

# ॐ प्र० राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

(उत्तर प्रदेश सरकार द्वारा निर्गत अधिनियम संख्या 10, 1999 द्वारा स्थापित)



इन्दिरा गाँधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय



उत्तर प्रदेश राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

**UGCHE-(L)-6**  
**रसायन प्रयोगशाला-I**  
**रसायन प्रयोगशाला-II**

**प्रथम खण्ड : मात्रात्मक विश्लेषण -I**

**द्वितीय खण्ड : मात्रात्मक विश्लेषण -II**

**प्रथम खण्ड : अकार्बनिक विरचन और गुरुत्वमिति**

**द्वितीय खण्ड : गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण**



उत्तर प्रदेश  
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-L 6  
रसायन प्रयोगशाला-I

खंड

**1**

मात्रात्मक विश्लेषण-I

इकाई-1

प्रयोगशाला तकनीकें तथा कार्य-विधियाँ

7

इकाई-2

अम्ल-क्षारक अनुमापन-I

28

इकाई-3

अम्ल-क्षारक अनुमापन-II

57

# रसायन प्रयोगशाला-I

"रसायन प्रयोगशाला-I" रसायन विज्ञान का पहला प्रयोगशाला पाठ्यक्रम है। इसकी अभिकल्पना विज्ञान में स्नातक उपाधि कार्यक्रम (Bachelor's Degree Programme in Science) के उन छात्र/छात्राओं के लिए की गई है जिनको विज्ञान और गणित का पूर्ण-ज्ञान है। इस पुस्तिका में उन सभी प्रयोगों की विधियाँ विस्तार से दी गई हैं जिनको आप इस पाठ्यक्रम में करेंगे। इस पुस्तिका को अपने आप में पूर्ण बनाने के लिए प्रयोगों के उचित संकल्पनात्मक आधार भी दिए गए हैं।

प्रेक्षण तथा तर्क, दो ऐसे सामान्य साधन हैं जिन्हें एक वैज्ञानिक इस्तेमाल करता है। प्रयोग एक नियंत्रित प्रेक्षण है। हम कोई भी प्रयोग किसी उद्देश्य को ध्यान में रखते हुए करते हैं। हम प्रेक्षण करते हैं और उन प्रेक्षणों का तार्किक विश्लेषण करके निष्कर्ष निकालते हैं। रसायन विज्ञान, रासायनिक तत्वों, उनके यौगिकों तथा उनसे बने निकायों के विरचन, गुण, संरचना तथा अभिक्रियाओं का समाकलित अध्ययन है। प्रयोगात्मक कार्य रसायन विज्ञान का एक आवश्यक अंग है जिसे वास्तव में प्रयोगात्मक विज्ञान के रूप में परिभाषित किया गया है। विश्लेषणात्मक प्रयोग (analytical experiments) जो रसायन विज्ञान में एक प्रकार के प्रयोग हैं, विभिन्न पदार्थों की प्रकृति तथा उनकी रचना करने वाले अवयवों की मात्रा पता करने वाले विश्लेषणों से संबंधित हैं। दूसरे प्रकार के प्रयोग पदार्थों के संश्लेषण से संबंधित हैं।

सामान्य रूप से, विश्लेषणात्मक प्रयोगों को दो प्रकारों में विभाजित किया गया है : गुणात्मक (Qualitative), जो रासायनिक पदार्थों के अभिनिर्धारण और पृथक्करण से संबंधित है तथा मात्रात्मक (Quantitative) जो रासायनिक पदार्थ के मात्रा निर्धारण से संबंधित है। यह रासायनिक पदार्थ अकेले या दूसरे पदार्थ के साथ सरल या सम्मिश्र में होता है। मात्रात्मक विश्लेषण विभिन्न प्रकारों में वर्गीकृत है, उदाहरणार्थ, भारात्मक (Gravimetric), आयतनी (Volumetric) या अनुमापनी (Titrimetric) विश्लेषण इत्यादि। भारात्मक विश्लेषण में जिस अवयव का आकलन करना होता है, उसको एक स्थायी और अविलेय अवक्षेप में परिवर्तित किया जाता है, जिसे एकत्रित करके सुखाया और ठीक-ठीक तोला जाता है। इसमें होने वाली रासायनिक अभिक्रिया तथा अवक्षेप के द्रव्यमान का प्रयोग करते हुए जाँच करने वाले पदार्थ की मात्रा प्राप्त की जा सकती है। इस तरह के प्रयोग आप बाद के पाठ्यक्रम में करेंगे।

अनुमापनी विश्लेषण में जिस पदार्थ का आकलन करना होता है, उसको एक उपयुक्त विलयक में घोला जाता है और उसका एक उपयुक्त अभिकर्मक के मानक विलयन (Standard solution) के साथ अनुमापन किया जाता है। इस विलयन के आयतन तथा मानक विलयन के आयतन तथा सांद्रता के प्रयोग से पदार्थ की मात्रा का आकलन किया जाता है। एक और तरह के विश्लेषण, अर्थात् वर्णमितीय विश्लेषण में, पदार्थ के आकलन के लिए उसके प्रकाश अवशोषी गुण का उपयोग एक वर्णमापी (Colorimeter) द्वारा किया जाता है।

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम की रचना आपको अनुमापनी विश्लेषण के नियम, अभ्यास और अनुप्रयोग को एक समाकलित तरीके के समझाने के उद्देश्य से की गई है। इसमें हम दिए गए पदार्थ को एक से अधिक अनुमापनी विधि से विश्लेषित करने की कोशिश करेंगे। दूसरे शब्दों में हम यह देखेंगे कि किस प्रकार विभिन्न प्रकार के अनुमापनी विश्लेषणों का उपयोग किमी यौगिक को विश्लेषित करने में किया जा सकता है। इस प्रक्रिया में हम कुछ यंत्रिय विधियों का भी प्रयोग करेंगे जैसे, चालकतामिति (Conductometry), विभवमिति (Potentiometry) और वर्णमिति (Colorimetry)। इनमें चालकतामापी (Conductometer), pH मापी (pH meter) तथा वर्णमापी यंत्रों का उपयोग होगा। वर्णमिति को छोड़कर बाकी दो यंत्रिय विधियाँ अनुमापनी नियमों पर ही आधारित हैं। ये विधियाँ यौगिकों के कुछ भौतिक गुणों जैसे, चालकता, pH या वर्ण पर आधारित हैं।

इस पाठ्यक्रम में दो खंड हैं। खंड 1 को हम अनुमापनी विश्लेषण की मूल संकल्पनाओं के वर्णन से आरंभ करेंगे। हम अम्ल-क्षारक अनुमापन (acid-base titration), विभवमिति और चालकतामिति के नियमों की चर्चा करेंगे तथा अनुमापनी, pH मिति और चालकतामिति विधियों पर आधारित प्रयोग प्रतिपादित करेंगे।

खंड 2 में हम अपचयोपचय (redox) अनुमापनों की चर्चा करेंगे, जिनमें पहले हम उनके नियमों का वर्णन करेंगे तथा बाद में आयरन तथा कापर के आकलन से संबंधित प्रयोगों का वर्णन करेंगे।

हम वर्णीमिति के नियम की चर्चा भी करेंगे तथा देखेंगे कि इस तकनीक द्वारा हम किस प्रकार किसी विलयन में कापर का आकलन कर सकते हैं। अंत में हम जल के एक नमूने के विश्लेषण की चर्चा करेंगे। इसके अंतर्गत हम जल की कठोरता (hardness of water) क्षारता (alkalinity) तथा विलीन ऑक्सीजन (dissolved oxygen, DO) का पता लगाएंगे।

### पाठ्यक्रम का उद्देश्य

इस पाठ्यक्रम के अध्ययन तथा इसमें दिए गए प्रयोगों को करने के बाद आप :

