Transition Element

□ যে সকল মৌলের সর্বশেষ ইলেকট্রনটি d-কক্ষকে প্রবেশ করে তাদের d-ব্লক মৌল বলে, পর্যায় সারণীতে d-ব্লক মৌলগুলি s এবং P ব্লকের মধ্যবর্তী স্থানে অবস্থান করে তাই এদের transition element বলে। এদের ধর্ম ও s ব্লক মৌল ও P ব্লক মৌলের মাঝামাঝি প্রকৃতির হয়, এই সকল মৌলগুলির ground state অথবা কোনো সুস্থায়ী জারণ স্তরে অপূর্ণ d-কক্ষক থাকে,

Transition element (সন্ধিগত মৌল) এর তিনটি শ্রেণী আছে 3d, 4d এবং 5d, এই শ্রেণীগুলিকে প্রথম, দ্বিতীয় ও তৃতীয় পর্যায়ের সন্ধিগত মৌল বলে।

□ d-block মৌলগুলির ক্ষেত্রে সাধারন ইলেকট্রনবিন্যাস হল $(n-1)d^n ns^2$,

□ i) সন্ধিগত মৌলগুলি সাধারনত বিভিন্ন জারনস্তরে থাকতে পারে, যা তাদের ইলেকট্রনবিন্যাসের উপর নির্ভর করে,

ii) কোনো সন্ধিগত মৌল সর্বাধিক VIII জারনস্তরে থাকতে পারে, যেমন- Os, Ru, ইত্যাদি।

iii) সাধারনত গ্রুপ বরাবর নীচের দিকে অগ্রসর হলে মৌলগুলির সুস্থায়ী জারনস্তরের মান বৃদ্ধি পায়,

(iv) Lanthanide সংকোচনের জন্য 4d এবং 5d সন্ধিগত মৌলের ধর্ম একই রকম হয়,

(v) সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে পর্যায় বরাবর প্রথমে জারন স্তরের সংখ্যা বৃদ্ধি পায় এবং পরে কমে যায়,

(vi) জারনস্তরের সংখ্যা মোট s ও d কক্ষকের ইলেকট্রনের সংখ্যার উপর নির্ভর করে,

(vii) ভারী সন্ধিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে উচ্চ জারন স্তরের স্থায়িত্ব বেশি হয়,

(viii) ধাতুগুলির উচ্চ জারনস্তরের স্থায়িত্ব বৃদ্ধি পায় যখন তারা ক্ষুদ্র, hard-non polarisable σ-donor যেমন ফ্লুওরাইড বা অক্সাইডের সঙ্গে যৌগ গঠন করে, অপরদিকে নিম্ন জারনস্তর সুস্থায়ী হয় বড়, soft-polarisable এবং π-acceptor যেমন CO, NO^+, PR_3, বাইপিরিডিনের যৌগ গঠন করে,

□ জারণ-বিজারণ ধর্ম: (Redox Chemistry)

1) সাধারণত নিম্ন জারণ স্তরে থাকা ধাতব আয়নগুলি বিজারক পদার্থ এবং উচ্চ জারণ স্তরে থাকলে তা জারক দ্রব্য হিসাবে কাজ করে।
যেমন CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- এগুলিতে ধাতব আয়নগুলি উচ্চ জারণস্তরে আছে, তাই এগুলি শক্তিশালী জারক দ্রব্য। আবার V(II), Cr(II), Cu(I) এগুলি বিজারক দ্রব্য হিসেবে কাজ করে।
বিভিন্ন জারণস্তরের স্থায়িত্ব তাদের জারণ-বিজারণ বিভবের মান থেকে বলা যায়, এই জারণ-বিজারণ বিভবের মানগুলি Latimer লেখচিত্রের সাহায্যে দেখানো যায়।

i)
$$MnO_4^- \xrightarrow{0.56V} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0.27V} MnO_4^{3-} \xrightarrow{4.27V} MnO_2 \xrightarrow{0.95V} Mn^{3+} \xrightarrow{1.5V} Mn^{2+} \xrightarrow{-1.18V} Mn$$
$$MnO_2 \xrightarrow{1.23V} Mn^{2+}$$
$$MnO_4^- \xrightarrow{1.51V} Mn^{2+}$$

এই লেখচিত্র থেকে বলা যায় Mn^{2+} হল সবচেয়ে স্থায়ী এবং MnO_4^-, MnO_4^{2-} এগুলি জারক দ্রব্য হিসাবে কাজ করে। MnO_4^{3-} খুবই অস্থায়ী এবং সহজেই MnO_2 ও Mn^{2+} এ পরিণত হয়।

ii)
$$FeO_4^{2-} \xrightarrow{2.20} Fe^{3+} \xrightarrow{0.77} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44} Fe$$
$$Fe^{3+} \xrightarrow{-0.04} Fe$$

