

## அலகு - I

### அணைவு வேதியியல் - I (Co-ordination Chemistry - I)

இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எளிய உப்புகளின் கரைசல்களை எளிய மூலக்கூறு எடை விகிதத்தில் கலந்து பெறப்பட்ட கலவையை ஆவியாக்கும்போது புதிய சேர்மம் ஒன்றின் படிபாடுகள் கிடைக்கின்றன. இப்புதிய சேர்மம் கூட்டுச் சேர்மம் அல்லது மூலக்கூறு எடை விகிதச் சேர்மம் எனப்படுகிறது.

மூலக்கூறு எடை விகிதச் சேர்மங்கள் இருவகைப்படுகின்றன. 1. இரட்டை உப்புகள், 2. அணைவுச் சேர்மங்கள்.

1. இரட்டை உப்புகள் என்பன யாவை? இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எளிய உப்புகளின் கரைசல்களை எளிய மூலக்கூறு எடை விகிதத்தில் கலந்து பெறப்பட்ட கலவையை ஆவியாக்கிப் பெறப்பட்ட மூலக்கூறு எடை விகிதச் சேர்மங்களாகும். எ.கா. i. மோர் உப்பு (Mohr's salt) -  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ii) கார்னலைட்டு  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , iii) பொட்டாஷ் படிபாடு -  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

2. அணைவுச் சேர்மங்கள் என்றால் என்ன? இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எளிய உப்புகளின் கரைசல்களை, எளிய மூலக்கூறு எடை விகிதத்தில் கலந்து கிடைத்த கலவையை ஆவியாக்கிப் பெறப்பட்ட மூலக்கூறு எடை விகிதச் சேர்மங்களாகும்.

எ.கா.

- பொட்டாசியம் பெர்ரோ சயனைடு :  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,
- டைஅம்மீன் சில்வர் (I) குளோரைடு :  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,
- ஹெக்சாஅம்மீன் கோபால்ட்டு (III) குளோரைடு :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

இரட்டை உப்புகளுக்கும் அணைவுச் சேர்மங்களுக்கும் இடையேயான ஒப்பீடு :

ஒற்றுமைகள் :

- இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எளிய உப்புகளின் கரைசல்களை எளிய மூலக்கூறு விகிதத்தில் கலந்து கிடைத்த கலவையை ஆவியாக்கி இரண்டுமே பெறப்படுகின்றன.
- இரண்டுமே கூட்டுச் சேர்மங்கள் அல்லது மூலக்கூறு எடை விகிதச் சேர்மங்கள்.

வேற்றுமைகள் :	இரட்டை உப்புகள்	அணைவுச் சேர்மங்கள்
i. நிலைத் தன்மை	திண்ம நிலையில் நிலைத் தன்மை கொண்டவை கரைசல்களில் தனித்தனி அயனிகளாகச் சிதைகின்றன (எ.கா) $\text{FeSO}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	திண்மநிலை, கரைசல் ஆகிய இரு நிலைகளிலுமே நிலைத் தன்மை கொண்டவை. சேர்மத்தின் அணைவுப்பகுதி தனது தனித்தன்மையைக் கரைசலில் தக்க வைத்துக் கொள்கிறது. $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6) \rightarrow 4\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
ii. பெளதிக மற்றும் வேதிப் பண்புகள்	அவற்றின் கூறுகளாக உள்ள அயனிகளின் பண்புகளையே பெற்றுள்ளன.	அவற்றின் கூறுகளாக உள்ள அயனிகளின் பண்புகளிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்ட பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன.

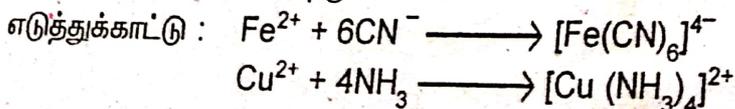
அணைவுச் சேர்மங்கள் என்பன இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட எளிய உப்புக்களின் கரைசல்களை எளிய மூலக்கூறு எடை விகிதத்தில் கலந்து பெறப்பட்ட கலவையை ஆவியாக்கிப் பெறப்பட்ட மூலக்கூறு எடை விகிதச் சேர்மங்களாகும். இவற்றில் ஒரு மைய அணு அல்லது அயனி உள்ளது. இந்த மைய அணு அல்லது அயனி பொதுவாக ஒரு உலோகமாக இருக்கும். இதனை ஈதல் பிணைப்புகளால் பிணைக்கப்பட்ட அயனிகள் அல்லது மூலக்கூறுகள் கொண்ட கொத்து ஒன்று குழ்ந்து கொண்டிருக்கும். இவை அணைவுகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன. கரைசலில் கூட அணைவு தனது தனித்தன்மையை இழப்பதில்லை.

அணைவு வேதியியலில் பயன்படுத்தப்படும் சில சொற்றொடர்கள் :

அணைவு அயனி (Complex ion) :

வரையறை :

ஒரு அணைவு அயனி (complex ion) மின்சுமை கொண்ட ஒரு உறுப்பாகும். இது ஒரு எளிய மைய உலோக நேர்மின் அயனி, இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட நடுநிலை மூலக்கூறுகளுடனோ அல்லது எளிய அயனிகளுடனோ இணைவதால் உண்டாகிறது.



மைய அயனி : (Central metal ion)

வரையறை : அணைவுச் சேர்மங்களில், பல்வேறு அயனிகள் அல்லது நடுநிலை மூலக்கூறுகளுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ள, மைய உலோக அயனி மைய அயனி எனப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ல்  $\text{Fe}^{2+}$  அயனி மைய அயனியாகும். இதேபோல்,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ல்  $\text{Cu}^{2+}$  மைய அயனியாகும்.

ஈனி (Ligand) வரையறை : மைய உலோக அயனியுடன் இணைந்துள்ள நடுநிலை மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் (பொதுவாக எதிர்மின் அயனிகள்) ஈனிகள் (ligands) என்றழைக்கப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  என்ற அணைவு அயனியில்  $\text{Fe}^{2+}$  அயனி மைய உலோக அயனி, ஆறு  $\text{CN}^-$  அயனிகள் ஈனிகள் ஆகும்.

அநேகமான அயனிகளில், ஒரு ஈனி, மைய உலோக அயனிக்கு ஒரு ஸ்டீரியோ எலக்ட்ரான்களை வழங்கும் செயலைப் புரிகிறது. மைய உலோக அயனி அவற்றை ஏற்கும் செயலைப் புரிகிறது. ஒரு ஈனியில் எந்த ஒரு குறிப்பிட்ட அணு மைய உலோக அணுவிற்கு ஒரு இணை எலக்ட்ரான்களை வழங்குகிறதோ அதுவே வழங்கு அணு எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டு :  $\text{CN}^-$  அயனியில், நைட்ரஜன் அணு வழங்கு அணுவாகச் செயல்படுகிறது.

அணைவு எண் (Co-ordination Number) :

வரையறை : மைய உலோக அயனியுடன் ஈதல் பிணைப்பு கொள்ளக்கூடிய அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகளில் உச்ச எண்ணிக்கை அவ்வுலோகத்தின் ஈதல் எண் (C.N) எனப்படும். ஈதல் பிணைப்புற்ற தொகுதிகள் ஈனிகள் என்றழைக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு உலோகமும் ஒரு குறிப்பிட்ட அணைவு எண்ணைக் கொண்டுள்ளது.

எடுத்துக்காட்டு	உலோக அயனி	C.N.
	$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	4
	$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Pt}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	6
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ அயனியின் $\text{Fe}^{3+}$ ன் C.N.	6

உலோகங்களினுடைய ஈதல் எண் 2 முதல் 10 வரை உள்ளன. ஆயினும் பொதுவான C.N. கள் 4 மற்றும் 6 ஆகும்.

ஒற்றைக்கரு அணைவுகளுக்குப் பெயரிடுதல் :

தூய மற்றும் பயன்பாட்டு வேதியியலாரின் பன்னாட்டுக்குழுமம் (IUPAC) 1957 ஆம் ஆண்டு அணைவுச் சேர்மங்களுக்குப் பெயரிடுவதற்கு சில விதிமுறைகளை

வரையறுக்கலாம். அணைவுச் சேர்மங்களுக்குப் பெயரிட பின்வரும் விதிகள் பின்பற்றப்பட வேண்டும்.

