि पाई जाती है। ये दोनों ही मान प्रभावी नाभिकीय आवेश पर प्रत्यक्ष रूप से (directly) तथा परमाणु त्रिज्या पर विलोम रूप से (inversely) निर्भर करते हैं। एक संक्रमण श्रृंखला में, चूंकि बांई से दांई ओर प्रभावी नाभिकीय आवेश में बहुत कम वृद्धि तथा परमाणु त्रिज्या में बहुत कम कमी होती है, आयनन ऊर्जा व विद्युतऋणता में भी, अतः इसी दिशा में बहुत कम वृद्धि पाई जाती है।

6. ऑक्सीकरण अवस्था–संक्रमण तत्वों का एक अद्भुत गुण उनके द्वारा विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थायें दिखा सकना है। इन तत्वों में यह असाधारण लक्षण इनके परमाणुओं में बहुत से $(n-1)\,d$ तथा ns इलेक्ट्रॉन होने तथा इन ऊर्जा स्तरों का एक दूसरे के अति निकट स्थित होने के कारण हैं।

अतः संक्रमण तत्वों से अन्तर्भूत इलेक्ट्रॉन (penultimate electron) भी लगभग बाह्यतम इलेक्ट्रॉन की जितनी आसानी से निकल सकते हैं।

विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करने हेतु एक संक्रमण तत्व दोनों बाह्यतम *s* इलेक्ट्रॉन तथा विभिन्न *d* इलेक्ट्रॉनों को निकाल सकता है। उदाहरण के लिए हम मैंगनीज लेते हैं, जिसकी बहुत सी ऑक्सीकरण अवस्थायें ज्ञात हैं। इस धातु का निम्नतम अवस्था में तथा विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में विन्यास नीचे दिये गये हैं :

Mn^{n+}	आन्तरिक क्रोड	3*d*					4*s*
Mn^0	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↓↑
Mn^{+1}	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn^{+2}	[Ar]	↑	↑	↑	↑	↑	—
Mn^{+3}	[Ar]	↑	↑	↑	↑	—	—
Mn^{+4}	[Ar]	↑	↑	↑	—	—	—
Mn^{+5}	[Ar]	↑	↑	—	—	—	—
Mn^{+6}	[Ar]	↑	—	—	—	—	—
Mn^{+7}	[Ar]	—	—	—	—	—	—

इन इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों से यह स्पष्ट है कि मैंगनीज की ऑक्सीकरण अवस्था +7 अधिक नहीं हो सकती। किसी संक्रमण तत्व के लिए अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था $x + 2$ समान होती है, जहां x अयुग्मित *d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या बतलाता है। मैंगनीज के बाद लाने वाले संक्रमण तत्वों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन आरम्भ हो जाता है जिससे अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या, अतः अधिकतम ऑक्सीकरण संख्या का मान, भी बहुत कम होने लगता है। संक्रमण तत्वों द्वारा दिखाई जाने वाली विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थायें सारणी 1.4 में बताई गई हैं। यहाँ गहरे काले अंकों में छपी संख्या सर्वाधिक स्थाई ऑक्सीकरण संख्या, कोष्ठक में दुलर्भ ऑक्सीकरण अवस्था, तथा शेष सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थायें प्रदर्शित की गई हैं।

यद्यपि संक्रमण तत्वों की ऑक्सीकरण अवस्था में किसी प्रवृत्ति का सामान्यीकरण कठिन है, निम्नलिखित तथ्य, तथापि ध्यान देने योग्य हैं :

1. संक्रमण श्रृंखला का प्रथम सदस्य Sc केवल +3 ऑक्सीकरण अवस्था ही प्रदर्शित करता है। यह प्रथम आयनन ऊर्जा के अति निम्न मान एवं द्वितीय तथा तृतीय आयनन ऊर्जा के मानों में बहुत कम अन्तर के कारण है, जिसके फलस्वरूप तीनों इलेक्ट्रॉन परमाणु से एक साथ निकल कर त्रिधनीय आयन बना देते हैं। श्रृंखला में दायीं ओर चलने पर यह अन्तर बढ़ने लगता है जिससे अन्य तत्वों में, यह अन्तर इतना हो जाता है कि सामान्यतः +2 तथा +3 दोनों की ऑक्सीकरण अवस्थायें स्थायी होती है।