লেখচিত্র অনুযায়ী, Fe^{2+} সবচেয়ে স্থায়ী এবং FeO_4^{2-} শক্তিশালী জারক দ্রব্য হিসাবে কাজ করে।

iii)
$$Cu^{3+} \xrightarrow{1.8} Cu^{2+} \xrightarrow{0.16} Cu^{+} \xrightarrow{0.52} Cu$$
$$Cu^{2+} \xrightarrow{0.34} Cu$$

Cu সবচেয়ে স্থায়ী, তাই জলীয় Cu^+ আয়ন সহজেই Cu^{2+} ও Cu^0 তে পরিণত হয় যাকে ডিসপ্রোপোরশানেশন বিক্রিয়া বলে, Cu^{3+} শক্তিশালী জারক দ্রব্য হিসাবে কাজ করে।

- Latimer diagram এর সাহায্যে বিভিন্ন জারন-বিজারন বিভবের মান নির্ণয় করা যায়,

$$E = \frac{n_1E_1 + n_2E_2}{n_1 + n_2}$$ সূত্রের সাহায্যে,

এখানে n হল ইলেকট্রন সংখ্যার পরিবর্তন ও E = বিজারনবিভব,

উদাহরণঃ-

i) $\overset{+4}{MnO_2} \xrightarrow{0.95V} Mn^{3+} \xrightarrow{1.5V} Mn^{2+}$

$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$: $E = ?$

$$E = \frac{(1\times0.95) + (1\times1.5)}{(1+1)} = 1.23V$$

ii) $\overset{+7}{MnO_4^-} \xrightarrow{E=?} Mn^{3+} \xrightarrow{1.5V} Mn^{2+}$

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$: $1.51V$

$$1.51 = \frac{(4\times E) + (1\times1.5)}{(4+1)}$$

$$\Rightarrow E = 1.512V$$

iii) $Cu^{2+} \xrightarrow{0.16V} Cu^{+} \xrightarrow{E=?} Cu$

$Cu^{2+} \rightarrow Cu$: $0.34V$

$$0.34 = \frac{(1\times0.16) + (1\times E)}{(1+1)}$$

$$\Rightarrow E = 0.52V$$

iv) $Fe^{3+} \xrightarrow{0.77V} Fe^{2+} \xrightarrow{-0.44V} Fe$

$Fe^{3+} \rightarrow Fe$: $E?$

$$E = \frac{(1\times0.77) + (2\times(-0.44))}{2+1} = 0.036 \simeq 0.04$$

Colour:

সন্ধিগত মৌলের অনেক আয়নীয় এবং সমযোজী যৌগ রঙীন হয়। সাধারনত দৃশ্যমান আলোকরশ্মি শোষনের ফলে এই রং দেখায়। যে আলোকরশ্মি শোষিত হয় তার পরিপূরক রঙটি আমরা দেখতে পাই, সাধারনত ইলেকট্রন একটি শক্তিস্তর থেকে অন্য একটি উচ্চ শক্তিস্তরে উন্নীত হতে আলোকরশ্মি শোষন করে যার একটি নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্য or কম্পাঙ্ক থাকে। একে ইলেকট্রনিক ট্রানজিশন বলে। এই ট্রানজিশন ধাতব আয়নের d-কক্ষকের মধ্যে হতে পারে যাকে d-d ট্রানজিশন বলে আবার ধাতব আয়ন থেকে লিগ্যান্ড or লিগ্যান্ড থেকে ধাতব আয়নে হতে পারে যাকে চার্জ ট্রান্সফার ট্রানজিশন বলে।

যেমন $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ বর্ন নীল হয় যা d-d ট্রানজিশনের জন্য আবার $KMnO_4$ এর বর্ন গোলাপী হয় লিগ্যান্ড থেকে ধাতুতে চার্জ ট্রান্সফারের জন্য।

□ ইলেকট্রনিক ট্রানজিশনের ক্ষেত্রে দুটি নিয়ম আছে,

(1) Spin Selection rule: এমন দুটি শক্তিস্তরের মধ্যে ইলেকট্রনিক ট্রানজিশন হবে যাদের spin multiplicity একই হবে। Spin multiplicity কতগুলি unpaired ইলেকট্রন আছে তার উপর নির্ভর করে। spin multiplicity = (2S+1) যেখানে S হল ইলেকট্রনগুলির মোট spin।