1. அயனி அணைவுகளில், நேர்மின் அயனி முதலிலும், எதிர்மின் அயனி பின்னரும் பெயரிடப்பட வேண்டும். அயனியால்வாத அல்லது மூலக்கூறு அணைவுகளுக்கு ஒரு சொல் பெயர்கள் தரப்பட வேண்டும்.
2. சதவீத பிணைப்பு கொண்ட தொகுதிகள் பின்வருமாறு வரிசைப்படுத்தப் படுகின்றன: எதிர்மின் ஈனிகள், நடுநிலை ஈனிகள், பின்னர் நேர்மின் ஈனிகள்.
3. ஈனிகள் பெயர் ('ide') ஐட்டு என்று முடிந்தால் அது - ஓ என்று முடிமாறாது மாற்றப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

குளோரைடு	-	குளோரோ
சயனைடு	-	சயனோ
ஆக்ஸைடு	-	ஆக்சோ
ஹைட்ராக்சைடு	-	ஹைட்ராக்சோ

ஈனியின் பெயர் ஏட்டு அல்லது ஐட்டு என்று முடிந்தால், பெயரின் முடிவு டோ என்றாகப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

சயனேட்டு	-	சயனேட்டோ
சல்பேட்டு	-	சல்பேட்டோ
சல்பைட்டு	-	சல்பைட்டோ
அசிட்டேட்டு	-	அசிட்டேட்டோ
கார்பனேட்டு	-	கார்பனேட்டோ
ஆக்ஸலேட்டு	-	ஆக்ஸலேட்டோ

4. நடுநிலை ஈனிகள் மூலக்கூறுகளைப் போன்றே பெயரிடப்படுகின்றன. ஆனால் நீர் அக்வோ என்றும், அம்மோனியா அம்மீன் என்றும் பெயரிடப்படுகின்றன.

5. நேர்மின் ஈனிகள் (ium) இயம் என்று முடிகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு : ஹைட்ரஜினியம்  $H_2N - NH_3^+$

6. அணைவு அயனி ஒரு நேர்மின் அயனியாயின், மைய அணு அதன் வழக்கமான பெயரினாலேயே குறிப்பிடப்படுகிறது. இது எதிர்மின் அயனியாயின், மைய அயனியின் பெயர் (ate) ஏட்டு என்று முடிகிறது. நடுநிலை அணைவுகளுக்கு சிறப்பு விசுதிகள் ஏதும் தரப்படுவதில்லை.

7. இவ்வாறு பெயரிடப்பட்ட ஈனிகளின் பெயர்களுக்குப்பின் மைய அணுவின் பெயர் எழுதப்படுகிறது. மைய அயனியின் , ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் அதன் பெயரைத் தொடர்ந்து அடைப்புக்குள் ரோமன் எண்ணிக்கையால் குறிப்பிடப்படுகிறது.

8. குளோரோ, புரோமோ, நைட்ரோ, ஆக்ஸலேட்டோ போன்ற எளிய பெயர்களை ஈனிகள் கொண்டிருக்குமானால், அவைகளின் எண்ணிக்கை டை, ட்ரை, டெட்ரா,

பென்ட்டா என்ற முன்னடை மொழிகளால் குறிப்பிடப்படுகின்றன. ஈனிகள் சிக்கலான பெயர்களைக் கொண்டிருக்குமானால் அவற்றின் எண்ணிக்கை பிள், ட்ரிள், டெட்ராக்கிள், பென்ட்டாகிள் என்ற முன்னடை மொழிகளால் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

9. அணைவில், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட எதிர்மின் ஈனிகள் இருக்குமானால், அவை அவற்றின் எதிர்மின் தன்மையின் ஏறு வரிசையிலும் பெயரிடப்படுகின்றன. இரண்டு ஈனிகள் சம எண்ணிக்கையுள்ள அணுக்களைக் கொண்டிருக்குமானால், ஈனிகள் மைய அணுவின் அணு எண் இறங்கு வரிசையில் அவை பெயரிடப்பட வேண்டும்.)

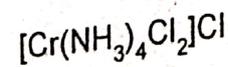
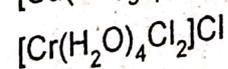
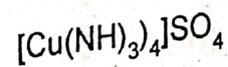
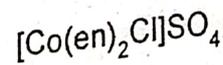
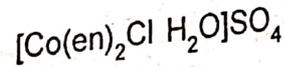
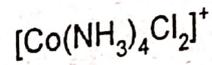
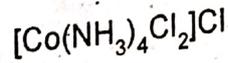
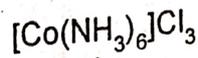
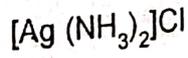
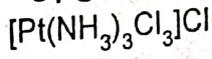
எடுத்துக்காட்டு :  $\text{CrO}_4^{2-}$  முதலிலும்  $\text{SO}_4^{2-}$  பின்னரும்

நடுநிலை ஈனிகள் பின்வரும் வரிசையில் எழுதப்படுகின்றன.  $\text{H}_2\text{O}$  (அக்வோ),  $\text{NH}_3$  (அம்மீன்). நடுநிலைக் கரிம ஈனிகள் அவற்றின் ஆங்கில அகரவரிசையில் பெயரிடப்படுகின்றன.

குறிப்பு :

தற்காலத்தில் அனைத்துவகை ஈனிகளையும் ஆங்கில அகர வரிசையில் பெயரிடல் கடைபிடிக்கப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :



நேர்மின் அணைவுகள் ட்டிரை அம்மீன் ட்ரைக்ளோரோ குளோரைடு.

டை அம்மீன் சில்வர் (II) குளோரைடு ஹெக்சம்மீன்கோபால்ட் (III) குளோரைடு

டெட்ரம்மீன் டைக்ளோரோட் கோபால்ட் (III) குளோரைடு

டெட்ரம்மீன் டைக்ளோரோட் கோபால்ட் (III) நேர்மின் அயனி

அக்வோ குளோரோ பிள் (எத்திலின் டை அம்மீன்) கோபால்ட் (III) சல்பேட்

குளோரோ பிள் (எத்திலின் டை அம்மீன்) கோபால்ட் (III) சல்பேட்

டெட்ரம்மீன் காப்பர் (II) சல்பேட்

டெட்ராக்வோ டைக்ளோரோ குரோமியம் (III) குளோரைடு

டெட்ரம்மீன் டைக்ளோரோட் குரோமியம் (III) குளோரைடு

## மாற்றியம் (Isomerism)

ஒரே வேதி இயைபையும் வெவ்வேறு உள்ளமைப்புகளையும் கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் (ஐசோமர்கள்) மாற்றுகள் என்றும் இப்பண்பு மாற்றியம் என்றும் கூறப்படுகிறது. ஒருங்கிணைவுச் சேர்மங்கள் வெவ்வேறு வகை மாற்றியங்களைக் காட்டுகின்றன.

4 மற்றும் 6 ஒருங்கிணை அணைவுகளில் அமைப்பு மாற்றியங்கள் :  
அமைப்பு மாற்றியம் : (Structure isomersim)

### 1. அயனியாகு மாற்றியம் (Ionization isomerism) :

ஒரே இயைபைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் கரைசலில் வெவ்வேறு அயனிகளைத் தருமாயின் அவை அயனியாகு மாற்றுகள் எனப்படுகின்றன. அணைவில் உள்ள அயனிகளும், அவற்றிற்கு வெளியேயுள்ள அயனிகளும் பரிமாற்றம் அடைவதால் இவ்வகை மாற்றியம் அயனியாகு மாற்றியம் எனப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$  அணைவு  $SO_4^{2-}$  அயனிகளைத் தருகிறது.

$[Co(NH_3)_5SO_4]Br_2$  அணைவு  $Br^-$  அயனிகளைத் தருகிறது.