- अनुमापनी विश्लेषण से संबंधित मूल संकल्पनाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- इसमें दिए गए अनुमापनों की अभिक्रियाओं पर आधारित रससमीकरणमितीय संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- अनुमापनी, विभवमितीय, चालकतामितीय तथा वर्णीमितीय विश्लेषणों में काम आने वाले उपयुक्त उपकरणों का चयन तथा उपयोग कर सकेंगे,
- पाठ्यक्रम में दिए गए प्रयोगों को करने के बाद प्रेक्षणों का उपयोग करके परिणाम का परिकलन कर सकेंगे, तथा
- प्राप्त परिणाम की तुलना अपेक्षित परिणाम से कर सकेंगे तथा त्रुटियों के स्रोत एवं उनमें सुधार के लिए सुझाव दे सकेंगे।

## खंड 1 मात्रात्मक विश्लेषण-I

इस खंड में हम आपका परिचय अनुमापनी विश्लेषण की मूल संकल्पनाओं, विशेष रूप से अम्ल-क्षारक सूचकों, pH मित्तीय तथा चालकतामित्तीय विधियों के उपयोग से अम्ल-क्षारक अनुमापन, से कराएँगे।

इकाई 1 में हम आपका परिचय मूल कार्य-कुशलताओं से करवाएँगे। जैसे पदार्थ का तोलना, आयतन की मात्रा का पता लगाना और अनुमापनी प्रयोग करना। इनको आपने शायद अपनी पूर्व कक्षाओं में भी सीखा होगा। यह इकाई इन्हीं का एक महत्वपूर्ण पुनरावलोकन और प्रसार है। इस इकाई में आप प्रयोगशाला अभिकर्मकों के इस्तेमाल तथा प्रयोगशाला में कार्य करते समय ध्यान रखने योग्य सुरक्षा उपायों के बारे में भी पढ़ेंगे। जैसा कि आप जानते हैं कि रसायन प्रयोगशाला में कई क्रियाएँ संभवतः आकस्मिक होती हैं इसलिए सुरक्षा उपायों का पालन करना अनिवार्य है।

इकाई 2 और 3 में हम अम्ल तथा क्षारक के मूल सिद्धांतों, अम्ल-क्षारक अनुमापनों, विभवमिति तथा चालकतामिति के नियमों की चर्चा करेंगे। इकाई 2 में आप अम्ल-क्षारक अनुमापनों को अम्ल-क्षारक सूचक, pH मिति तथा चालकतामिति से करना सीखेंगे। इकाई 3 में आप दो क्षारकों के एक मिश्रण का सूचक विधि से विश्लेषण करना सीखेंगे।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन तथा इसमें दिए गए प्रयोगों को करने के बाद आप :

- अम्ल-क्षारक अनुमापन, विभवमिति तथा चालकतामिति के मूल नियमों की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्राथमिक मानक से मानक विलयन बना सकेंगे तथा उससे दूसरे विलयनों का मानकीकरण कर सकेंगे,
- अम्ल-क्षारक सूचक, pH मापी और चालकतामापी का उपयोग करके सिरके के विलयन में ऐसीटिक अम्ल का आकलन कर सकेंगे,
- दिए गए विलयन में सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड की सान्द्रता का निर्धारण कर सकेंगे, तथा विभिन्न विधियों से प्राप्त परिणामों की तुलना कर सकेंगे, और
- व्यावसायिक उत्पादों के अम्ल-क्षारक अंशों के विश्लेषण के लिए अम्ल-क्षारक सूचक, विभवमितीय तथा चालकतामितीय तकनीकों का इस्तेमाल करते हुए प्रयोगों की अभिकल्पना कर सकेंगे।

### अध्ययन दर्शिका

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम के अंतर्गत आप बारह प्रयोग करेंगे, जो भिन्न-भिन्न पदार्थों के परम्परागत अनुमापनी एवं यंत्रिय विधियों द्वारा मात्रात्मक निर्धारण से संबंधित हैं। हर प्रयोग के निम्नलिखित छह भाग हैं :

नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम

हर प्रयोग का उल्लेख उसमें लागू होने वाले सैद्धांतिक नियम के घर्षण से आरंभ होता है। आपसे आशा की जाती है कि आप प्रयोग शुरू करने से पहले इस वर्णन का ध्यानपूर्वक अध्ययन करेंगे। हमने उचित स्थानों पर बोध प्रश्न (self assessment questions, SAQs) दिए हैं, जो आपको यह जानने में सहायता करेंगे कि आपने इस भाग को सही तरह से समझ लिया है अथवा नहीं। दिए गए रिक्त स्थानों में आप इन बोध प्रश्नों के उत्तर लिख सकते हैं जिससे जरूरत पड़ने पर आप इन्हें दुबारा देख सकें। यदि आप अधिक जानकारी के लिए अन्य संदर्भ पुस्तकें देखना चाहते हों तो खंड 2 के अंत में ऐसी पुस्तकों की एक सूची दी गई है।

उपभाग "आवश्यकताएँ" आपको प्रयोग के लिए आवश्यक उपकरणों एवं रासायनिक द्रव्यों के बारे में बताता है। कुछ विलयन आपको स्वयं बनाने पड़ेंगे, उनके बनाने की कार्य-विधियाँ

विस्तारपूर्वक दी गई हैं। इसके अलावा, आपको कुछ विलयन दिए जाएँगे, जिन्हें आप परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

अगले तीन उपभाग अर्थात् "कार्य-विधि", "प्रेक्षण" तथा "परिकलन" आपको बताते हैं कि प्रयोग की विधि क्या है? प्रेक्षण को कैसे सारणीबद्ध करना है? और किस प्रकार परिणाम परिकलित करना है? यदि किसी प्रयोग में यंत्र का उपयोग है तो यंत्र तथा उसके परिचालन अनुदेश (operating instructions) का संक्षिप्त विवरण भी दिया गया है। हम चाहेंगे कि आप यह सब ध्यान से पढ़ें और अपने परामर्शदाता के साथ इस पर चर्चा करें तथा इन यंत्रों के परिचालन में स्वयं को आश्वस्त कर लें। आजकल ज्यादा से ज्यादा रासायनिक विश्लेषण, यंत्रों पर आधारित होते जा रहे हैं। हम चाहेंगे कि आप स्वयं को कुछ मूल यंत्रों जैसे, pH मापी, चालकतामापी, वर्णमापी आदि से परिचित कर लें। आखिरी भाग, "परिणाम", में आप परिकलित परिणाम की चर्चा करेंगे और उसकी तुलना सही मान से करेंगे, जिसे आप परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं। परिणाम के साथ हर प्रयोग में आपको प्रतिशत त्रुटि (percentage error) बतानी होगी जिसका निम्नलिखित सूत्र द्वारा परिकलन किया जा सकता है :

$$\text{प्रतिशत त्रुटि (\% error)} = \frac{\text{प्रायोगिक मान - सही मान}}{\text{सही मान}} \times 100$$

हम चाहते हैं कि यह आप पता लगाएँ कि त्रुटि के मूल कारण क्या हैं जिससे आप अपने कार्य को सुधार सकें। उदाहरण के लिए, किसी अनुमान प्रयोग में मोलरता के कम प्रायोगिक मान के निम्नलिखित संभावित कारण हो सकते हैं : (क) प्राथमिक मानक (primary standard) के तोलने में त्रुटि, (ख) मानक विलयन के बनाने में त्रुटि, (ग) ब्यूरेट पाठ्यांक (burette reading) के पढ़ने में त्रुटि, (घ) सूचक के वर्ण परिवर्तन के प्रेक्षण में त्रुटि, आदि।

अंत में एक महत्वपूर्ण बात यह है कि जो उपकरण आपको दिए गए हैं उनकी ध्यानपूर्वक जाँच कर लें, विशेष रूप से ब्यूरेट की, क्योंकि यह रिसनी नहीं चाहिए। काँच के उपकरणों की अच्छी तरह से सफाई कर लें, जैसा कि उपकरणों के उपयोग में बताया गया है। वैश्लेषिक तुला को भी ठीक करने की आवश्यकता हो सकती है। इसके लिए आप अपने परामर्शदाता की सहायता ले सकते हैं। प्रयोग समाप्त करने के उपरांत उपकरणों को धोकर रखें अपने काम करने के स्थान को उतना ही साफ छोड़ें, जितना कि आपको प्राप्त हुआ था। प्रयोगशाला में ध्यान देने योग्य प्रारंभिक पूर्ववधान (elementary precautions) भी दिए गए हैं। इन्हें ध्यान से पढ़िए और इनका पालन कीजिए। ध्यान रहे, रासायनिक द्रव्य सुरक्षित हैं, यदि उनका सही तरीके से इस्तेमाल किया जाए।