(ii) Laporte or Orbital Selection rule:- centrosymmetric environment এর ক্ষেত্রে ইলেকট্রনিক ট্রানজিশন এমন দুটি orbital এর মধ্যে হবে যাদের symmetry ধর্ম আলাদা inversion এর সাপেক্ষে। orbital গুলিকে inversion এর সাপেক্ষে দুই ভাগে ভাগ করা যায়, g এবং u টাইপ। অর্থাৎ g → u এবং u → g orbital ট্রানজিশন allowed কিন্তু g-g এবং u→u ট্রানজিশন forbidden

□ চৌম্বক ধর্ম (Magnetic Properties)

মাইকেল ফ্যারাডে সর্বপ্রথম পদার্থকে দুটি ভাগে ভাগ করেন (i) diamagnetic- অপরাচুম্বক (ii) paramagnetic- পরাচুম্বক, যখন কোনো পদার্থকে বাহ্যিক কোনো magnetic field এর মধ্যে রাখা হয় তখন পদার্থ মধ্যস্থ ইলেকট্রনের induced circulation (ঘূর্ণন) সৃষ্টি হয় যার ফলে magnetic moment তৈরি হয় যার অভিমুখ বাহ্যিক magnetic field এর বিপরীত। এই ধর্মের ফলে সৃষ্টি হয়। একে diamagnetic ধর্ম বলে। এই ধর্মের পদার্থটি magnetic field দ্বারা বিকর্ষিত হয়। উদাহরণ হল পদার্থ মধ্যস্থ paired electron.

আবার paramagnetism তৈরি হয় পদার্থে কোনো unpaired ইলেকট্রন থাকলে, ইলেকট্রনের spin এবং orbital motion এর জন্য পদার্থের মধ্যে স্থায়ী magnetic moment তৈরি হয়, যার অভিমুখ বাহ্যিক magnetic field (চৌম্বকক্ষেত্র) এর সঙ্গে একই অভিমুখে (parallel) হয়, ফলে পদার্থটি চৌম্বক ক্ষেত্র দ্বারা আকর্ষিত হয়।

প্রকৃতপক্ষে এই paramagnetic effect অনেক বেশি হয় diamagnetic effect অপেক্ষা, তাই কোনো পদার্থে যদি একটি মাত্র unpaired ইলেকট্রন থাকে, তবে সর্বোপরি পদার্থটি paramagnetic হয়।

সন্ধিগত মৌলগুলির অনেক যৌগ paramagnetic হয় কারণ তাদের মধ্যে unpaired ইলেকট্রন থাকে, এই সকল যৌগের magnetic moment এর মান যৌগটিতে কতগুলি unpaired ইলেকট্রন আছে তার উপর নির্ভর করে।

কোনো যৌগে যদি 'n' সংখ্যক unpaired electron থাকে তবে spin magnetic moment এর মান হবে—

$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ BM (BM = Bohr Magneton)

$= \sqrt{4S(S+1)}$ BM (S = total spin quantum number)

এবং orbital angular momentum,

$\mu_L = \sqrt{L(L+1)}$ L = total orbital angular momentum quantum no.

সুতরাং $\mu_{total} = \mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$.

কিন্তু অনিজ্জাত মৌলের ক্ষেত্রে, বিশেষত 3d-মৌলের ক্ষেত্রে μ_L এর মান প্রায় শূন্য হয়, তাই মোট magnetic moment এর মান spin magnetic moment এর সাথে সমান হয়।

unpaired electron এর সংখ্যা	magnetic moment (BM)	Total spin quantum no.
1	$\sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73$	$\frac{1}{2}$
2	$\sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = 2.83$	$\frac{1}{2}+\frac{1}{2} = 1$
3	$\sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87$	$\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} = 3/2$
4	$\sqrt{4(4+2)} = \sqrt{24} = 4.90$	$4\times\frac{1}{2} = 2$
5	$\sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92$	$5\times\frac{1}{2} = 5/2$
6	$\sqrt{6(6+2)} = \sqrt{48} = 6.9$	$6\times\frac{1}{2} = 3$

Manganese (Mn)

* ইলেকট্রন বিন্যাস [Ar] $3d^5 4s^2$

* জারণস্তর (oxidation state)

সাধারণত +2 থেকে +7 পর্যন্ত জারণস্তর দেখায়, +2 হলো সবচেয়ে স্থায়ী জারণ স্তর, ক্ষারীয় মাধ্যমে Mn^{2+} জারিত হয়ে MnO_2 উৎপন্ন করে, $KMnO_4$ এ Mn এর জারণ স্তর হলো +7, যা শক্তিশালী জারক দ্রব্য হিসাবে কাজ করে।

$KMnO_4$ অ্যাসিড, প্রশম এবং ক্ষারীয় - তিনটি মাধ্যমেই জারক দ্রব্য হিসাবে কাজ করে।