பிற எடுத்துக்காட்டுகள் :

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$  மற்றும்  $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$

$[Co(NH_3)_5NO_3]SO_4$  மற்றும்  $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_3$

### 2. நீரேற்ற மாற்றியம் (Hydration isomerism / hydrate isomerism):

இவ்வகை மாற்றுகள் அணைவுக் கோளத்தில் உலோக அயனியுடன் ஈனிகளாக இணைக்கப்பட்டுள்ள நீர் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையில் வேறுபடுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டு :

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$

ஊதா - அயனியாகும் 3 குளோரின்கள்

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$

பச்சை - அயனியாகும் 2 குளோரின்கள்

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$

கரும்பச்சை - அயனியாகும் 1 குளோரின்

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  எனும் அணைவு மூன்று மாற்று வடிவங்களில் மேலே காட்டி வரவு உள்ளது. இவற்றில் நீர் மூலக்கூறுகள் இருக்குமிடம் வேறுபடுகிறது. இம்மாற்றுகள் பெளதிக மற்றும் வேதிப்பண்புகளில் வேறுபடுகின்றன.

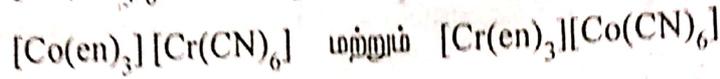
எடுத்துக்காட்டுகள் :



### 3. ஒருங்கிணைவு மாற்றியம் (Co-ordination isomerism) :

நேர்மின் அணைவு அயனிகளும் எதிர்மின் அணைவு அயனிகளும் ஒருங்கிணைந்து பெறப்படும் சேர்மங்களில் இவ்வகை மாற்றியம் காணப்படுகிறது. அயனிகளுக்கு இடையே ஈனிகள் பரிமாற்றமடைவதால் இது ஏற்படுகிறது.

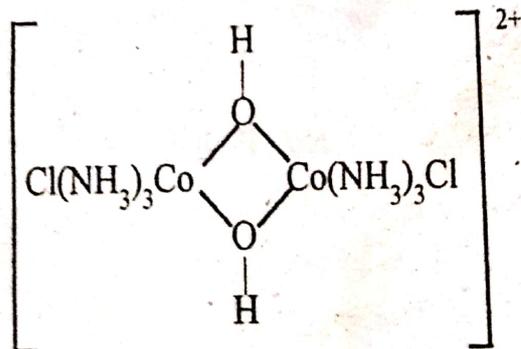
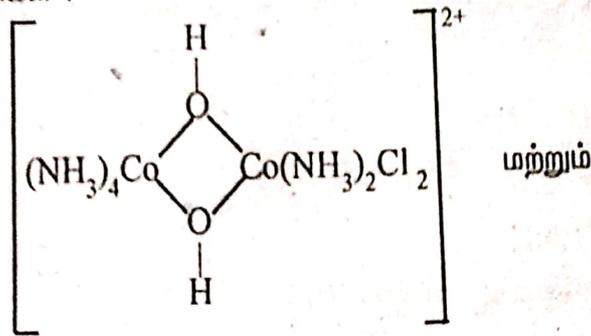
எடுத்துக்காட்டுகள் :



### 4. ஒருங்கிணைவு இடமாற்றியம் (Co-ordination position isomerism):

இத்தகைய மாற்றியம் பல அணைவுகளில் காணப்படுகிறது. ஈனிகள் அமைந்துள்ள இடங்களில் உள்ள வேறுபாடுகளினால் இந்த மாற்றியம் தோன்றுகிறது. எ.கா.

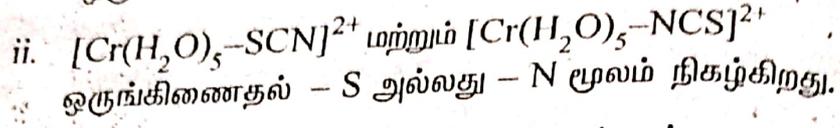
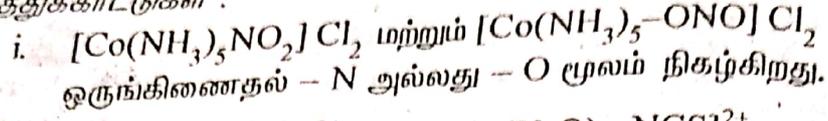
எடுத்துக்காட்டுகள் :



### 5. பிணைப்பு மாற்றியம் (Linkage isomerism) :

ஒற்றைப்பல் ஈனி ஒன்று ஒருங்கிணையக்கூடிய இரு வெவ்வேறு வழிகளில் அணுக்களைப் பெற்றிருக்கும்போது பிணைப்பு மாற்றியம் ஏற்படுகிறது. மாற்றியம், உலோகத்திற்கும் ஈனிக்குமிடையேயான பிணைப்பு ஒரு வழங்கு மூலம் ஏற்படுகிறது. மற்றொரு மாற்றியம், அது இரண்டாவது வழங்கு மூலம் ஏற்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள் :



### 6. பலபடியாகு மாற்றியம் (Polymerization isomerism) :

இயைபு விகிதம் (stoichiometric composition) சமமாகக் கொண்ட சேர்மங்களால் பலபடியாகு மாற்றியம் காட்டப்படுகிறது. மாற்றுகளின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடுகள் ஒரு எளிய விகித வாய்ப்பாட்டின் மடங்குகளாக இருக்கும்.

எடுத்துக்காட்டு :



### 7. ஈனி மாற்றியம் (Ligand isomerism) :

சில ஈனிகளே மாற்றுகளாக இருக்கக்கூடும். எ.கா. டை அமைனோப் புரோப்பேன் என்னும் ஈனி 1, 2 - டை அமைனோப் புரோப்பேன் (pn) மற்றும் 1, 3 - புரோப்பான் அல்லது ட்ரை மெத்திலீன் டை அமீன் (tn) ஆகிய இரு மாற்றுகளாக இருக்கவல்லதாகும்.



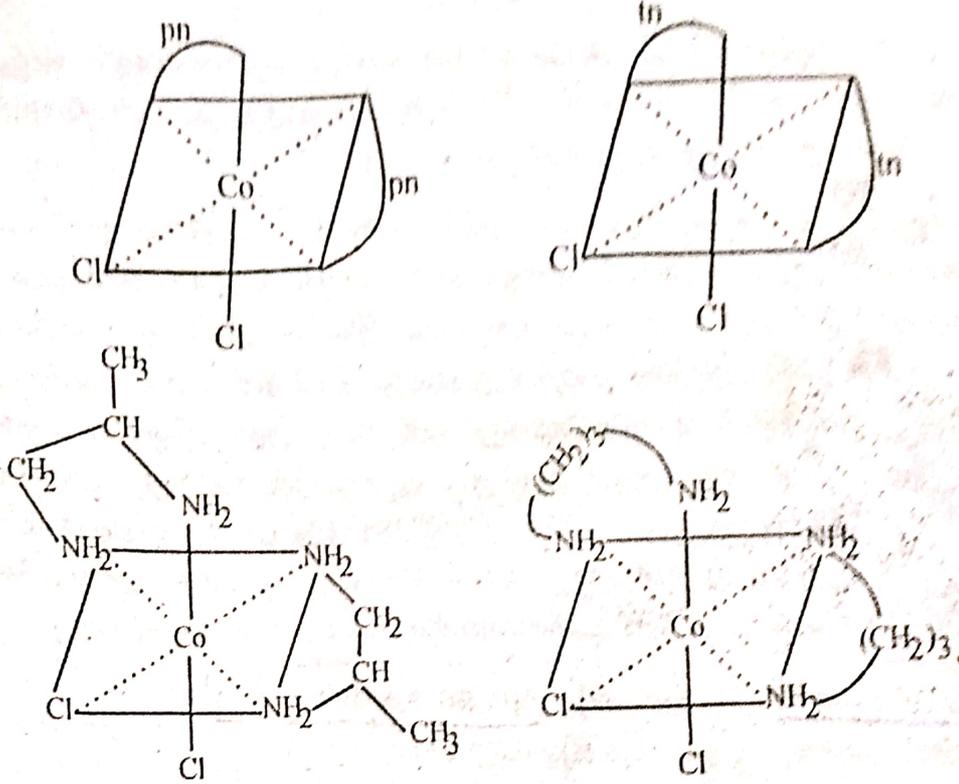
1, 2 - டை அமைனோப் புரோப்பேன் (pn)



1, 3 - டை அமைனோப்புரோப்பேன் (tn)

pn மற்றும் tn ஆகியவை வெவ்வேறு அணைவுகளில் இடம் பெறுமாயின், அப்போது அத்தகைய அணைவுகள் மாற்றுகளாக இருக்கும். இத்தோற்றப்பாடே ஈனி மாற்றியம் எனப்படும்.