#### प्रयोगशाला कापी

अपने प्रायोगिक कार्य का पूर्ण अभिलेख रखना आपके वैज्ञानिक प्रशिक्षण का एक महत्वपूर्ण अंग है। प्रायोगिक प्रेक्षणों के अभिलेखन के लिए प्रयोगशाला कापी बाजार में उपलब्ध होती है। एक 30-40 पन्नों की रसायन विज्ञान कापी इस पाठ्यक्रम के लिए खरीद लें।

प्रयोगशाला में आने से पहले आप अपनी कापी तैयार कर लें। हर प्रयोग के लिए आप प्रयोग का शीर्षक, महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएँ और प्रेक्षण लिख लें। प्रेक्षण सारणियाँ दाईं तरफ के पन्ने में बना लें। ये सारणियाँ आपकी पुस्तिका में हर प्रयोग के साथ दी गई हैं। परिकलन और परिणाम दाईं तरफ के पन्ने में लिखें। आप प्रयोगशाला छोड़ने के उपरान्त, परिकलन कर सकते हैं तथा परिणाम अपनी कापी में लिख सकते हैं।

सुधार और क्रम निर्धारण (grading) के लिए आप अपनी कापी परामर्शदाता के पास जमा कर सकते हैं। प्रयोग करने और ठीक प्रकार से अभिलेखन के लिए अंकों का निर्धारण किया गया है। आपके परामर्शदाता एक मौखिक परीक्षा भी ले सकते हैं ताकि यह पता चल सके कि आप प्रयोगों के विषय में कितना समझ पाए हैं। इसके लिए भी अंक निर्धारित हैं। हम चाहते हैं कि आप प्रयोग करके सीखने के रोमांच का अनुभव करें। सीखने का इससे अच्छा कोई और तरीका नहीं है।

आपको हमारी शुभकामनाएँ।

# इकाई 1 प्रयोगशाला तकनीकें तथा कार्य-विधियाँ

## इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 1.2 सामान्यतः उपयोग में आने वाले उपकरण  
पिपेट कैसे इस्तेमाल करें  
ब्यूरेट कैसे इस्तेमाल करें  
आयतनी फ्लास्क कैसे इस्तेमाल करें  
वैश्लेषिक तुला कैसे इस्तेमाल करें
- 1.3 सांद्रता की अभिव्यक्ति
- 1.4 मानक विलयन
- 1.5 अनुमापन  
सूचकों के प्रकार  
अनुमापनों के प्रकार
- 1.6 अनुमापनी प्रयोग का एक नमूना : दिए गए सोडियम हाइड्रॉक्साइड के विलयन की सांद्रता का निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम
- 1.7 तुल्यता बिन्दु का यंत्रीय निर्धारण
- 1.8 सामान्य प्रयोगशाला अभिकर्मक
- 1.9 प्रयोगशाला में सुरक्षा उपाय
- 1.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

## 1.1 प्रस्तावना

अब तक आप यह जान चुके हैं कि अनुमापनी में हम किसी पदार्थ का आकलन उसके विलयन के साथ किसी उपयुक्त पदार्थ के मानक विलयन के अनुमापन द्वारा करते हैं। इसमें पदार्थों के द्रव्यमान को सही तरीके से तोला जाता है तथा उनके विलयनों के आयतन को ठीक-ठीक मापा जाता है। इसलिए हम आपको पहले सामान्यतः उपयोग में आने वाले प्रयोगशाला उपकरणों से अवगत कराएँगे तथा उनका सही उपयोग बतलाएँगे। हम आपको यह भी बतलाएँगे कि मानक विलयन कैसे बनाते हैं तथा उसकी सांद्रता कैसे व्यक्त करते हैं। अनुमापनी विश्लेषण में तुल्यता बिन्दु की पहचान करनी होती है, जहाँ पर अभिकारकों की मात्रा रससमीकरणमितीय तरीके से बराबर होती है। इसके लिए कई सूचकों एवं यंत्रों का प्रयोग करने वाली विधियाँ उपलब्ध हैं। हम आपका इन सबसे एक संक्षिप्त परिचय कराएँगे तथा विस्तृत जानकारी प्रयोगों के साथ दी जाएगी। नमूने के तौर पर एक अनुमापन का वर्णन भी किया गया है।

अंत में हम आपको सामान्य प्रयोगशाला अभिकर्मकों तथा रसायन विज्ञान प्रयोगशाला में ध्यान रखने योग्य सुरक्षा उपायों से अवगत कराएँगे।

### उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन करने के बाद आप :

- अनुमापनी माप के लिए उपयुक्त उपकरणों का चयन और उपयोग करके विलयन के आयतन को मापकर एक उपकरण से दूसरे उपकरण में डाल सकेंगे,
- वैश्लेषिक तुला का उपयोग करके पदार्थ का द्रव्यमान ज्ञात कर सकेंगे,
- मूल कार्य-कुशलताओं को प्राप्त कर सकेंगे; जैसे, अभिकर्मकों का उँड़ेलना, ठोस पदार्थों का स्थानांतरण करना, ज्ञात सांद्रता के विलयन बनाना इत्यादि,
- प्रयोगात्मक प्रेक्षण को प्रभावी ढंग से सारणीबद्ध करके उसकी व्याख्या कर सकेंगे तथा उसका ग्राफ भी खींच सकेंगे, और
- प्रेक्षणों का अभिलेखन तथा परिकलन कर सकेंगे।

## 1.2 सामान्यतः उपयोग में आने वाले उपकरण

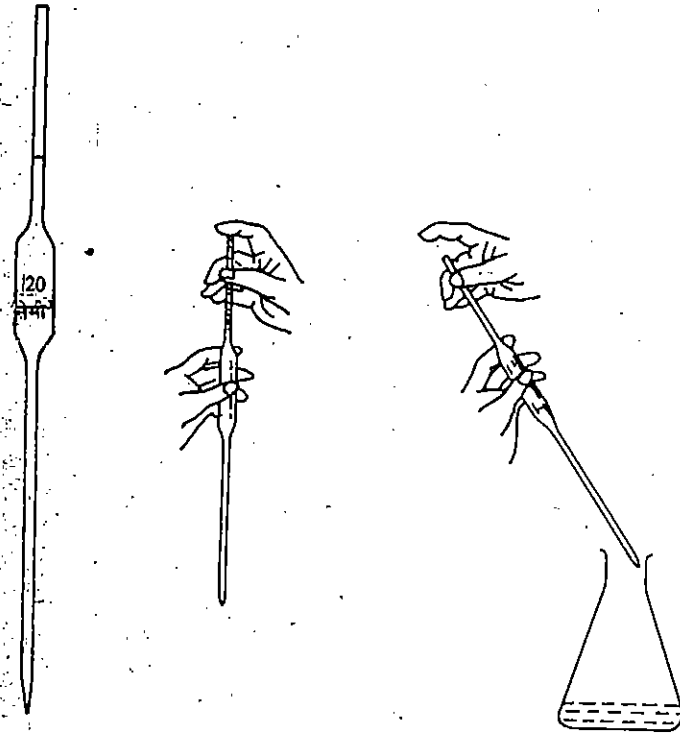
अनुमापनी विश्लेषण, विलयनों के आयतन के विश्वसनीय और ठीक-ठीक माप से संबंधित है। इसके लिए तीन उपकरण अनिवार्य हैं : ये पिपेट, ब्यूरेट तथा आयतनी फ्लास्क हैं। इस भाग में इनके उपयोग और इस्तेमाल की व्याख्या की गई है। प्रयोग शुरू करने से पहले आप दिए गए निर्देशों का ध्यानपूर्वक अध्ययन कर लें तथा उन्हीं के अनुसार कार्य करें।