অ্যাসিড: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E^\circ = 1.51V$

প্রশম: $MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^- \quad E^\circ = 0.60V$

ক্ষারীয়: $MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \quad E^\circ = 0.56V$

* অ্যাসিড মাধ্যমে পারম্যাঙ্গানেট আয়ন quantitative analyses → ব্যবহৃত হয়, যেমন

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

উপরোক্ত বিক্রিয়ার দ্বারা কোনো দ্রবণে কত পরিমাণ Fe^{2+} আয়ন ও অক্সালিক অ্যাসিড or অক্সালেট আয়নের পরিমাণ নির্ণয় করা হয়, এখানে MnO_4^- শক্তিশালী জারক দ্রব্য হিসাবে আচরণ করে।

* MnO_4^- দ্বারা জারণ প্রক্রিয়াতে অ্যাসিড হিসাবে HCl ব্যবহার করা যায় না কারণ MnO_4^- একটি শক্তিশালী জারক পদার্থ যা Cl^- আয়নকে Cl_2 তে জারিত করে দেয়, ফলে অন্য পদার্থের or আয়নের পরিমাণ নির্ণয় করা সম্ভব হয় না, তাই অ্যাসিড মাধ্যম হিসাবে H_2SO_4 ব্যবহার করা হয়, প্রয়োজনে MnO_4^- দ্বারা Fe^{2+} এর জারণ পদ্ধতিতে জিমারম্যান-রেইনহার্ড দ্রবণ ব্যবহার করা হয় যা হলো $MnSO_4$, H_3PO_4 এবং H_2SO_4 এর মিশ্রণ, এক্ষেত্রে

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

* $KMnO_4$ এর বর্ণ হল গোলাপী, MnO_4^- এর গঠন হল চতুস্তলকীয়, Mn +7 জারণ স্তরে থাকায়, এর d-কক্ষে কোনো ইলেকট্রন থাকে না, তাই d-d ট্রানজিশন সম্ভব নয়। এর বর্ণের জন্য দায়ী হল অক্সাইড (O^{2-}) থেকে Mn-এ চার্জ ট্রান্সফার ট্রানজিশন অর্থাৎ LMCT, এই ট্রানজিশনের জন্য মূলত দৃশ্যমান আলোকের হলুদ সবুজ বর্ণের আলো শোষিত হয় এবং পরিপূরক বর্ণ হিসাবে গোলাপী বর্ণ দেখায়,

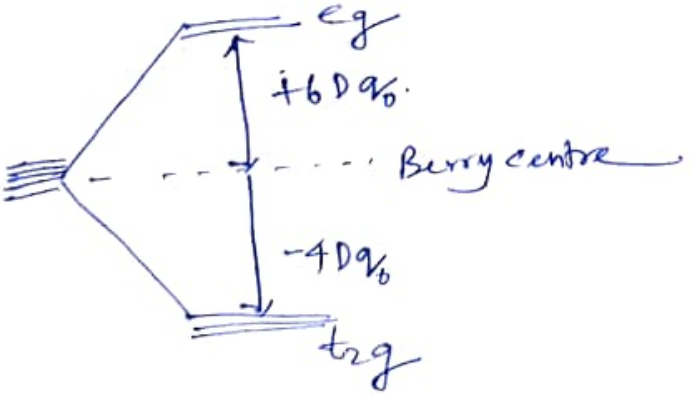
* ম্যাঙ্গানীজের কিছু গুরুত্বপূর্ণ জটিল যৌগ হল —

$[Mn^{II}(CN)_6]^{4-}$; $[Mn^{II}(CN)_5NO]^{3-}$, $[Mn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, MnX_4^{2-} (X = halogen)

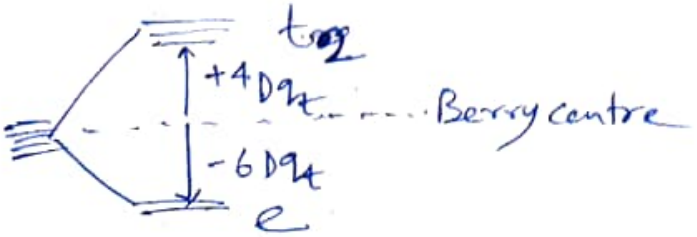
$[Mn^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$, $Mn^{III}(CH_3COO)_3$, $[Mn^{III}(CN)_6]^{3-}$, MnO_4^-,