सारणी 1.4 संक्रमण धातुओं की विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाएँ

वर्ग	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB
अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	1	2	3	6	5	4	3	2	1
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	+3	+2 +3 **+4**	+2 +3 **+4** +5	**+2** **+3** (+4) (+5) (+6)	**+2** +3 +4 +5 +6 +7	**+2** **+3** (+4) (+5) +6	**+2** **+3** (+4) (+5)	**+2** **+3** (+4)	**+1** **+2**

2. श्रृंखला के मध्यवर्ती तत्व बहुत सी ऑक्सीकरण अवस्थाएँ प्रदर्शित करते हैं क्योंकि आवर्त सारणी के मध्य भाग के दो तत्वों में अयुग्मित *d* इलेक्ट्रॉनों की संख्या सबसे अधिक पाई जाती है। इस प्रकार, प्रथम संक्रमण श्रृंखला में मैंगनीज के पश्चात् ऑक्सीकरण अवस्थाओं की संख्या तथा अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था का मान घटने लगता है। ऐसा होने का कारण है अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में कमी तथा नाभिकीय आवेश का बढ़ना, जिससे *d*-इलेक्ट्रॉनों का परमाणु के नाभिक से दूर जाना कठिन हो जाता है।

3. केवल IB वर्ग के तत्व ही +1 तथा इससे उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्थायें दर्शाते हैं। शेष तत्वों में अधिकतम ऑक्सीकरण अवस्था उनकी वर्ग संख्या से कदापि अधिक नहीं होती।

4. श्रृंखला के आरम्भिक तत्वों में वर्ग संख्या के समान ऑक्सीकरण अवस्था अधिक स्थाई होती है लेकिन बाद में निम्नतर अवस्थायें अधिक स्थाई हो जाती हैं। श्रृंखला के सभी तत्वों के लिए +2 तथा +3 अवस्थायें सामान्य ऑक्सीकरण अवस्थायें मानी जा सकती हैं।

5. विभिन्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं के स्थायित्व का सम्बन्ध, काफी हद तक खाली (d^0), अर्धपूर्ण (d^5) तथा पूर्ण (d^{10}) विन्यासों के स्थायित्व से बताया जा सकता है। इस प्रकार Ti(IV) ($3d^0$ विन्यास के कारण) Ti(III) से ; Mn(II) ($3d^5$ विन्यास के कारण) Mn(III) से; Ag(I) ($4d^{10}$ विन्यास के कारण) Ag (II) से अपेक्षाकृत अधिक स्थायी है। इसी आधार पर IB वर्ग के तत्वों द्वारा दिखाई जाने वाली +1 ऑक्सीकरण अवस्था के अस्तित्व को भी समझाया जा सकता है जो कि प्रथम संक्रमण श्रृंखला के अन्य तत्वों द्वारा नहीं दर्शायी जाती है, इस अवस्था में ये इन तत्वों का पूर्ण विन्यास (d^{10}) होता है।

6. उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्था से ये तत्व आयनिक यौगिक नहीं बनाते हैं क्योंकि तीन इलेक्ट्रॉन निकल जाने के बाद शेष इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा इतने अधिक बल से आकर्षित होने लगते हैं कि और अधिक इलेक्ट्रॉनों का निकलना सम्भव नहीं हो पाता। श्रृंखला में Sc(III) के यौगिकों में सर्वाधिक आयनिक गुण पाये जाते हैं। तत्वों के सामान्य अकार्बनिक यौगिकों में भी सहसंयोजक गुणों का पाया जाना संक्रमण धातु आयनों के छोटे आकार के कारण है जिससे धनायन तथा ऋणायनों के मध्य आकर्षण बढ़ जाता है। धातुओं की उच्चतर ऑक्सीकरण अवस्थाओं से बने यौगिकों की व्याख्या $(n-1)$ *d*, *ns* तथा *np* कक्षकों के संकरण से बने नये संकरण कक्षकों द्वारा की जा सकती है।