### 1.2.1 पिपेट कैसे इस्तेमाल करें

पिपेट का इस्तेमाल किसी द्रव के निश्चित आयतन को मापने तथा एक पात्र से दूसरे पात्र में डालने के लिए किया जाता है।

चित्र 1.1(क) में एक पिपेट दिखाई गई है। जैसा कि आप देख सकते हैं, यह एक लम्बी नली के समान है जिसके बीचों-बीच एक बल्ब है। इसके ऊपरी संकरे हिस्से में एक समतल रेखा चिह्नित है। यह रेखा उस स्तर को दर्शाती है जहां तक पिपेट को भरने पर उसमें लिखे आयतन के बराबर द्रव आ जाता है। नीचे दिए गए तरीके से इस्तेमाल करके द्रव को किसी दूसरे पात्र में डाला जाता है। पिपेट भिन्न-भिन्न क्षमता की हो सकती है, जैसे, 1, 2, 5, 10, 20, 50 सेमी<sup>3</sup> इत्यादि। आप अपने प्रयोगों के लिए ज्यादातर 10 तथा 20 सेमी<sup>3</sup> की पिपेटों का इस्तेमाल करेंगे।

पिपेट, जो 1 सेमी<sup>3</sup> से कम आयतन भी माप सकती है, विशेष उपसाधनों (accessories) के साथ उपलब्ध होती है।



चित्र 1.1 (क) पिपेट (ख) पिपेट का सही इस्तेमाल (ग) विलयन को निकालने का सही तरीका

पिपेट के इस्तेमाल से पूर्व इसे पहले किसी अच्छे अपमार्जक (detergent) तथा बाद में प्रचुर मात्रा में जल से तथा अंत में आसुत जल (distilled water) से धोया जाता है। इससे सारी चिकनाई निकल जाती है। इसके बाद इसे उस विलयन से खंगालते हैं, जिसका आयतन मापना होता है। खंगालने के लिए विलयन को एक साफ तथा सूखे बीकर में लेते हैं। पिपेट को विलयन में गहरा डुबाकर तथा मुंह से खींचकर विलयन को पिपेट में लगभग आधा भर लिया जाता है। पिपेट को विलयन से बाहर निकालते हैं और इसे ऊपर-नीचे तथा इसके अक्ष पर घुमाकर अंदर से पूरी तरह गीला कर लेते हैं। इसके बाद विलयन को फेंक दिया जाता है और इस प्रक्रिया को दोहराया जाता है। पिपेट में इतना विलयन भर लेते हैं कि इसमें विलयन का स्तर चिन्ह के लगभग 2 सेमी ऊपर हो। पिपेट के ऊपरी सिरे को तुरन्त नम (गीली न हो) तर्जनी (index finger) से बंद कर देते हैं (चित्र-1.1(ख))। उंगली के दाब को धीरे-धीरे तब तक कम करते हैं जब तक विलयन का अवतल मेनिस्कस चिन्ह तक न पहुँच जाए। पिपेट के विलयन को उस पात्र में डाल देते हैं जिसमें अनुमापन करना होता है। विलयन को अपने आप बहने देते हैं। अंतिम बूँद स्वतः निकलती प्रतीत नहीं होती है। उसे निकालने के लिए पिपेट के निचले सिरे के 3-4 सेकंड तक पात्र की दीवार से

संक्षारक द्रवों (corrosive liquids) को मुँह से न खींचें, जैसे कि प्रबल अम्ल और प्रबल क्षारक। इसके लिए आप रबड़ टीट का इस्तेमाल कर सकते हैं।

अवतल मेनिस्कस उत्तल मेनिस्कस पात्र में द्रव की वक्र सतह को मेनिस्कस कहते हैं। जो द्रव पात्र को गीला करते हैं उनका अवतल (concave) मेनिस्कस होता है, उदाहरणार्थ, जल तथा जलीय विलयन। जबकि वे पदार्थ जो पात्र को गीला नहीं करते हैं उनका उत्तल (convex) मेनिस्कस होता है। उदाहरणार्थ, पारा (mercury)।



छुआते हैं (चित्र 1.1(ग))। आखिरी बूंद को कभी फूँक मारकर न निकालें। ऊपर बताए गए तरीके से पिपेट का इस्तेमाल करने पर जो द्रव मापा जाता है, वह पिपेट पर चिन्हित आयतन के बराबर होता है।

एक दूसरे प्रकार की पिपेट किसी द्रव के निश्चित मगर भिन्न-भिन्न आयतनों के निकास करने के लिए बनी होती हैं। इसको अंशांकित पिपेट (graduated pipette) कहते हैं (चित्र 1.2)। इसमें भिन्न-भिन्न आयतनों के अनुरूप चिन्ह होते हैं। इसको भी ऊपर दिए गए तरीके से इस्तेमाल करते हैं, मगर इसमें से पूरा द्रव नहीं निकाला जाता है, इसमें जितने आयतन की आवश्यकता हो उतना ही द्रव पिपेट से निकालते हैं।

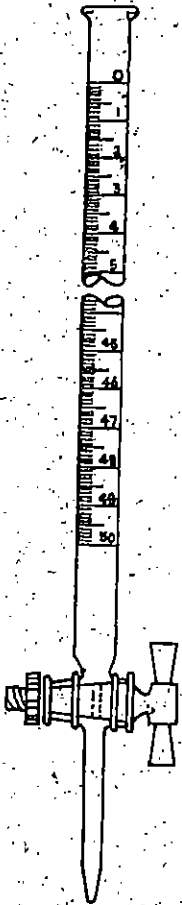
### बोध प्रश्न 1

पिपेट में से आखिरी बूंद को फूँक मारकर क्यों नहीं निकालना चाहिए?

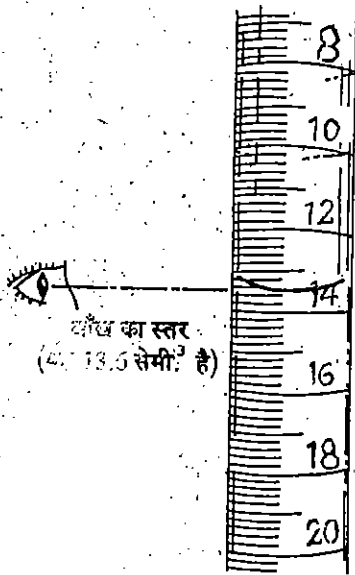
### 1.2.2 ब्यूरेट कैसे इस्तेमाल करें

ब्यूरेट किसी द्रव के निश्चित परन्तु भिन्न-भिन्न आयतनों को किसी दूसरे पात्र में डालने के लिए बनी होती है।

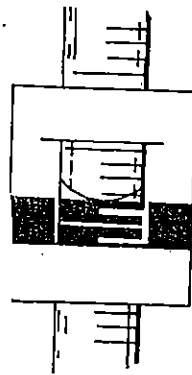
ब्यूरेट एक लम्बी काँच की नली होती है। यह सामान्यतः 50 सेमी<sup>3</sup> क्षमता की होती है तथा 0.1 सेमी<sup>3</sup> के अंशों में विभाजित होती है (चित्र 1.3)। इसके निचले हिस्से पर एक रोधनी (stop cock) होती है जिससे ब्यूरेट से निकलने वाले विलयन की मात्रा को नियंत्रित किया जाता है। ब्यूरेट को पहले अपमार्जक से, फिर प्रचुर मात्रा में जल से तथा अंत में आसुत जल से अच्छी तरह साफ किया जाता है। इसके बाद इसको उस विलयन से खंगालते हैं, जिसका माप करना होता है।



चित्र 1.3 : ब्यूरेट



चित्र 1.4 : ब्यूरेट पाठ्यांक पढ़ने के लिए आँख का स्तर



चित्र 1.5 : ब्यूरेट का पाठ्यांक पढ़ना : लंबन पत्र का काला भाग मेनिस्कस को ठीक तरह से देखने योग्य बनाने के लिए ठीक स्थान पर रखा गया है।

प्रयोगशाला तकनीकें  
तथा कार्य-विधियाँ

पिपेट को इस तरह से अंशांकित (calibrate) किया जाता है जिससे कि बताए गए तरीके से इस्तेमाल करने पर यह द्रव की एक दी गई मात्रा का निकास करती है।