எடுத்துக்காட்டுகள் :  $[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2]^+$  மற்றும்  $[\text{Co}(\text{tn})_2\text{Cl}_2]^+$ .



## II. முப்பரிமாண மாற்றியம் (Stereoisomerisms) :

ஒரே மூலக்கூறு வாய்ப்பாட்டையும் ஒரே அமைப்பு வாய்ப்பாட்டையும் கொண்டு ஆனால் வெவ்வேறு உருவ அமைப்புகளைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் முப்பரிமாண மாற்றுகள் எனப்படுகின்றன. இத்தோற்றப்பாடு முப்பரிமாண மாற்றியம் எனப்படுகின்றது. முப்பரிமாண மாற்றியம் இரு வகைப்படுகிறது.

- i. வடிவ மாற்றியம்
- ii. ஒளியியல் மாற்றியம்

### வடிவ மாற்றியம் (ஒரு பக்க - மாறுபக்க)

#### (Geometrical isomerism (cis - trans)) :

ஒரே மூலக்கூறு வாய்பாட்டினையும் ஒரே அமைப்பு வாய்பாட்டினையும் கொண்டு ஆனால் வெவ்வேறு உருவ அமைப்புகளைக் கொண்ட இரு சேர்மங்கள் காட்டும் ஒரு தோற்றப்பாடு வடிவ மாற்றியம் ஆகும். இச்சேர்மங்களில் ஒத்த அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் ஒன்றிற்கொன்று அருகருகேயோ அல்லது எதிரெதிராகவோ அமைந்திருக்கும். ஒத்த அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் (ஈனிகள்) ஒன்றிற்கொன்று அருகருகே அமைக்கப்பட்டிருக்குமாயின் அவை ஒருபக்கச்சேர்மங்கள் எனப்படுகின்றன. ஒத்த அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் ஒன்றிற்கொன்று எதிரெதிராக அமைக்கப்பட்டிருக்குமாயின் அவை மாறுபக்கச் சேர்மங்கள் என அழைக்கப்படுகின்றன.

Smarios

21

21

வொர்னர் கொள்கை (Werner's co-ordination theory)

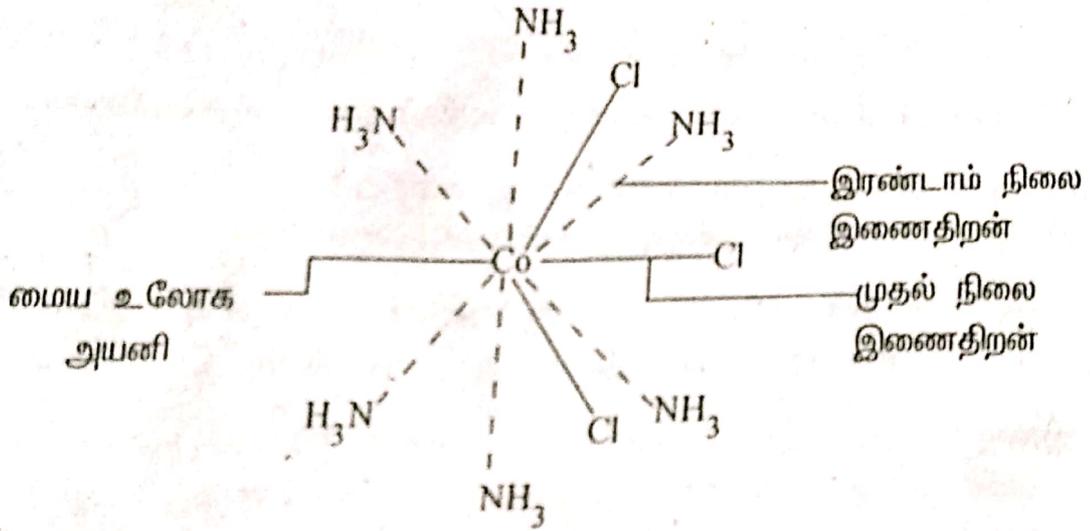
1893ல் ஆல்ஃப்ரட் வொர்னர் அணைவுச் சேர்மங்களின் உள்ளமைப்புகளை குறிப்பிட, சிறப்புமிக்க ஒருங்கிணைதல் கொள்கையை முன்மொழிந்தார். இக்கொள்கையினுடைய அடிப்படையான கருதுகோள்கள் பின்வருமாறு :

1. ஒரு மைய உலோக அயனி உள்ளது. அதனைச் சுற்றி ஏனைய அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் ஈதல் பிணைப்பால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. நடுநிலை மூலக்கூறுகள் அல்லது மாற்று மின்சுமை கொண்ட அயனிகள் மைய அணுவின் ஈதல் பிணைப்பு கொண்டுள்ளன.
2. மைய உலோக அயனியுடன் அல்லது அணுவின் உச்ச எண்ணிக்கையான எத்தனை அணுக்கள் அல்லது தொகுதிகள் ஈதல் பிணைப்பு கொள்ள முடியுமோ அதுவே அம்மைய உலோக அயனியின் அணைவு எண். (C.N) எனப்படும். ஈதல் பிணைப்புற்ற தொகுதிகள் ஈனிகள் எனப்படும்.
3. ஒவ்வொரு உலோகமும் ஒரு குறிப்பிட்ட அணைவு எண்ணை கொண்டுள்ளது.
4. உலோகங்கள் இரண்டு வகையான இணைதிறன்களைக் கொண்டுள்ளன.
  - a) முதல் நிலை அல்லது அயனியாக இணைதிறன்.
  - b) இரண்டாம் நிலை அல்லது அயனியாக இணைதிறன்.முதல் நிலை இணைதிறன் உலோகத்தினுடைய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைக்குச் சமமாகும். இது எப்போதும் எதிர்மின் அயனிகளால் ஈடு செய்யப்படுகிறது. இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் உலோகத்தின் (C.N) க்குச் சமமாகும். இது எதிர்மின் தொகுதிகளால் அல்லது நடுநிலை மூலக்கூறுகளால் அல்லது நேர்மின் தொகுதிகளால் கூட சரிசெய்யப்படுகிறது.
5. மைய உலோக அயனியையும் பிணைப்புற்ற தொகுதிகளையும் கொண்டுள்ள கோளம் அணைவுக் கோளம் எனப்படும்.
6. இரண்டாம்நிலை இணைதிறன்கள் மைய உலோக அயனியிலிருந்து புறவெளியில் துருத்தி கொண்டுள்ளன. இவ்வாறு C.N. ஐ 6 ஆக கொண்டுள்ள உலோகங்களின் அணைவுகளில் ஆறு ஈனிகள் ஒரு ஒழுங்கான எண்முகியின் ஆறு மூலைகளிலும் உலோக அயனி அதன் மையத்திலுமாக அமைந்துள்ளன. C.N. 4 எனக் கொண்டுள்ள உலோகங்களின் அணைவுகளில், நான்கு ஈனிகள் ஒரு சதுர்தள அமைப்பிலோ அல்லது ஒரு நான்முகி அமைப்பிலோ உள்ளன.
7. அணைவுச் சேர்மங்கள் மாற்றியப் பண்பு (isomerism) கொண்டிருக்கக் கூடியவை.

8. ஒவ்வொரு தனிமமும் அதன் முதல் நிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை ஆகிய இரு இணைதிறன்களையும் நிறைவு செய்ய எத்தனிக்கின்றது. இத்தேவையை நிறைவேற்ற ஒரு எதிர்மின் அயனி அநேக நேரங்களில் இருவகைகளில் செயல்படுகிறது. அதாவது இது முதல் நிலை இணைதிறன் மற்றும் இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் ஆகிய இரண்டையுமே நிறைவு செய்யலாம்.

9. மைய உலோக அயனியின் மீதுள்ள மின்சுமை மற்றும் ஈனிகள் மீதுள்ள மின்சுமை ஆகியவற்றின் நிகர மின்சுமையே அணைவுச்சேர்மத்தின் மீதுள்ள மின்சுமையாகும். எ.கா.  $Fe^{3+} + 6CN^{-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$

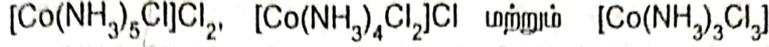
இக்கொள்கையின்படி  $CoCl_3 \cdot 6NH_3$  சேர்மத்திற்கு வெர்னர் பின்வரும் அமைப்பைக் கொடுத்தார். முதல் நிலை இணைதிறன்கள் தொடர்ச்சியான கோடுகளாலும், இரண்டாம் நிலை இணைதிறன்கள் புள்ளிக்கோடுகளாலும் குறிப்பிடப்படுகின்றன.