সাধারণত CN^- যৌগগুলি low spin যৌগ হয়, এবং অন্য যৌগগুলি high spin যৌগ,

* Octahedral ligand field এর d-এর splitting pattern



* Tetrahedral field



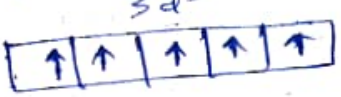
* low spin যৌগ বলতে বোঝায় যে সকল যৌগে ধাতব আয়নে উপস্থিত ইলেকট্রনগুলি জোড়বদ্ধ অবস্থায় থাকে অর্থাৎ নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনের সংখ্যা কম। আর high spin যৌগে ধাতব আয়নে উপস্থিত ইলেকট্রনগুলি যথাসম্ভব নিঃসঙ্গ বা এককভাবে অবস্থান করে।

উদাহরণ —

(1) Mn^{II} আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস হল — [Ar] $3d^5$

অর্থাৎ ($3d^5$)

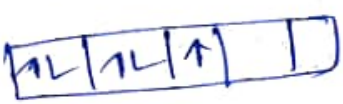
↑	↑	↑	↑	↑



এই বিন্যাসটি হল high spin বিন্যাস

আবার

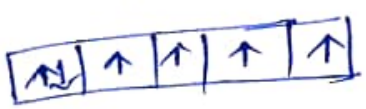
↑↓	↑↓	↑		



এই বিন্যাসটি হল low spin বিন্যাস

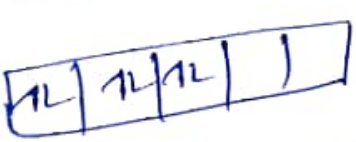
(2) Fe^{II} আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস হল [Ar] $3d^6$

↑↓	↑	↑	↑	↑



এই বিন্যাসটি হল high spin বিন্যাস

↑↓	↑↓	↑↓		



এই বিন্যাসটি হল low spin বিন্যাস

এই বিন্যাসগুলি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনের সংখ্যা সমান নয়, high spin বিন্যাসে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনের সংখ্যা বেশি এবং low spin বিন্যাসে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনের সংখ্যা কম, তাই বিন্যাস অনুযায়ী যৌগের চৌম্বক ধর্ম অর্থাৎ magnetic moment এর মান বিভিন্ন হয়।

□ $Mn^{2+}(aq)$ দ্রবণের বর্ণ হালকা হয় কিন্তু MnO_4^- বর্ণ গাঢ় হয়

Mn^{2+} এর ইলেকট্রন বিন্যাস হল $t_{2g}^3 e_g^2$, এই d-d ট্রানজিশন সম্ভব নয়, কারণ নিম্ন শক্তিস্তর এবং উচ্চ শক্তিস্তর গুলির Spin State একই নয়, তাই d-d ট্রানজিশন forbidden হয়, বর্ণ হালকা হয়,

অপরপক্ষে MnO_4^- এ Mn মৌলটি Mn(VII) এ রয়েছে থাকে, এর ইলেকট্রন বিন্যাস হল $t_{2g}^0 e_g^0$ অর্থাৎ কোন d-ইলেকট্রন নেই,

কিন্তু যৌগটিতে Mn উচ্চজারণ স্তরে থাকার জন্য O^{2-} আয়ন থেকে Mn(VII) আয়নে ইলেকট্রনের ট্রানজিশন ঘটে থাকে LMCT বলে। এই ট্রানজিশন Spin এবং Laporte allowed ট্রানজিশন, তাই এর বর্ণ গাঢ় হয়।

Iron (Fe)

* ইলেকট্রন বিন্যাস [Ar] $3d^6 4s^2$

* জারণ স্তর (oxidation state)

আয়রনের $+2$ এবং $+3$ জারণস্তর দেখা যায়, তবে $+2$ জারণস্তর সবচেয়ে স্থায়ী হয় এবং $+3$ জারণ স্তর আয়রন জারণ ধর্ম দেখায়, উচ্চ জারণ স্তর হিসাবে $+6$ দেখায় যা তীব্র জারক পদার্থ হিসাবে কাজ করে, যেমন Na_2FeO_4, K_2FeO_4। FeO_4^{2-} আয়ন, ক্ষারীয় মাধ্যমে স্থায়ী কিন্তু প্রশম বা আম্লিক মাধ্যমে অস্থায়ী বিয়োজিত হয়ে Fe(III) তে পরিণত হয়

$$2FeO_4^{2-} + 10H_3O^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + 15H_2O + \tfrac{3}{2}O_2 \quad E^\circ = 2.0V$$

* Fe(III) আয়ন 2,2'-ডাইপিরিডিল ও o-ফেনানথ্রোলিনের সঙ্গে স্থায়ী low-spin যৌগ গঠন করে, $[Fe(bpy)_3]^{3+}$ এবং $[Fe(phen)_3]^{3+}$ এই যৌগগুলি বর্ণহীন হয়।