7. निम्न ऑक्सीकरण अवस्थाओं में संक्रमण तत्वों के यौगिकों में आयनिक गुण अधिक होते हैं तथा बन्ध का आयनिक गुण ऑक्सीकरण अवस्था बढ़ने के साथ–साथ घटता है। आयनिक गुणों में इस प्रकार कमी आने के कारण धातुओं में ऑक्साइडों के बेसिक गुण भी कम होने लगते हैं। इस प्रकार, MnO (जिसमें Mn की ऑक्सीकरण अवस्था +2 है) बेसिक है, MnO_2 (जिसमें Mn की ऑक्सीकरण अवस्था +4 है) उभयधर्मी (amphoteric) है, तथा MnO_3 (जिसमें ऑक्सीकरण अवस्था +6 है) एसिडी है।

7. अनुचुम्बकीय प्रकृति– *d* कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण संक्रमण तत्व अनुचुम्बकीय (paramagnetic) तत्व हैं। एक आयन या परमाणु में जितने अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होंगे, उसमें उतने ही अधिक अनुचुम्बकीय गुण पाये जायेंगे। उदाहरणार्थ Mn^{2+} आयन का अनुचुम्बकीय आघूर्ण 3d कक्षकों में पांच अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के अनुरूप है।

जिन आयनों में सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं उनमें प्रतिचुम्बकत्व (diamagnetism) पाया जाता है। इन आयनों में इलेक्ट्रॉन एक दूसरे का चुम्बकीय प्रभाव नष्ट कर देते हैं, जिससे कुल चुम्बकीय आघूर्ण (moment) शून्य हो जाता है। उदाहरणार्थ Sc^{3+}, Ti^{4+} , Cu^{+} व Zn^{2+} प्रतिचुम्बकीय प्रकृति के हैं।

8. रंगीन विलयन– हम जानते हैं कि उत्तम गैस तथा छद्म गैस (pseudo noble gas) विन्यास वाले आयनों के विलयन रंगहीन होते हैं जबकि अपूर्ण *d* कक्षकों वाले आयन साधारणतया रंगीन होते हैं। दूसरे शब्दों में प्रतिचुम्बकीय आयन रंगहीन तथा अनुचुम्बकीय आयरन रंगीन पाये जाते हैं। सारणी 1.5 में कुछ आयनों के रंग तथा इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या दी गई है।

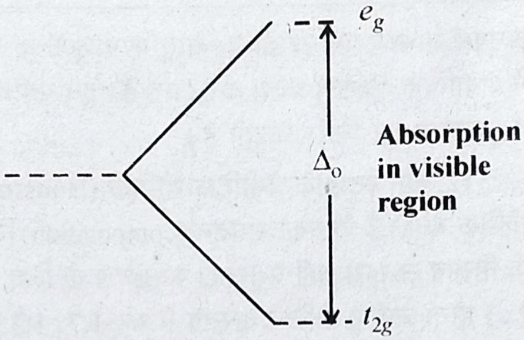
सारणी 1.5 संक्रमण धातु आयनों का रंग तथा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	आयन का रंग	चुम्बकीय गुण
0, d^0, d^{10}	Sc^{3+}, Ti^{4+}, Cu^{2+} (सभी रंगहीन)	प्रतिचुम्बकीय
1, d^1, d^9	Ti^{3+} (नील लोहित), V^{4+}, (नीला) Cu^{2+} (नीला)	अनुचुम्बकीय
2, d^2, d^8	V^{3+}, (हरा), Ni^{2+} (हरा)	अनुचुम्बकीय
3, d^3, d^7	V^{2+} (बैंगनी), Cr^{3+} (हरा),Co^{2+} (गुलाबी)	अनुचुम्बकीय
4, d^4, d^6	Cr^{2+} (नीला), Mn^{3+} (बैंगनी), Fe^{2+} (हरा)	अनुचुम्बकीय
5, d^5	Mn^{2+} (गुलाबी), Fe^{3+} (पीला)	अनुचुम्बकीय