முதல் நிலை இணைதிறன் (அதாவது ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +3) மூன்று  $Cl^{-}$  அயனிகளால் நிறைவு செய்யப்படுகிறது. இதுவே தொடர்ச்சியான கோடுகளால் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. இது அணைவுக் கோளத்திற்கு வெளியே உள்ளது. இந்த மூன்று  $Cl^{-}$  அயனிகளும் தளர்வாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளமையால், இவை எளிதில்  $AgNO_3$  ஆல்  $AgCl$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

$100^{\circ}C$  ல்  $HCl$  உடன் வினைப்படுத்தப்படுவதால் அம்மோனியா நீங்குவதில்லை. இது ஆறு அம்மோனியா மூலக்கூறுகளும் அயனியாகாதவை என்பதைக் காட்டுகிறது. இவை அணைவுக் கோளத்தினுள் உலோக அயனியுடன் பிணைந்துள்ளன. இதன் வாய்ப்பாட்டை வெர்னர்  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  என்று எழுதினார்.

மற்ற எடுத்துக்காட்டுகள் :  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  மற்றும்  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , இவற்றைப் பின்வருமாறு எழுதலாம் :



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  என்று எழுதப்படும்  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  மூலக்கூறில் ஒரு  $\text{Cl}^-$  அயனி இரு செயல்களைச் செய்கிறது. இது முதலிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் ஆகிய இரண்டையும் நிறைவு செய்கிறது. இந்த  $\text{Cl}^-$  அயனி, அயனியாகாதாகையால், இது  $\text{Ag}^+$  அயனிகளால்  $\text{AgCl}$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுவதில்லை. எனவே இது ஏனைய ஐந்து  $\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகளுடன் மைய உலோக அயனியுடனும் ஒருங்கிணைதல் கோளத்தினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. ஏனைய இரண்டு  $\text{Cl}^-$  அயனிகளும், அயனியாகக் கூடியவையாகையால்,  $\text{Ag}^+$  அயனிகளால்  $\text{AgCl}$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  மூலக்கூறு ஒரேயொரு அயனியாகக்கூடிய  $\text{Cl}^-$  அயனியைக் கொண்டுள்ளது. இது  $\text{AgNO}_3$  கரைசலால்  $\text{AgCl}$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  மூலக்கூறில் அயனியாகக்கூடிய  $\text{Cl}^-$  அயனி இல்லையாகையால், இது ஒரு மின்பகுளிபோல் செய்யப்படுவதில்லை.

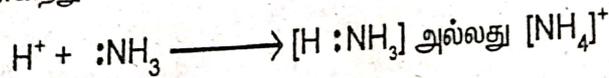
II சிட்விக் நிகர அணு எண் கொள்கை

(Slidgwick's Effective Atomic Number Theory)

- i. ஈனிகளிலிருந்து உலோகத்திற்கோ உலோக அயனிக்கோ ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் வழங்கப்படுவதன்மூலம் அணைவுகள் உருவாகின்றன.
- ii. உலோகத்திலுள்ள அல்லது உலோக அயனியிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் மற்றும் ஈனிகள் வழங்கும் எலக்ட்ரான்கள் ஆகியவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கையும் அட்டவணையில் மைய அயனியை அடுத்துவரும் மந்தவாயுவின் அணு எண்ணும் சமமாக ஆகும் வரை, உலோக அயனி (ஈனிகளிடமிருந்து) எலக்ட்ரான்களைத் தொடர்ந்து ஏற்றுக்கொள்ளும்.

விளக்கம் :

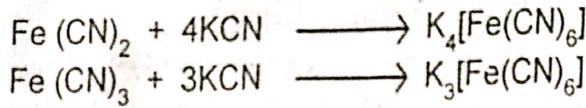
அணைவுகள் உருவாதலில் நிறைவுற்ற மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் பங்கு பெறுகின்றன. இதுவே, அணைவுகளில் ஈதல் பிணைப்பு இருக்கலாம் என ஊகிக்க வைக்கிறது. அம்மோனியம் உறுப்பு ( $\text{NH}_4^+$ ) உருவாகும்போது நிறைவுற்ற அம்மோனியா மூலக்கூறில் உள்ள நைட்ரஜன் அணுவிலிருந்து ஒரு இணை எலக்ட்ரான்களை ஒரு புரோட்டான் ஏற்றுக்கொண்டு அதை N உடன் பங்கிட்டுக்கொள்கிறது.



இவ்வாறே ஒரு கோபால்டிக் அயனி எலக்ட்ரான் ஏற்பியாகச் செயல்பட்டு  $6\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகளிலிருந்து ஆறு இணை எலக்ட்ரான்களை ஏற்றுப் பங்கிட்டுக் கொள்கிறது. இதனால் கோபால்டிக் அயனியைச் சுற்றி ஒரு புதிய எலக்ட்ரான் கூடு உருவாகிறது. இக்கூட்டில் 12 எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இதுவும் ஒரு நிலையான தொகுப்பாகும்.

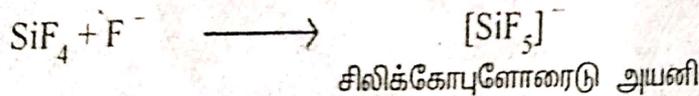
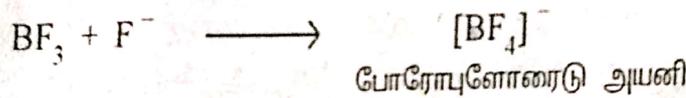
கோபால்டிக் அயனி (2, 8, 14) இந்த 12 எலக்ட்ரான்களை ஏற்கிறது. எனவே அது 2, 8, 14 மற்றும் 12 அமைப்பைப் பெறுகிறது. கடைசி கூட்டில் உள்ள எலக்ட்ரான்களும் பங்கிடப்படுகின்றன. இப்போது கோபால்டிக்குச் சொந்தமாகக் கூடிய எலக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 36. இதுவே மந்தவாயு கிரிப்டானினுடைய எண்ணிக்கையாகும்.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ல் உள்ள  $\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகள் நீர்மூலக்கூறால் ஒன்றன்பின் ஒன்றாக ஹெக்ஸா ஹைட்ரேட்,  $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$  கிடைக்கும் வரை பதிலீடு செய்யப்படலாம். இவ்வாறே  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ல் உள்ள  $\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகள்  $\text{Cl}^-$  அயனிகளால் பகுதி பதிலீடு செய்யப்படலாம். எ.கா.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ .  $\text{Co}^{3+}$  க்கு பதிலாக மைய உலோக அயனி  $\text{Fe}^{2+}$  அல்லது  $\text{Fe}^{3+}$  ஆக இருக்கலாம். ஈதல் பிணைப்பு கொள்ளும் தொகுதி  $6\text{CN}^-$  அயனிகளாக இருக்கலாம். நமக்கு முறையே ஃபெர்ரோசயனைடு மற்றும் பெர்ரிசயனைடு அணைவு அயனிகள் கிடைக்கின்றன.



முறையே 2 மற்றும் 3 நேர்மின் சுமைகளைக் கொண்டுள்ள  $\text{Fe}^{2+}$  மற்றும்  $\text{Fe}^{3+}$  அயனிகள், எதிர்மின் சுமை கொண்ட ஆறு  $\text{CN}^-$  அயனிகளோடு ஈதல் பிணைப்பு கொண்டு முறையே 2 மற்றும் 3 எதிர்மின் சுமைகளைக் கொண்ட ஃபெர்ரோசயனைடு மற்றும் ஃபெர்ரிசயனைடு அணைவுச் சூழல்களைக் கொடுக்கின்றன.

புளுரைடு அயனி,  $\text{BF}_3$  யில் உள்ள போரான் அணுவுடன் ஈதல் பிணைப்புற்று  $\text{BF}_4^-$  அணைவு அயனியையும்  $\text{SiF}_4$  ல் உள்ள சி அணுவுடன் ஈதல் பிணைப்புற்று  $\text{SiF}_5^-$  அணைவு அயனியையும் தரலாம்.