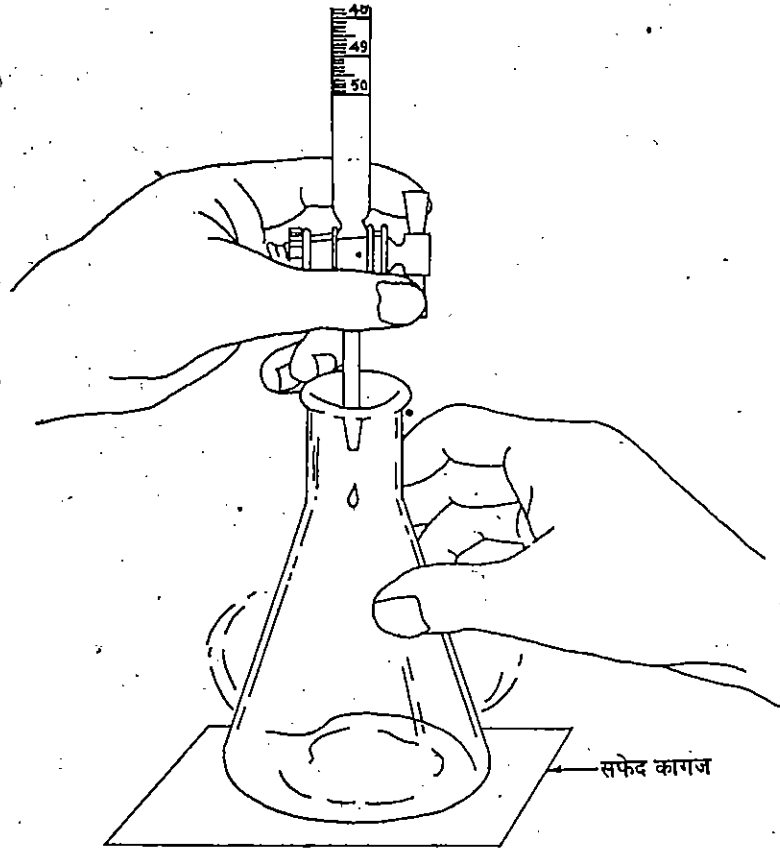


चित्र 1.2 : अंशांकित पिपेट

खंगालने के लिए इसे विलयन से लगभग आधा भर लेते हैं तथा बार-बार घुमाकर और टेढ़ा करके इसे अंदर की तरफ से पूरी तरह गीला कर लेते हैं। इस विलयन को फेंक दिया जाता है। ब्यूरेट को फिर एक स्टैंड पर सीधा खड़ा कर देते हैं तथा इसमें कीप की सहायता से ध्यानपूर्वक विलयन भर देते हैं। कीप को हटाकर रोधनी की मदद से कुछ विलयन निकालकर मेनिस्कस को एक निश्चित चिन्ह पर समायोजित (adjust) कर लेते हैं। मेनिस्कस का अवतल, अंश चिन्ह को सिर्फ छूना चाहिए। विलयन के स्तर को पढ़ते हुए आपकी आँखें अंश चिन्ह के समतल होनी चाहिए अन्यथा लंबन (parallax) के कारण त्रुटि हो सकती है (चित्र 1.4)। यदि शून्य का अंश चिन्ह आपकी आँखों के स्तर से ऊँचा पड़ता है तब मेनिस्कस को शून्य के अंश चिन्ह पर रखना जरूरी नहीं है, आप उसे 10 सेमी<sup>3</sup> या किसी और सुविधाजनक स्तर पर भी रख सकते हैं।

ब्यूरेट पाठ्यांक पढ़ने में त्रुटि, अनुमापनी विश्लेषण में सामान्यतः होने वाली त्रुटियों में से एक है। मेनिस्कस को अधिक स्पष्ट करने तथा यह पक्का करने के लिए कि यह सदैव एक सा दिखे, ब्यूरेट के पीछे एक स्क्रीन लगाना सुविधाजनक होता है, जैसा कि चित्र 1.5 में दिखाया गया है। यह गत्ते के छोटे-से टुकड़ों से बनाया जा सकता है जिस पर एक सफेद कागज चिपका होता है। इसका निचला आधा हिस्सा स्याही से काला किया जाता है। इसे हम लंबन पत्र (parallax card) कहते हैं। आप अपने परामर्शदाता से लंबन पत्र बनाने की विधि सीख सकते हैं।

मेनिस्कस को ठीक स्तर पर लाने के बाद ब्यूरेट में विलयन के स्तर को देखकर लिख लेते हैं। इसे हम प्रारंभिक पाठ्यांक (initial reading) या आरंभिक आयतन कहते हैं। इसके बाद हम अनुमापन करते हैं तथा अनुमापन के अंत में ब्यूरेट में विलयन के स्तर को फिर लिख लेते हैं। इसे हम अंतिम पाठ्यांक (final reading) या अंतिम आयतन कहते हैं। दोनों पाठ्यांकों के अंतर (अंतिम पाठ्यांक-प्रारंभिक पाठ्यांक) से हमें अनुमापन फ्लास्क में प्रयुक्त विलयन का आयतन ज्ञात होता है। द्रव को ब्यूरेट से निकालने की सही विधि चित्र 1.6 में दर्शाई गई है।



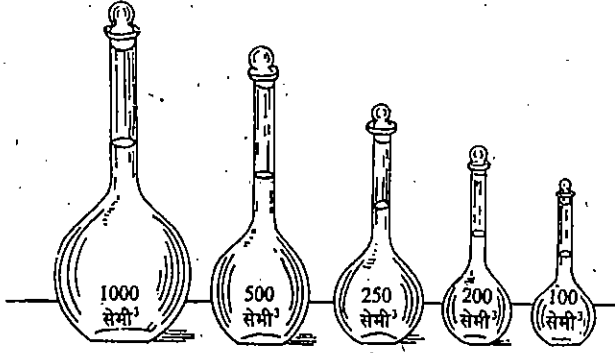
चित्र 1.6 : ब्यूरेट से द्रव का निकालना

### 1.2.3 आयतनी फ्लास्क कैसे इस्तेमाल करें

आयतनी फ्लास्क का उपयोग किसी सुनिश्चित सांद्रता के विलयन के एक निश्चित आयतन को बनाने के लिए किया जाता है।

आयतनी फ्लास्क का एक सपाट तला तथा संकरा ऊपरी हिस्सा होता है; चित्र 1.7। इसके ऊपरी हिस्से पर एक अंशशोधन चिन्ह (calibration mark) होता है। फ्लास्क में लिखे हुए आयतन को प्राप्त करने के लिए इसे इस चिन्ह के स्तर तक भरा जाता है।

प्रयोगशाला तकनीकें  
तथा कार्य-विधियाँ



चित्र 1.7 : आयतनी फ्लास्क

आप 100 सेमी<sup>3</sup> और 250 सेमी<sup>3</sup> क्षमता वाली फ्लास्क का इस्तेमाल करेंगे। फ्लास्क को इस्तेमाल करने से पहले अच्छी तरह साफ़ कर लेते हैं। इसे आसुत जल से धोया जाता है तथा इस जल को फेंक देते हैं। तोले गए यौगिक को एक कीप द्वारा फ्लास्क में डाला जाता है। इस यौगिक को पहले थोड़े से आसुत जल में घोला जाता है, फिर ध्यानपूर्वक और अधिक आसुत जल डालकर विलयन के स्तर को चिन्ह तक ले आते हैं। जल डालने के लिए धावन बोतल (wash bottle) का इस्तेमाल किया जा सकता है या ज्यादा सही तरीके से जल डालने के लिए पिपेट का इस्तेमाल किया जा सकता है। फ्लास्क के विलयन को इस्तेमाल करने से पहले इसे अच्छी तरह से बन्द करके हिलाना चाहिए ताकि समांगी विलयन (homogenous solution) प्राप्त हो जाए।

पूर्वाधान!