हम जानते हैं कि जब इलेक्ट्रॉन एक ऊर्जा स्तर से दृश्य विकिरण (visible radiation) अवशोषित कर किसी दूसरे ऊर्जा स्तर में उत्तेजित हो जाते हैं तो पदार्थ रंगीन दिखाई देते हैं। एक प्रतिचुम्बकीय आयन में सभी *d* कक्षक पूर्ण रूप से भरे हुए होते हैं, तथा खाली कक्षक इन कक्षकों से इतनी अधिक दूरी पर स्थित होते हैं कि भरे *d* कक्षकों से खाली कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का स्थानान्तरण बहुत अधिक ऊर्जा के विकिरणों (दृश्य विकिरणों से भी अधिक ऊर्जा) के अवशोषण से ही सम्भव है। फलतः ऐसे आयन रंगहीन दिखाई देते हैं। यही कारण है कि d^0 तथा d^{10} विन्यास वाले आयन प्रतिचुम्बकीय व रंगहीन होते हैं।

हम जानते हैं कि एक संक्रमण धातु आयन या परमाणु में पांचों d कक्षक समान ऊर्जा के होते हैं लेकिन जब इनके यौगिक बनते हैं तो ये d-कक्षक अलग–अलग ऊर्जा के समूहों में विभाजित हो जाते

हैं। यौगिक की अष्टफलकीय संरचना होने पर धातु के d-कक्षक दो समूहों में विभाजित होते हैं। निम्नतर ऊर्जा के समूह में तीन d-कक्षक होते हैं तथा इसे t_{2g} द्वारा प्रदर्शित करते हैं जबकि उच्चतर ऊर्जा के समूह में दो d-कक्षक होते हैं तथा इसे e_g द्वारा प्रदर्शित करते हैं जैसा कि चित्र 1.3 में दिखाया गया है। इन दो प्रकार के d कक्षकों में ऊर्जा अन्तर Δ समान्यतया इतना ही होता है कि दृश्य क्षेत्र के विकिरणों के अवशोषण से इलेक्ट्रॉन, निम्न d कक्षकों से उच्च d कक्षकों में स्थानान्तरित हो जाते हैं। इस प्रकार संक्रमण धातु आयनों का रंगीन दिखाई देना d-d स्थानान्तरण के कारण होता है। स्पष्ट है कि किसी आयन में जितने अधिक d - d इलेक्ट्रॉनिक स्थानान्तरण होंगे उतना ही गहरा उनके विलयन का रंग होगा। d^5 विन्यास वाले आयन, अपेक्षाकृत अधिक स्थाई होने के कारण d - d अवशोषण का विरोध करते हैं। फलतः इस विन्यास वाले आयन, उदाहरणार्थ Mn^{2+}, Fe^{3+} हल्के रंग के होते हैं।



चित्र 1.3. अष्टफलकीय ज्यामिती में d-कक्षकों का विभाजन

9. संकुल यौगिक (Complex compounds)– संक्रमण धातु आयनों का एक विशिष्ट गुण यह है कि ये बहुत से संकुल पदार्थ बना सकने को सक्षम हैं। कुछ सामान्य संकुल पदार्थ, जैसे $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na_2[Zn(CN)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ इत्यादि से हम पहले ही परिचित हैं। संक्रमण धातु आयनों की बहुत बड़ी संख्या में संकुल पदार्थ बना सकने की क्षमता, मुख्यतः इन कारणों से है : (i) छोटे परमाणु आकार होने के कारण उन पर आवेश घनत्व (charge density) काफी अधिक होता है। (ii) इनके पास खाली $(n-1)$ d, ns व np कक्षक उपलब्ध हैं जो संकरित होकर नये एक से खाली कक्षक बना देते हैं जिनमें बहुत से दाता (donor) अणु (जैसे NH_3, H_2O, NO, पिरीडीन इत्यादि) तथा/या ऋणायन (जैसे F^-, Cl^-, CN^- इत्यादि) बंध बनाकर संकुल पदार्थों को जन्म देते हैं। (iii) ये बहुत सी ऑक्सीकरण अवस्थायें दर्शाते हैं और इस प्रकार कई प्रकार के संकुल पदार्थ बना सकते हैं। केन्द्रीय धातु आयन से बंधित दाता अणु या ऋणायन लिगेण्ड कहलाते हैं। एकदंतुक (monodentate) लिगेन्डों की वह संख्या जो केन्द्रीय आयन, या परमाणु से बंध बना सकती है, धातु की समन्वय संख्या (coordination number) कहलाती है। किसी संकुल आयन पर आवेश, धातु आयन, तथा लिगण्डों के आवेश का बीजीय योग (algebraic sum) होता है। इस विषय के बारे में अध्याय 3 में विस्तारपूर्वक बताया गया है।