একই ভাবে Fe(II) আয়ন ও $[Fe(bpy)_3]^{2+}$ এবং $[Fe(phen)_3]^{2+}$ স্থায়ী low spin যৌগ গঠন করে কিন্তু এগুলি লাল বর্ণের হয়, Fe(II) আয়নের আধান, Fe(III) এর আধানের চেয়ে কম হওয়ায় Fe(II) আয়ন ভালো π-দাতা হিসাবে কাজ করে এবং bpy or phen এর মতো ভালো π-গ্রহীতা লিগ্যান্ডের সাথে উভয় যৌগ বেশি স্থায়ী হয়।

$$[Fe(bpy)_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [Fe(bpy)_3]^{2+} \quad E^0 = 0.96V$$

$$[Fe(phen)_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [Fe(phen)_3]^{2+} \quad E^0 = 1.12V$$

* Fe^{2+} আয়নের আধান কম হওয়ার জন্য, Fe^{2+} আয়ন সহজেই লিগ্যান্ড কক্ষক অর্থাৎ bpy or phen লিগ্যান্ডে ইলেকট্রন দান করতে পারে, যাকে MLCT বলে, এই transition এর ফলে সাদা আলোর অনুজ্জ্বল-নীল রঙের আলো শোষিত হয় এবং যৌগগুলি লাল বর্ণ বিকিরণ করে।

* আবার Fe(III) আয়ন ফেরিসায়ানাইড যৌগ $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ গঠন করে। এই যৌগটি Fe(II) আয়নের সাথে বিক্রিয়া করে, গাঢ় নীল বর্ণের অধঃক্ষেপ তৈরি করে, যাকে Turnbull's blue বলা হয়।

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

একইভাবে Fe(II) আয়ন ফেরোসায়ানাইড যৌগ, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ গঠন করে, যাহা Fe(III) আয়নের সাথে বিক্রিয়া করে গাঢ় নীল বর্ণের অধঃক্ষেপের সৃষ্টি করে, যাকে Prussian blue বলে।

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

* $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ যৌগে Fe^{III} আয়ন low spin state এ থাকে, অর্থাৎ ইলেকট্রন বিন্যাস হল $[Ar]3d^5$ or $t_{2g}^5 e_g^0$, এই বিন্যাসে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রনের সংখ্যা হল 1, তাই μ_{eff} এর মান 2.25 BM হয়।

অন্যদিকে $K_4[Fe(CN)_6]$ যৌগে Fe^{II} আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস হল $t_{2g}^6 e_g^0$, অর্থাৎ কোনো নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন নেই, তাই এটি diamagnetic যৌগ।

* Fe^{3+} আয়ন SCN^- এর সঙ্গে বিক্রিয়ায় বিভিন্ন থায়োসায়ানেট যৌগ উৎপন্ন করে, যেমন, $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^+$, $[Fe(SCN)_3(H_2O)]$ .... $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ ইত্যাদি, এই জন্য দ্রবণের বর্ণ লাল হয়, এই বিক্রিয়া দ্বারা Fe^{3+} আয়নের উপস্থিতি নির্ণয় করা হয়।

$$Fe^{3+} + \underset{excess}{6SCN^-} \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

* Mohr's salt হল Fe^{2+} আয়নের যুতযৌগ এর সংকেত হল $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$। জলীয় দ্রবণে অম্লিত মাধ্যমে Fe^{2+} আয়ন শক্তিশালী জারক দ্রব্য যেমন $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- আয়ন দ্বারা জারিত হয়ে Fe^{3+} আয়নে রূপান্তরিত হয়।
এই বিক্রিয়া দ্রুত এবং পরিমাণগতভাবে হয় তাই Mohr's salt standard বিজারক দ্রব্য হিসেবে ব্যবহৃত হয়। শুধু তাই নয়, এই পদ্ধতিতে কোনো দ্রবণে কতপরিমাণ Fe^{III} আছে তা নির্ণয় করা হয়।

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

* সোডিয়াম নাইট্রোপ্রুসাইড $Na_2[\overset{II}{Fe}(CN)_5NO]$ যৌগটি S^{2-} আয়নের উপস্থিতিতে গাঢ় গোলাপী বা বেগুনী বর্ণের যৌগ $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ উৎপন্ন করে।

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2S = Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