படிகநீர் மூலக்கூறுகள் பல கொண்டுள்ள உப்புக்களைப் பொருத்தவரை (எ.கா.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  போன்றவை) நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனி ஆகிய இரண்டுமே நீர் மூலக்கூறுகளுடன் பிணைப்பு கொண்டதாகக் கருதலாம்.

பின் அணு எண் (Effective atomic number, EAN) நிலைமாக்கக் கண்

உலோக அயனிகள் எலக்ட்ரான் மிகுந்து போதுமான எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான் இணைகளை ஏற்று அணைவுகளைத் தருகின்றன என்றும், இவ்வாறு உலோக அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை ஏற்பாடு என்பது, அங்கீகார அயனிதரும் அணைவிலுள்ள ஸைய உலோகம் தனிம அட்டமையில் அதனையடுத்து வரும் மிக்வாயுவில் அணு எண்ணிற்கு நிகரான எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான்களைப் பெறும் வரையில் தொடர்கிறது எனவும் சிட்லிக் கருத்து தெரிவித்தார்.

வரையறை :

*2mare*

அணுவில் உள்ள உலோக  
அணுவின் நிகர அணு  
எண் (EAN)

= { உலோகத்தின் அணு எண்-அயனி  
உருவாகும்போது இழக்கப்பட்ட  
எலக்ட்ரான்கள் + ஒருங்கிணைதலின்  
போது ஏற்றுக்கொண்ட எலக்ட்ரான்கள்.

பலவற்றில், அணுவில் உள்ள உலோகத்தின் EAN, அதனை அடுத்த கனமான மிக்வாயுத் தனிமத்தின் அணு எண்ணிற்குச் சமமாகும்.

எடுத்துக்காட்டு :

i.  $K_4[Fe(CN)_6]$  ல் Fe ன் அணு எண் = 26

$Fe^{2+}$  அயனி உருவாகும்போது இழக்கப்  
பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை } = 2

ஒருங்கிணைதலால் பெறப்பட்ட  
எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை } =  $6 \times 2 = 12$

∴ Fe ன் EAN =  $26 - 2 + 12 = 36 = Kr$  ன் அணு எண்

ii.  $Ni(CO)_4$  ல் : Ni யின் அணு எண் = 28

இது பூஜ்ய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் உள்ளது. எனவே இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 0

ஒருங்கிணைதல் மூலம் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை =  $4 \times 2 = 8$ .

∴ Ni யின் EAN =  $28 + 8 = 36 = Kr$  ன் அணு எண்

iii.  $K_2(Cd(CN)_4]$  ல் Cd யின் அணு எண் = 48  $Cd^{2+}$  அயனி உருவாகும்போது இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 2

ஒருங்கிணைதலால் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின்  
எண்ணிக்கை =  $4 \times 2 = 8$ .

Cd யின் EAN =  $48 - 2 + 8 = 54 = Xe$  - ன் அணு எண்.

அணைவுகளில் வெவ்வேறு உலோகங்களின் EAN கள் அட்டவணை 1 க்கு கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 1

உலோக அயனி	உலோகத்தின் அணு எண்	அணைவு எண்	அயனி உருவாகும் போது இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள்	ஒருங்கிணைதல் மூலம் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள்	(EAN) நிகர அணு எண்
Fe <sup>2+</sup>	26	6	2	12	36(Kr)
Co <sup>3+</sup>	27	6	3	12	36(Kr)
Cu <sup>+</sup>	29	4	1	8	36(Kr)
Pd <sup>4+</sup>	46	6	4	12	54(Xe)
Ir <sup>3+</sup>	77	6	3	12	86(Rn)
Pt <sup>4+</sup>	78	6	4	12	86(Rn)

குறிப்பு :

இந்த நிகர அணு எண் கொள்கையை பின்பற்றாத சில உலோக அயனிகளும் உள்ளன. (எ.கா) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> Fe யின் EAN = 26 - 3 + 12 = 35 இது இதனை அடுத்த மந்த வாயுவின் அணு எண் அதாவது 36 (Kr) அல்ல.

III. பாலிங் இணைதிற பிணைப்புக் கொள்கை அல்லது பாலிங் கொள்கை (Pauling's Valance Bond Theory):

பாலிங் கொள்கை தரமட்ட நிலையில் உள்ள மைய உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பையும், பிணைப்பின் வகையையும், அணைவுகளின் வடிவம் மற்றும் காந்தப்பண்புகளையும் பற்றிக் கூறுகிறது. இது பின்வரும் கருதுகோள்களை ஆதாரமாகக் கொண்டுள்ளது.

1. மைய உலோக அணு அல்லது அயனி அதன் C.N.க்குச் சமமான எண்ணிக்கை காலியான s, p மற்றும் d அணு ஆர்பிட்டால்களை அளிக்கிறது. இந்த ஆர்பிட்டால்கள், ஈனிகள் வழங்கக்கூடிய எலக்ட்ரான்களை ஏற்கின்றன.
2. இந்தக் காலி ஆர்பிட்டால்கள் இனக்கலப்படைந்து கலப்பின ஆர்பிட்டால்களைக் கொடுக்கின்றன. இக்கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கை, அணு ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகவே இருக்கும். இவை காலியாகவும், சம ஆற்றல் கொண்டவையாகவும் ஒரு நிச்சயமான வடிவம் கொண்டவையாகவும் இருக்கும்.
3. உலோக ஆர்பிட்டால்களும் ஈனி ஆர்பிட்டால்களும் மேற்பொருந்தி வலுவான (ஈதல்) பிணைப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.

UNIT 2: THE HISTORY OF THE MODERN WORLD

The modern world began in the late 15th century with the discovery of the Americas by Christopher Columbus. This event marked the beginning of a new era of global exploration and trade.

The 16th century saw the rise of the Spanish and Portuguese empires, which dominated the Americas and parts of Africa and Asia. The Renaissance in Europe also began to influence the world.

The 17th century was a period of conflict and change. The English Civil War and the French Revolution were major events. The Industrial Revolution began in the late 18th century, transforming society and the economy.

The 19th century was dominated by the Industrial Revolution and the rise of nationalism. The Crimean War and the American Civil War were significant conflicts. The world was becoming more interconnected.

The 20th century began with World War I, a global conflict that reshaped the world.

World War II was a major conflict that ended in 1945. It led to the formation of the United Nations and the Cold War.

The Cold War was a period of tension between the United States and the Soviet Union. It ended in 1991 with the fall of the Soviet Union.

The 21st century has seen the rise of the Internet and globalization. The world is becoming more interconnected than ever before. The 2008 financial crisis and the COVID-19 pandemic have shaped the current world.

The world is facing many challenges, including climate change, inequality, and terrorism. It is important to work together to address these issues.

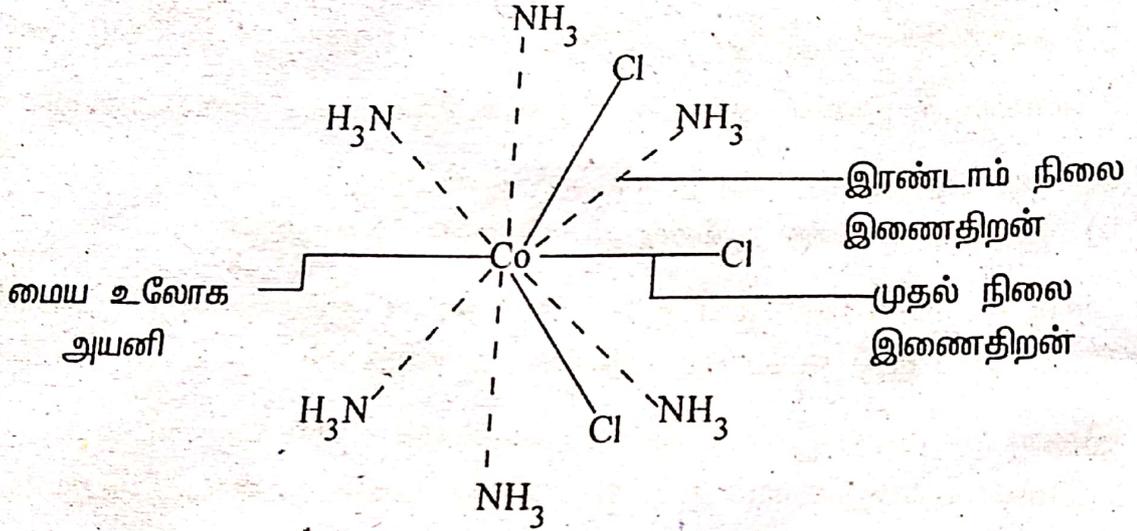
The world is a diverse and complex place. It is important to understand the different cultures and histories of the world.