10. उत्प्रेरक सक्रियता (Catalytic activity) : संक्रमण तत्व तथा उनके यौगिक बहुत अच्छे उत्प्रेरक हैं जिनका उपयोग बहुत सी रासायनिक अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक के रूप में किया जाता है। उदाहरण के लिए ओलिफीनों के हाइड्रोजेनीकरण के लिए निकल, SO_2 (संस्पर्श प्रक्रम, (contact process) तथा NH_3 (ओस्टबाल्ट प्रक्रम) के ऑक्सीकरण के लिए प्लेटिनम श्रेष्ठ उत्प्रेरक है। संक्रमण धातुओं में अयुग्मित या खाली कक्षकों की उपस्थिति यहां मुख्य भूमिका निभाती है। d कक्षकों के उपयोग से बने मध्यवर्ती संकुल (intermediate complexes) अभिक्रिया के लिए उपयुक्त ऊर्जा का मार्ग उपलब्ध कराते हैं।

11. अन्तराकाशी यौगिक (Interstitial compounds) बना सकने की क्षमता– संक्रमण धातुओं में छोटे अधात्विक परमाणुओं (जैसे H, B, C, N) को शोषित कर अन्तराकाशी यौगिक बना सकने की एक

अनुपम सामर्थ्य पाई जाती है। धातु परमाणुओं के मध्य स्थान, जिन्हें अन्तराकाश (interstices) कहते हैं में अधात्विक परमाणु प्रवेश कर जाते हैं। इन पदार्थों की संरचना धात्विक त्रिज्या व अधात्विक त्रिज्याओं के अनुपात पर निर्भर करती है।

12. नॉन-स्टाइकियोमीट्रिक यौगिक (Nonstoichiometric compounds) – संक्रमण तत्व ऐसे भी यौगिक बनाते हैं जिनका संघटन (composition) स्थिर अनुपात के नियम (law of definite proportion) के हिसाब से खरा नहीं उतरता। उदाहरण के लिए, क्यूप्रस सल्फाइड (Cu_2S) में कॉपर : सल्फर अनुपात 2 : 1 होना चाहिए लेकिन वास्तव में यह 1.7 : 1 है। इस प्रकार के यौगिकों को नान–स्टाइकियोमीट्रिक यौगिक कहते हैं। स्थिर अनुपात में कमी क्रिस्टल संरचना में अपूर्णता (defects) के कारण हो सकती है।

13. आयनों की जल अपघटित होने की प्रवृत्ति–हम जानते हैं कि संक्रमण तत्वों के आयनों पर धन आवेश पाया जाता है तथा उनके $(n-1)\,d$ कक्षक आंशिक रूप से भरे होते हैं। अतः किसी संक्रमण तत्व के लवण, उदाहरणार्थ $CuSO_4$, $FeCl_3$ को जब जल में घोला जाता है तो धनायन जल अणुओं को इस प्रकार आकर्षित करने लगते हैं कि ऑक्सीजन परमाणुओं के एकल युग्म धनायन की ओर रहें। अन्ततः धनायन ऑक्सीजन के एकल युग्म को ग्रहण कर एक बन्ध बना देता है जिसके कारण ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन न्यून (electron deficient) हो जाता है। इलेक्ट्रॉनों की इस प्रकार से आई कमी को ऑक्सीजन किसी एक O : H बन्ध युग्म पर पूर्ण अधिकार करके पूरा करता है।

$$Fe^{3+} + :\ddot{O}\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} \longrightarrow [Fe-\ddot{\underset{..}{O}}H]^{2+} + H^{+}$$

फलतः संक्रमण तत्वों के हाइड्रॉक्साइडों के अवक्षेप प्राप्त होते हैं।

क्षार धातु तथा क्षारीय मृदा धातु आयनों में उपयुक्त ऊर्जा के खाली कक्षक उपलब्ध न हो सकने के कारण ये जल में घोलने पर जल अपघटित नहीं होते हैं।