* ব্রাউন রিং যৌগ:- সাধারণত কোনো দ্রবণে NO_3^- আয়নের উপস্থিতি জানতে এই বিক্রিয়া করা হয়, সদ্য প্রস্তুত $FeSO_4$ দ্রবণ, গাঢ় H_2SO_4 এর উপস্থিতিতে NO_3^- আয়নের দ্রবণের সাথে বিক্রিয়ায় ব্রাউন রিং যৌগ উৎপন্ন করে।

$$2HNO_3 + 3H_2SO_4 + 6FeSO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

$$[Fe(H_2O)_6]SO_4 + NO \longrightarrow [\overset{III}{Fe}(H_2O)_5(\overset{-}{NO})]SO_4 + H_2O$$

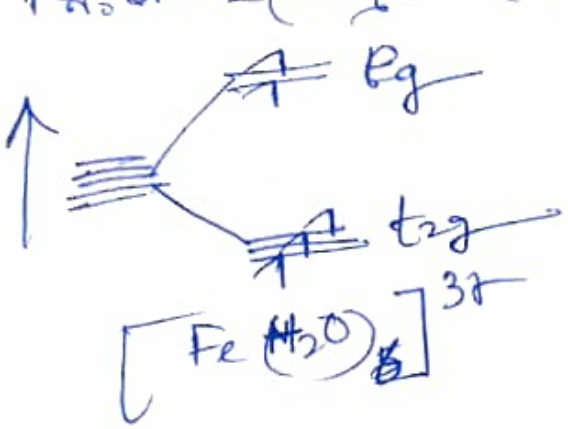
এই যৌগে Fe(III) এবং NO^- আছে, ∴ Fe(III) তে উপস্থিত 5টি বিজোড় ইলেকট্রন spin state থাকায় এবং NO^- এর 2টি ইলেকট্রন বিপরীত spin state থাকায় overall spin $3/2$ $(3 \times \frac{1}{2})$ হয়।

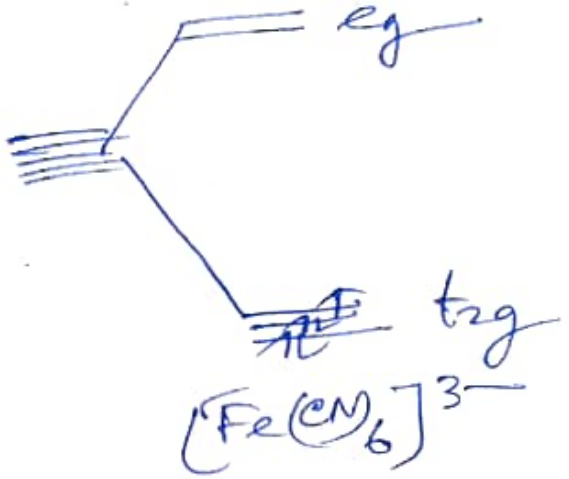
□ $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ এর Magnetic moment $[Fe(CN)_6]^{3-}$ অপেক্ষা অনেক বেশি কেন?

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ যৌগে Fe^{III}, highspin state থাকে, যার ইলেকট্রন বিন্যাস হল $t_{2g}^3 e_g^2$ অর্থাৎ ৫টি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন থাকে।

অপরপক্ষে $[Fe(CN)_6]^{3-}$ যৌগে Fe^{III}, low spin state এ থাকে, যার ইলেকট্রন বিন্যাস হল t_{2g}^5, অর্থাৎ 1টি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন থাকে, তাই এটির দুর্বল paramagnetic যৌগ,

* Fe^{3+}/Fe^{2+} এর বিজারণ বিভবের মান Mn^{3+}/Mn^{2+} এর চেয়ে কম হয়।





এর কারণ হল—

$Fe^{3+} \longrightarrow d^5 \longrightarrow$ অর্ধপূর্ণ ইলেকট্রন বিন্যাস → [↑|↑|↑|↑|↑]

$Fe^{2+} \longrightarrow d^6 \longrightarrow$ অর্ধপূর্ণ অপেক্ষা একটি ইলেকট্রন বেশি,

আবার, $Mn^{3+} \longrightarrow d^4 \longrightarrow$ অর্ধপূর্ণ অপেক্ষা একটি ইলেকট্রন কম

$Mn^{2+} \longrightarrow d^5 \longrightarrow$ অর্ধপূর্ণ ইলেকট্রন বিন্যাস,

তাই Mn^{3+} আয়ন, আরো একটি ইলেকট্রন গ্রহণ করে Mn^{2+} আয়নে পরিণত হয়, এবং অর্ধপূর্ণ ইলেকট্রন বিন্যাস লাভ করে। অপরপক্ষে Fe^{3+} ~~একটি~~ ইলেকট্রন গ্রহণ করে অর্ধপূর্ণ ইলেকট্রন বিন্যাস বিনষ্ট করে। তাই, Mn^{3+}/Mn^{2+} এর বিজারণ বিভবের মান বেশি হয়।