The world is full of opportunities. It is important to embrace change and innovation.

The world is our home. It is our responsibility to take care of it.

8. ஒவ்வொரு தனிமமும் அதன் முதல் நிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை ஆகிய இரு இணைதிறன்களையும் நிறைவு செய்ய எத்தனிக்கின்றது. இத்தேவையை நிறைவேற்ற ஒரு எதிர்மின் அயனி அநேக நேரங்களில் இருவகைகளில் செயல்படுகிறது. அதாவது இது முதல் நிலை இணைதிறன் மற்றும் இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் ஆகிய இரண்டையுமே நிறைவு செய்யலாம்.
9. மைய உலோக அயனியின் மீதுள்ள மின்சுமை மற்றும் ஈனிகள் மீதுள்ள மின்சுமை ஆகியவற்றின் நிகர மின்சுமையே அணைவுச்சேர்மத்தின் மீதுள்ள மின்சுமையாகும். எ.கா.  $Fe^{3+} + 6CN^{-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$

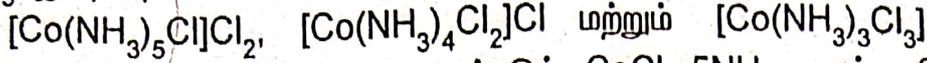
இக்கொள்கையின்படி  $CoCl_2 \cdot 6NH_3$  சேர்மத்திற்கு வெர்னர் பின்வரும் அமைப்பைக் கொடுத்தார். முதல் நிலை இணைதிறன்கள் தொடர்ச்சியான கோடுகளாலும், இரண்டாம் நிலை இணைதிறன்கள் புள்ளிக்கோடுகளாலும் குறிப்பிடப்படுகின்றன.



முதல் நிலை இணைதிறன் (அதாவது ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் +3) மூன்று  $Cl^{-}$  அயனிகளால் நிறைவு செய்யப்படுகிறது. இதுவே தொடர்ச்சியான கோடுகளால் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. இது அணைவுக் கோளத்திற்கு வெளியே உள்ளது. இந்த மூன்று  $Cl^{-}$  அயனிகளும் தளர்வாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளமையால், இவை எளிதில்  $AgNO_3$  ஆல்  $AgCl$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

$100^{\circ}C$  ல்  $HCl$  உடன் வினைப்படுத்தப்படுவதால் அம்மோனியா நீங்குவதில்லை. இது ஆறு அம்மோனியா மூலக்கூறுகளும் அயனியாகாதவை என்பதைக் காட்டுகிறது. இவை அணைவுக் கோளத்தினுள் உலோக அயனியுடன் பிணைந்துள்ளன. இதன் வாய்ப்பாட்டை வெர்னர்  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  என்று எழுதினார்.

மற்ற எடுத்துக்காட்டுகள் :  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  மற்றும்  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ , இவற்றைப் பின்வருமாறு எழுதலாம் :



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  என்று எழுதப்படும்  $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  மூலக்கூறில் ஒரு  $\text{Cl}^-$  அயனி இரு செயல்களைச் செய்கிறது. இது முதலிலை மற்றும் இரண்டாம் நிலை இணைதிறன் ஆகிய இரண்டையும் நிறைவு செய்கிறது. இந்த  $\text{Cl}^-$  அயனி, அயனியாகாதாகையால், இது  $\text{Ag}^+$  அயனிகளால்  $\text{AgCl}$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுவதில்லை. எனவே இது ஏனைய ஐந்து  $\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகளுடன் மைய உலோக அயனியுடனும் ஒருங்கிணைதல் கோளத்தினுள் வைக்கப்பட்டுள்ளது. ஏனைய இரண்டு  $\text{Cl}^-$  அயனிகளும், அயனியாகக் கூடியவையாகையால்,  $\text{Ag}^+$  அயனிகளால்  $\text{AgCl}$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  மூலக்கூறு ஒரேயொரு அயனியாகக்கூடிய  $\text{Cl}^-$  அயனியைக் கொண்டுள்ளது. இது  $\text{AgNO}_3$  கரைசலால்  $\text{AgCl}$  ஆக வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  மூலக்கூறில் அயனியாகக்கூடிய  $\text{Cl}^-$  அயனி இல்லையாகையால், இது ஒரு மின்பகுளிபோல் செய்யப்படுவதில்லை.

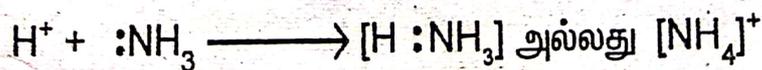
**II** சிட்விக் நிகர அணு எண் கொள்கை

(Slidgwick's Effective Atomic Number Theory)

- i. ஈனிகளிலிருந்து உலோகத்திற்கோ உலோக அயனிக்குோ ஒரு ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் வழங்கப்படுவதன்மூலம் அணைவுகள் உருவாகின்றன.
- ii. உலோகத்திலுள்ள அல்லது உலோக அயனியிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள் மற்றும் ஈனிகள் வழங்கும் எலக்ட்ரான்கள் ஆகியவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கையும் அட்டவணையில் மைய அயனியை அடுத்துவரும் மந்தவாயுவின் அணு எண்ணும் சமமாக ஆகும் வரை, உலோக அயனி (ஈனிகளிடமிருந்து) எலக்ட்ரான்களைத் தொடர்ந்து ஏற்றுக்கொள்ளும்.

**விளக்கம் :**

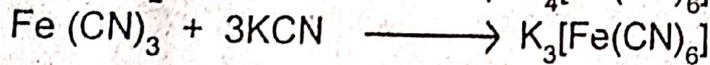
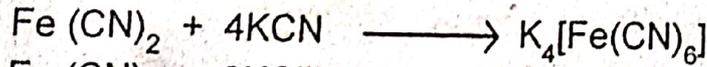
அணைவுகள் உருவாதலில் நிறைவுற்ற மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனிகள் பங்கு பெறுகின்றன. இதுவே, அணைவுகளில் ஈதல் பிணைப்பு இருக்கலாம் என ஊகிக்க வைக்கிறது. அம்மோனியம் உறுப்பு ( $\text{NH}_4^+$ ) உருவாகும்போது நிறைவுற்ற அம்மோனியா மூலக்கூறில் உள்ள நைட்ரஜன் அணுவிலிருந்து ஒரு இணை எலக்ட்ரான்களை ஒரு புரோட்டான் ஏற்றுக்கொண்டு அதை N உடன் பங்கிட்டுக்கொள்கிறது.



இவ்வாறே ஒரு கோபால்டிக் அயனி எலக்ட்ரான் ஏற்பியாகச் செயல்பட்டு  $6\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகளிலிருந்து ஆறு இணை எலக்ட்ரான்களை ஏற்றுப் பங்கிட்டுக் கொள்கிறது. இதனால் கோபால்டிக் அயனியைச் சுற்றி ஒரு புதிய எலக்ட்ரான் கூடு உருவாகிறது. இக்கூட்டில் 12 எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இதுவும் ஒரு நிலையான தொகுப்பாகும்.