किसी भी मानक उपकरण को

~ 298 के से अधिक तापमान पर गर्म नहीं करना चाहिए।

### 1.2.4 वैश्लेषिक तुला कैसे इस्तेमाल करें

अनुमापनी विश्लेषण में आपको कई बार मानक विलयन बनाने की आवश्यकता होगी इसके लिए आपको वैश्लेषिक तुला (analytical balance) का उपयोग करके किसी ठोस पदार्थ को सही-सही तोलना होगा। वैश्लेषिक तुला का उपयोग सीखना बहुत महत्वपूर्ण है, क्योंकि पदार्थ का सही-सही तोलना किसी भी अनुमापनी प्रयोग के लिए महत्वपूर्ण है।

आम तौर पर उपयोग में आने वाली वैश्लेषिक तुला चित्र 1.8 में दिखाई गई है। तुला के भिन्न-भिन्न अवयवों को चित्र में लेबल किया गया है। तुला को इस्तेमाल करने से पहले इसके शून्य बिन्दु (zero point) का निर्धारण करना होता है। इसके लिए तुला के दोनों दरवाज़े बंद कर लिए जाते हैं और प्रग्राही घुंड़ी (arrest knob) को ध्यानपूर्वक धीरे-धीरे वामावर्त (counter clockwise) को घुमाया जाता है। तुला को किसी प्रकार के झटके न दें ताकि इसकी स्थिरता खराब न हो।

जब प्रग्राही घुंड़ी को पूरी तरह बायीं ओर घुमाया जाता है तो सूचक (2) स्केल (3) के केन्द्र के आस-पास दोलन करने लगता है। पहले दो दोलन छोड़कर तीसरे दोलन से शुरू कर, लगभग 4 या 5 दोलन की अंतिम स्थिति को लिख लिया जाता है। दायीं ओर के दोलन घनात्मक तथा बायीं ओर के दोलन ऋणात्मक होते हैं। बायीं तथा दायीं ओर के पाठ्याँकों का अलग-अलग औसत निकाला जाता है तथा इन औसतों का माध्य (mean) प्राप्त कर लिया जाता है। यही शून्य बिन्दु होता है। नीचे दिया गया उदाहरण इसको स्पष्ट करता है।

आदर्श रूप में शून्य बिन्दु और स्केल का मध्य या शून्य एक ही होना चाहिए।

बायीं ओर का पाठ्याँक

- 5.4  
- 4.0  
- 3.0  
- 2.0

योग

- 14.0

$$\text{औसत} = \frac{-14.0}{4} = -3.5$$

$$\text{माध्यमान} = \frac{-3.5 + 3.0}{2} = -0.25$$

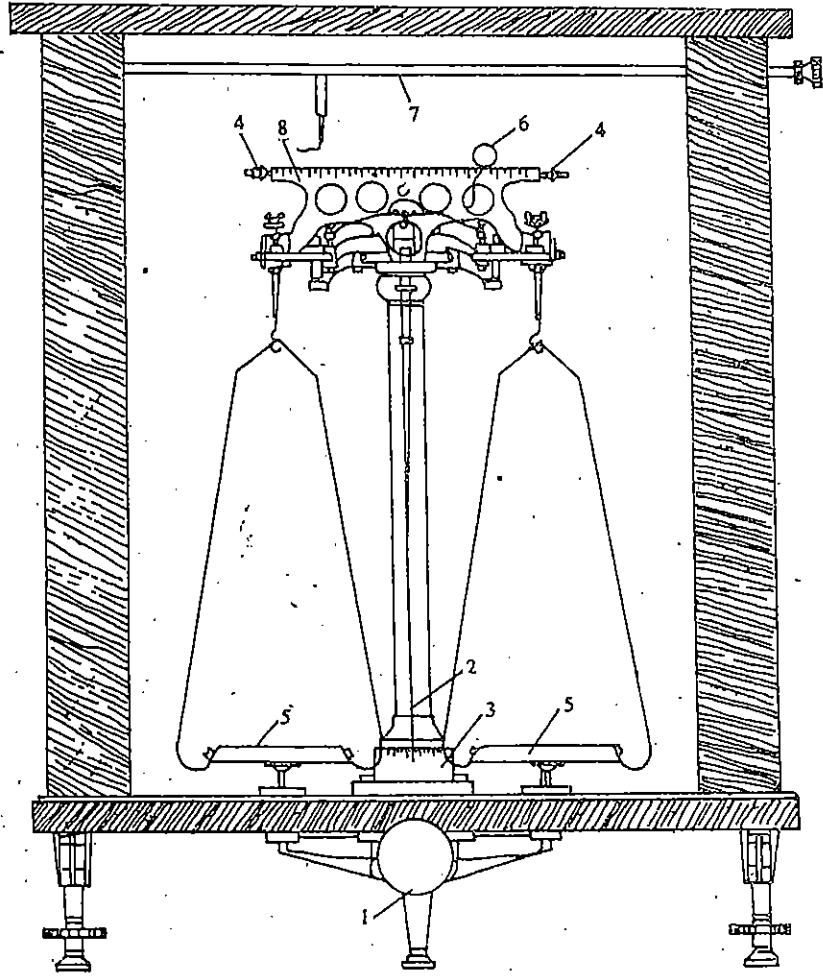
इस प्रकार, यहां शून्य बिन्दु - 0.25 है, अर्थात् स्केल के मध्य से 0.25 इकाई बायीं ओर।

दायीं ओर का पाठ्याँक

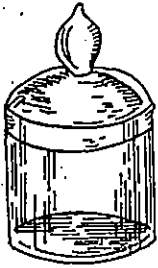
+ 5.0  
+ 4.0  
+ 3.0  
+ 0.0

+ 12.0

$$\text{औसत} = \frac{12.0}{4} = 3.0$$



चित्र 1.8 : वैश्लेषिक तुला

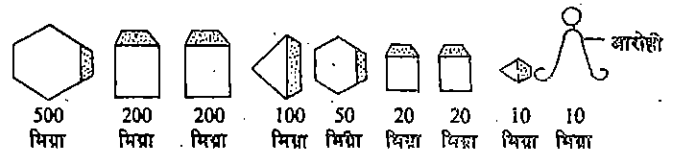
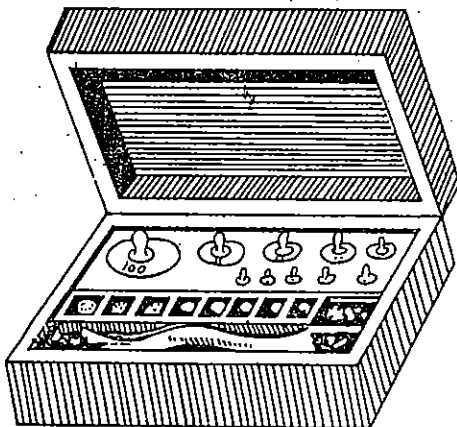


चित्र 1.9 : तोल बोतल

शून्य बिन्दु और स्केल के मध्य में इतना अंतर महत्वपूर्ण नहीं होता है इसलिए इसे ध्यान में रखने की आवश्यकता नहीं है। यद्यपि, यदि यह अंतर अधिक है (उदाहरणार्थ 1.5 इकाई से अधिक) तब तुला को पेचों (4) द्वारा ठीक किया जा सकता है। इसके लिए आप अपने परामर्शदाता से निवेदन कर सकते हैं।

वाट उठाने के लिए हमेशा चिमटी का इस्तेमाल कीजिए। हाथों का उपयोग मत कीजिए।

तुला के शून्य बिन्दु को निश्चित करने के बाद (यदि आवश्यक हो तो) हम वास्तविक तोल शुरू करते हैं। इसके लिए एक काँच या प्लास्टिक की तोल बोतल (weighing bottle) का इस्तेमाल किया जाता है, चित्र 1.9। सबसे पहले बोतल का लगभग द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए इसको एक साधारण तुला में तोला जाता है। फिर वैश्लेषिक तुला के बायीं तरफ के दरवाजे को खोलकर