Copper (Cu)

* ইলেকট্রনবিন্যাস (Cu) $3d^{10}4s^1$

কপার-এর ক্ষেত্রে d-কক্ষকে 10টি এবং s কক্ষকে 1টি ইলেকট্রন থাকে যা অন্যান্য 3d মৌলের থেকে আলাদা হয়, এই আলাদার কারণ হল সম্পূর্ণ ভর্তি 3d কক্ষকের স্থায়িত্ব বেশি হয়, কারণ $3d^{10}4s^1$ বিন্যাসের ইলেকট্রনের exchange energy 20K কিন্তু $3d^9 4s^2$ বিন্যাসের exchange energy হল 16K তাই $3d^{10}4s^1$ বিন্যাস অধিক স্থায়ী হয়।

* জারণস্তর (oxidation State): কপারের ক্ষেত্রে +III, +II এবং +I জারণস্তর দেখা যায়। Cu(III) যৌগগুলি জারক দ্রব্য হিসেবে আচরণ করে। Cu(I) যৌগগুলি জলীয় দ্রবণে disproportion বিক্রিয়ার মাধ্যমে Cu(II) এবং Cu(0) এ পরিণত হয়।

* অ্যামোনিয়া দ্রবণে Cu(II) আয়নের বর্ণ (তীব্রতর) গাঢ় নীল বর্ণের হয়, কারণ দ্রবণে $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]$ যৌগ উৎপন্ন হয়।

* কপার অ্যাসিটেট: এই যৌগটি কেলাসিত dimer হিসাবে থাকে, $[Cu_2(CH_3COO)_4]\cdot 2H_2O$, কপার মৌলটি Cu(II) আয়ন হিসাবে থাকে, যার ইলেকট্রনীয় বিন্যাস হল $3d^9 4s^0$ or $t_{2g}^6 e_g^3$ অর্থাৎ একটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন থাকে। দুটি Cu(II) আয়নের দুটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন পারস্পরিক বিপরীতমুখী হওয়ায় এই যৌগটির magnetic moment এর মান কমে যায়, 25° এ মান প্রায় 1.4 B.M/Cu^{2+} ion হয়।

* জলীয় Cu^{2+} দ্রবণের বর্ণ নীল বর্ণের হয়। কারণ Cu^{2+} আয়ন 800-900 nm অর্থাৎ লাল বর্ণের আলোকরশ্মি শোষণ করে। d-d ট্রানজিশনের জন্য এই আলোকরশ্মি শোষণ করে।

কিন্তু Cu^{2+} এর জলীয় দ্রবণে NH_3 মিশ্রিত দিলে দ্রবণের বর্ণ গাঢ় নীল বর্ণের হয় কারণ $Cu(H_2O)_6^{2+}$ যৌগটি $[Cu(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$ যৌগে পরিণত হয়, এই যৌগটি d-d ট্রানজিশনের জন্য 600 nm কমলা লাল বর্ণের আলোকরশ্মি শোষিত, এই কমলা বর্ণের আলোকরশ্মি শোষণের কারণ হল H_2O অপেক্ষা NH_3 Strong field লিগ্যান্ড।

* জলীয় দ্রবণে Cu(I) স্থায়ী নয়, সহজেই disproportionate হয়ে Cu^0 এবং Cu^{II} আয়নে রূপান্তরিত হয়।

$$Cu(I) \rightleftharpoons Cu^0 + Cu(II)$$

এর কারণ হল — Cu^{2+} আয়নের আকার ছোট এবং আধান বেশি হওয়ায় জন্য, Cu^{2+} আয়নের হাইড্রেশন শক্তি, Cu^+ আয়ন অপেক্ষা বেশি হয়, Cu^{2+} আয়নের interaction বেশি হয়, ফলে H_2O অনু dipole-ion Cu^0 এবং Cu^{2+} আয়নে পরিণত হয়, তাই Cu^+ আয়ন

* Cu^+ আয়নের আধান কম হওয়ায়, এই আয়নটি CN^-, bpy এই জাতীয় π-acid লিগ্যান্ডের সঙ্গে স্থায়ী যৌগ উৎপন্ন করে, কারণ Cu^+ আয়ন Cu^{2+} আয়ন অপেক্ষা শক্তিশালী π-donor তোমরা জানো Soft-Soft interaction Soft-hard interaction অপেক্ষা শক্তিশালী তাই, Cu^+ আয়ন যেটি একটি Soft আয়ন এবং একটি Soft অ্যানায়ন CN^- এর সঙ্গে সহজেই সুস্থিত যৌগ তৈরি করে।