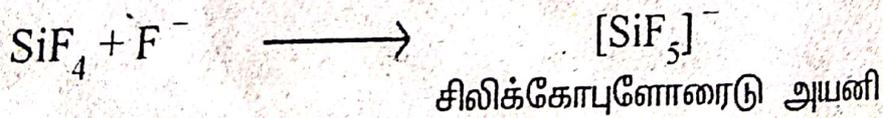
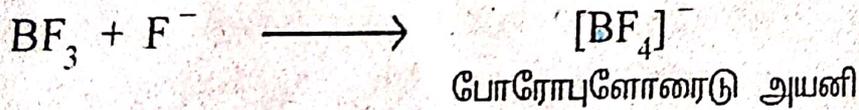
கோபால்டிக் அயனி (2, 8, 14) இந்த 12 எலக்ட்ரான்களை ஏற்கிறது. எனவே அது 2, 8, 14 மற்றும் 12 அமைப்பைப் பெறுகிறது. கடைசி கூட்டில் உள்ள எலக்ட்ரான்களும் பங்கிடப்படுகின்றன. இப்போது கோபால்டிக்குச் சொந்தமாகக் கூடிய எலக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கை 36. இதுவே மந்தவாயு கிரிப்டானினுடைய எண்ணிக்கையாகும்.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ல் உள்ள  $\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகள் நீர்மூலக்கூறால் ஒன்றன்பின் ஒன்றாக ஹைக்ஸ்டர் ஹைட்ரேட்,  $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$  கிடைக்கும் வரை பதிலீடு செய்யப்படலாம். இவ்வாறே  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ல் உள்ள  $\text{NH}_3$  மூலக்கூறுகள்  $\text{Cl}^-$  அயனிகளால் பகுதி பதிலீடு செய்யப்படலாம். எ.கா.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .  $\text{Co}^{3+}$  க்கு பதிலாக மைய உலோக அயனி  $\text{Fe}^{2+}$  அல்லது  $\text{Fe}^{3+}$  ஆக இருக்கலாம். ஈதல் பிணைப்பு கொள்ளும் தொகுதி  $6\text{CN}^-$  அயனிகளாக இருக்கலாம். நமக்கு முறையே ஃபெர்ரோசயனைடு மற்றும் பெர்ரிசயனைடு அணைவு அயனிகள் கிடைக்கின்றன.



முறையே 2 மற்றும் 3 நேர்மின் சுமைகளைக் கொண்டுள்ள  $\text{Fe}^{2+}$  மற்றும்  $\text{Fe}^{3+}$  அயனிகள், எதிர்மின் சுமை கொண்ட ஆறு  $\text{CN}^-$  அயனிகளோடு ஈதல் பிணைப்பு கொண்டு முறையே 2 மற்றும் 3 எதிர்மின் சுமைகளைக் கொண்ட ஃபெர்ரோசயனைடு மற்றும் ஃபெர்ரிசயனைடு அணைவுச் அயனிகளைக் கொடுக்கின்றன.

புளுரைடு அயனி,  $\text{BF}_3$  யில் உள்ள போரான் அணுவுடன் ஈதல் பிணைப்புற்று  $\text{BF}_4^-$  அணைவு அயனியையும்  $\text{SiF}_4$  ல் உள்ள Si அணுவுடன் ஈதல் பிணைப்புற்று  $\text{SiF}_5^-$  அணைவு அயனியையும் தரலாம்.



படிகநீர் மூலக்கூறுகள் பல கொண்டுள்ள உப்புக்களைப் பொருத்தவரை (எ.கா.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  போன்றவை) நேர்மின் அயனி மற்றும் எதிர்மின் அயனி ஆகிய இரண்டுமே நீர் மூலக்கூறுகளுடன் பிணைப்பு கொண்டதாகக் கருதலாம்.

நிகர அணு எண் (Effective atomic number. EAN) நிலையாக்கல் எண்:

உலோக அயனிகள் ஈனிகளிடமிருந்து போதுமான எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான் இணைகளை ஏற்று அணைவுகளைத் தருகின்றன என்றும், இவ்வாறு உலோக அயனிகள் எலக்ட்ரான்களை ஏற்பது என்பது, அவ்வலோக அயனிதரும் அணைவிலுள்ள மைய உலோகம் தனிம அட்டவணையில் அதனையடுத்து வரும் மந்தவாயுவின் அணு எண்ணிற்கு நிகரான எண்ணிக்கையில் எலக்ட்ரான்களைப் பெறும் வரையில் தொடர்கிறது எனவும் சிட்விக் கருத்து தெரிவித்தார்.

வரையறை :

அணுவில் உள்ள உலோக அணுவின் நிகர அணு எண்(EAN).

=

உலோகத்தின் அணு எண்-அயனி உருவாகும்போது இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்கள் + ஒருங்கிணைதலின் போது ஏற்றுக்கொண்ட எலக்ட்ரான்கள்.

பலவற்றில், அணைவில் உள்ள உலோகத்தின் EAN, அதனை அடுத்த கனமான மந்தவாயுத் தனிமத்தின் அணு எண்ணுக்குச் சமமாகும்.

எடுத்துக்காட்டு :

i.  $K_4 [Fe(CN)_6]$  ல் Fe ன் அணு எண் = 26

$Fe^{2+}$  அயனி உருவாகும்போது இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை } = 2

ஒருங்கிணைதலால் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை } =  $6 \times 2 = 12$

∴ Fe ன் EAN =  $26 - 2 + 12 = 36 = Kr$  ன் அணு எண்

ii.  $Ni(CO)_4$  ல் : Ni யின் அணு எண் = 28

இது பூஜ்ய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் உள்ளது. எனவே இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 0

ஒருங்கிணைதல் மூலம் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை =  $4 \times 2 = 8$ .

∴ Ni யின் EAN =  $28 + 8 = 36 = Kr$  ன் அணு எண்

iii.  $K_2(Cd(CN)_4]$  ல் Cd யின் அணு எண் = 48  $Cd^{2+}$  அயனி உருவாகும்போது இழக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை = 2

ஒருங்கிணைதலால் பெறப்பட்ட எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை =  $4 \times 2 = 8$ .

Cdயின் EAN =  $48 - 2 + 8 = 54 = Xe$  - ன் அணு எண்.

அணைவுகளில் வெவ்வேறு உலோகங்களின் EAN கள் அட்டவணை 1 ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

### அட்டவணை 1

உலோக அயனி	உலோகத்தின் அணு எண்	அணைவு எண்	அயனி உருவாகும் போது இழக்கப் பட்ட எலக்ட்ரான்கள்	ஒருங்கிணைதல் மூலம் பெறப் பட்ட எலக்ட்ரான்கள்	(EAN) நிகர அணு எண்
Fe <sup>2+</sup>	26	6	2	12	36(Kr)
Co <sup>3+</sup>	27	6	3	12	36(Kr)
Cu <sup>+</sup>	29	4	1	8	36(Kr)
Pd <sup>4+</sup>	46	6	4	12	54(Xe)
Ir <sup>3+</sup>	77	6	3	12	86(Rn)
Pt <sup>4+</sup>	78	6	4	12	86(Rn)

குறிப்பு :

இந்த நிகர அணு எண் கொள்கையைப் பின்பற்றாத சில உலோக அயனிகளும் உள்ளன. (எ.கா)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  Fe யின் EAN = 26 - 3 + 12 = 35 இது இதனை அடுத்த மந்த வாயுவின் அணு எண் அதாவது 36 (Kr) அல்ல.

**III. பாலிங் இணைதிற பிணைப்புக் கொள்கை அல்லது பாலிங் கொள்கை (Pauling's Valance Bond Theory):**

பாலிங் கொள்கை தரைமட்ட நிலையில் உள்ள மைய உலோக அயனியின் எலக்ட்ரான் ஒழுங்கமைப்பையும், பிணைப்பின் வகையையும். அணைவுகளின் வடிவம் மற்றும் காந்தப்பண்புகளையும் பற்றிக் கூறுகிறது. இது பின்வரும் கருதுகோள்களை ஆதாரமாகக் கொண்டுள்ளது.

1. மைய உலோக அணு அல்லது அயனி அதன் C.N. க்குச் சமமான எண்ணிக்கை காலியான s, p மற்றும் d அணு ஆர்பிட்டால்களை அளிக்கிறது. இந்த ஆர்பிட்டால்கள், ஈனிகள் வழங்கக்கூடிய எலக்ட்ரான்களை ஏற்கின்றன.
2. இந்தக் காலி ஆர்பிட்டால்கள் இனக்கலப்படைந்து கலப்பின ஆர்பிட்டால்களைக் கொடுக்கின்றன. இக்கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கை, அணு ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமமாகவே இருக்கும். இவை காலியாகவும், சம ஆற்றல் கொண்டவையாகவும் ஒரு நிச்சயமான வடிவம் கொண்டவையாகவும் இருக்கும்.
3. உலோக ஆர்பிட்டால்களும் ஈனி ஆர்பிட்டால்களும் மேற்பொருந்தி வலுவான (ஈதல்) பிணைப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.