चित्र 1.10 : बाट-पेटी और बाट

दायीं तरफ के पलड़े (5) पर बोतल को रखकर दरवाजा बंद कर दिया जाता है। इसी तरह दायीं तरफ के दरवाजे से बोतल के लगभग द्रव्यमान के बराबर बाट, बाट-पेटी (चित्र 1.10) से, दायीं तरफ के पलड़े पर रख दिए जाते हैं।

**प्रग्राही घुंडी की सहायता से पलड़ों को ऊपर करने से पहले दोनों दरवाजों को अवश्य बंद कर लें।**

प्रग्राही घुंडी को एक बार फिर बायीं ओर घुमाकर सूचक की गति देखते हैं। यदि यह बायीं ओर घूमता है तो रखे गए बाटों का भार बोतल के द्रव्यमान से अधिक है। ऐसी में कुछ बाट निकालने की जरूरत होती है। दूसरी तरफ, यदि सूचक दायीं-ओर घूमता है तो रखे गए बाट पूरे नहीं हैं और हमें बाट रखने की आवश्यकता होती है। प्रग्राही घुंडी को पूरी तरह से बायीं ओर घुमाकर दंड (beam) की गति रोक ली जाती है और बाट निकालने या डालने (जैसी भी जरूरत हो) के लिए दायीं तरफ के दरवाजे को खोल दिया जाता है। बाटों को डालने या निकालने के बाद प्रग्राही घुंडी को घुमाकर सूचक की गति दोबारा देखें। इस प्रक्रिया को तब तक जारी रखें, जब तक डाला गया एक ग्राम का बाट दायीं तरफ के पलड़े को भारी न कर दे और इस बाट को निकालने पर यह पलड़ा हल्का न हो जाए। उदाहरणार्थ यदि पदार्थ का भार 15.5 ग्राम है तब 15 ग्राम के बाट पलड़े को हल्का करेंगे तथा 16 ग्राम के बाट इसको भारी करेंगे। इसके बाद प्रभाजी बाट (fractional weight) डाले जाते हैं जिनके ऊपर बाट का भार मिलीग्राम (mg) में लिखा होता है। इन बाटों को तब तक डालते हैं जब तक दोनों तरफ के पलड़े संतुलित न हो जाएँ। 10 मिग्रा से कम के प्रभाजी बाट इस्तेमाल न करें। ऐसी स्थिति में आपको एक आरोही (rider, 6) का उपयोग करना चाहिए। आरोही एक पतली, धात्विक तार होती है, जिसको तुला-दंड पर टिक सकने के लिए उपयुक्त तरीके से मोड़ा गया है। इसको सामान्यतः आरोही-वाहक (7) की सहायता से दंड (8) के दायीं तरफ रखा जाता है। दंड पर आरोही के स्थान को आगे-पीछे करके विराम बिन्दु (rest point) प्राप्त किया जाता है अर्थात् दोनों पलड़े संतुलित हो जाते हैं।

आरोही को 10 मिग्रा/0.01 ग्रा से कम द्रव्यमान तोलने के लिए उपयोग में लाया जाता है।

दंड स्केल में दोनों तरफ 0 से 10 तक के चिन्ह होते हैं। इसको इस तरह अंशशोधित किया गया है कि आरोही को इसमें रखने पर हर मुख्य भाग सख्यात्मक तरीके से मिलीग्राम के बराबर हो। हर एक मुख्य भाग 5 उपभागों में विभाजित होता है और हर एक उपभाग 0.2 मिग्रा के बराबर होता है। इस प्रकार, ऐसी वैश्लेषिक तुला की यथार्थता केवल 0.2 मिग्रा तक ही होती है। किसी वस्तु का द्रव्यमान निम्नलिखित सूत्र द्वारा परिकलित किया जा सकता है:

$$\begin{aligned} \text{वस्तु का द्रव्यमान} &= (\text{डाले गए बाट}) \text{ ग्राम} \\ &+ (\text{डाले गए प्रभाजी बाट} \times 0.001) \text{ ग्राम} \\ &+ (\text{आरोही की स्थिति का मुख्य भाग} \times 0.001) \text{ ग्राम} \\ &+ (\text{आरोही की स्थिति का उपभाग} \times 0.0002) \text{ ग्राम} \end{aligned}$$

आइए, इस सूत्र के उपयोग को समझाने के लिए एक उदाहरण लें। माना कि वस्तु का भार लेते समय दायें पलड़े पर डाले गए बाट 15 ग्रा, 200 मिग्रा और  $2 \times 20$  मिग्रा के हैं। माना कि आरोही की स्थिति मुख्य भाग में 2 और उपभाग में 3 है तब वस्तु का द्रव्यमान निम्न होगा :

$$\begin{aligned} &= 15.00 \text{ ग्रा} + (240 \times 0.001) \text{ ग्रा} + (2 \times 0.001) \text{ ग्रा} \\ &+ (3 \times 0.0002) \text{ ग्रा} \\ &= 15.2426 \text{ ग्रा} \end{aligned}$$

अब तक आप पढ़ चुके हैं कि किसी पदार्थ को सही तरीके से कैसे तोला जाए। यदि हम किसी पदार्थ को तोल बोतल में तोलना चाहें तो हमें अंतर की विधि से तोलना होगा। इसके लिए, पहले तोल बोतल का भार ज्ञात करना होता है। जिस पदार्थ का भार ज्ञात करना है, उसे आवश्यकता से थोड़ा अधिक मात्रा में बोतल में डालकर सही-सही भार ज्ञात करें ( $m_1$  ग्रा)। पदार्थ को आयतनी फ्लास्क में डालने के बाद बोतल को फिर से सही-सही तोला जाता है ( $m_2$  ग्रा)। दो द्रव्यमानों का अंतर अर्थात् ( $m_1 - m_2$ ) पदार्थ को सही-सही मात्रा बताता है अर्थात्  $m$  ग्रा।

पदार्थ का द्रव्यमान ( $m$ ) = बोतल का पदार्थ सहित द्रव्यमान ( $m_1$ ) - बोतल का पदार्थ पात्र में डालने के बाद द्रव्यमान ( $m_2$ )  
 $m = m_1 - m_2$  ग्रा

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम के प्रयोगों में इस्तेमाल होने वाले सामान्य उपकरणों के बारे में पढ़ने के बाद आइए इन प्रयोगों में उपयोग में आने वाले भिन्न-भिन्न पदों और संकल्पनाओं का अध्ययन करें। इससे पहले आप नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

### बोध प्रश्न 2

उस पदार्थ का द्रव्यमान क्या होगा, जिसके तोलने के लिए निम्नलिखित बाटों का उपयोग किया गया हो?

## मात्रात्मक विश्लेषण-I

ग्रा	भिन्ना	आरोही की स्थिति
5	200	8.2
2	100	
1	50	

### 1.3 सांद्रता की अभिव्यक्ति

गुणात्मक रूप में, सांद्रता शब्द विलेय के कणों की किसी विलयन में "भीड़" (crowdedness) से संबंधित होता है। वह विलयन अधिक सांद्रित कहलाता है, जिसमें प्रति इकाई आयतन में विलेय के कणों की संख्या अधिक होती है। मात्रात्मक विश्लेषण में इस पद का काफी उपयोग होता है। इसका व्यंजक देने से पहले यह बेहतर होगा कि कुछ आधारभूत संकल्पनाओं का पुनः स्मरण किया जाए।

$C^{12}$  के 0.012 किग्रा में  $C^{12}$  परमाणुओं की संख्या  $6.023 \times 10^{23}$  होती है।

शुद्ध पदार्थ की वह मात्रा होती है, जिसमें 0.012 किग्रा कार्बन के  $C^{12}$  समस्थानिक (isotope) के बराबर मूल तत्व (elementary entities) होते हैं। मोल के अंतर्गत परमाणु, आयन, अणु, इलेक्ट्रॉन या कोई भी और तत्व हो सकता है। किसी पदार्थ के एक मोल में मूल तत्वों की संख्या निश्चित होती है और इसको एक स्थिरांक से दर्शाया जाता है जो आवोगाद्रो संख्या  $N_A$  कहलाता है,  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ ।

आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान आपेक्षिक होने के कारण बिना मात्रक के होता है।

आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान (relative molecular mass), परमाणु संहति मात्रक (ए.एम.यू.) में शुद्ध  $C^{12}$  समस्थानिक के द्रव्यमान (12.000 ए.एम.यू.) के 1/12वें हिस्से के सापेक्ष एक अणु का द्रव्यमान है। सभी अनुमापनी विश्लेषणों में यह प्रचलित परमाण्विक द्रव्यमान और आण्विक द्रव्यमान के समान ही है। अणु सूत्र में हर तत्व के परमाण्विक द्रव्यमान को इसके पादांक (subscript) से गुणा करके तथा इसके बाद हर एक तत्व के द्रव्यमान का योग करके आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान ज्ञात किया जाता है। उदाहरणार्थ  $CO_2$  के एक अणु का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान 44 है जिसका परिकलन नीचे दिए गए तरीके से किया गया है :

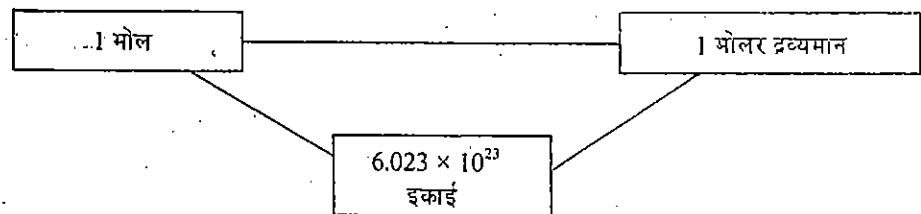
$$(12.000 + 16 \times 2) = (12 + 32) = 44$$

यद्यपि मोलर द्रव्यमान की एस आई (SI) इकाई किग्रा मोल<sup>-1</sup> है, अनुमापनी परिकलनों के लिए ग्रा मोल<sup>-1</sup> का उपयोग आसान होता है।

मोलर द्रव्यमान, संक्षेप में  $M_m$  लिखा जाता है। यह दिए गए पदार्थ के एक मोल का द्रव्यमान होता है। संख्यातः मोलर द्रव्यमान, आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान के बराबर होता है लेकिन इसकी अभिव्यक्ति ग्रा मोल<sup>-1</sup> मात्रक में होती है। इसको नीचे दिए गए उदाहरण द्वारा समझा जा सकता है। ऑक्सैलिक अम्ल डाइहाइड्रेट,  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  क्रिस्टल का आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान = 126

ऑक्सैलिक अम्ल डाइहाइड्रेट का मोलर द्रव्यमान = 126 ग्रा मोल<sup>-1</sup>

पदार्थ की वह मात्रा जिसका द्रव्यमान मोलर द्रव्यमान के बराबर होता है, शोल कहलाती है। इस प्रकार, आप देख सकते हैं कि मोल, मोलर द्रव्यमान तथा आवोगाद्रो संख्या एक-दूसरे से आपस में संबंधित हैं। इस आपसी संबंध को आरेखीय ढंग से नीचे दिखाया गया है :



अनुमापनी कार्यों के लिए हम सांद्रता को मोलरता ( $M$ ) के रूप में अभिव्यक्त करते हैं। विलयन के 1 डेमी<sup>3</sup> में विलेय के मोल की संख्या मोलरता कहलाती है। इसको निम्न तरीके से अभिव्यक्त किया जाता है :

$$\text{मोलरता } (M) = \frac{\text{विलेय के मोल की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (डेमी}^3 \text{ में)}}$$

इस प्रकार, यदि आप 126 ग्रा ऑक्सैलिक अम्ल डाइहाइड्रेट (मोलर द्रव्यमान = 126 ग्रा मोल<sup>-1</sup>) को जल में घोलकर आयतन को 1 डेमी<sup>3</sup> बनाएँ, तब विलयन की सांद्रता 1M होगी।

प्रयोगशाला तकनीकें  
तथा कार्य-विधियाँ

उस विलयन की मोलरता,  $M$ , जिसमें  $m$  ग्रा विलायक  $V$  सेमी<sup>3</sup> विलयन में हो, नीचे दिए गए तरीके से परिकलित की जा सकती है :

माना कि विलेय का मोलर द्रव्यमान  $M_m$  ग्रा मोल<sup>-1</sup> है, विलेय के मोल की संख्या

$$= \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}} = \frac{m \text{ ग्रा.}}{M_m \text{ ग्रा मोल}^{-1}} = \frac{m}{M_m} \text{ मोल}$$

विलयन का आयतन =  $V$  सेमी<sup>3</sup>

चूँकि 1000 सेमी<sup>3</sup> = 1 डेमी<sup>3</sup>

$$\text{विलयन का आयतन} = \frac{V \text{ सेमी}^3}{1000 \text{ सेमी}^3} \text{ डेमी}^3$$

$$= \frac{V}{1000} \text{ डेमी}^3$$

इसलिए, परिभाषा के अनुसार

$$\text{विलयन की मोलरता } (M) = \frac{\text{विलेय के मोल की संख्या}}{\text{विलयन का डेमी}^3 \text{ में आयतन}}$$

$$\frac{m}{M_m} \text{ मोल} \times \frac{V}{1000} \text{ डेमी}^3$$

$$M = \frac{1000 m}{M_m V} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

... (I.1)

पिपेटों और ब्यूरेटों का अंशशोधन सेमी<sup>3</sup> मात्रक में किया जाता है (यह वास्तव में मिली में होता है, जो लगभग सेमी<sup>3</sup> के बराबर होता है)। इस प्रकार, विलयन के आयतन को ऊपर दिए गए व्यंजक में सेमी<sup>3</sup> मात्रक के रूप में रखते हुए विलयन की मोलरता परिकलित की जा सकती है। यद्यपि मोलरता को सांद्रता की अभिव्यक्ति के लिए अधिकतम स्वीकारा गया है, एक दूसरा संबंधित मात्रक अर्थात्, नार्मलता (normality), अभी भी उपयोग में लाया जाता है। इसमें आणविक द्रव्यमान के स्थान पर तुल्यांकी द्रव्यमान (equivalent mass) का उपयोग किया जाता है। विलयन के प्रति डेमी<sup>3</sup> में विलेय के ग्राम तुल्यमान (gram equivalents) की संख्या नार्मलता कहलाती है। दूसरे शब्दों में :

$$1 \text{ मिली} = 1.000028 \text{ सेमी}^3$$

$$\text{नार्मलता } (N) = \frac{\text{विलेय के तुल्यमानों की संख्या}}{\text{विलयन का आयतन (डेमी}^3 \text{ में)}}$$

मोलर द्रव्यमान पदार्थ का अंतर्निहित गुण होता है। यह रासायनिक अभिक्रिया की प्रकृति पर निर्भर नहीं करता है। इसलिए विलेय की ज्ञात मात्रा द्वारा बनाए गए विलयन की मोलरता सभी परिस्थितियों में समान होगी। दूसरी तरफ नार्मलता में परिवर्तन होता रहता है क्योंकि पदार्थ का ग्राम तुल्यमान अनुमापन में होने वाली रासायनिक अभिक्रिया पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए, अभिक्रिया पर निर्भर करते हुए पोटैशियम परमैंगनेट ( $\text{KMnO}_4$ ) का ग्राम तुल्यमान 158.04, 52.66 या 31.6 हो सकता है। इस कारण, नार्मलता की जगह मोलरता का उपयोग करना उचित है। हम अपने सारे प्रयोगों में मोलरता का ही उपयोग करेंगे। इसके आलावा प्रतिशत, फॉर्मलता, मोललता, मोल-अंश (mole fraction) तथा पी पी एम. सांद्रता को अभिव्यक्त करने के कुछ और तरीके हैं, जिनका यहाँ संक्षेप में वर्णन किया गया है।

**प्रतिशत :** विलायक तथा विलेय की प्रकृति पर निर्भर करते हुए दिए गए विलयन में विलेय के प्रतिशत को तीन तरह से अभिव्यक्त किया जा सकता है। आइए उदाहरण देकर इसे समझाएँ :

क) यदि हम 10 ग्रा NaCl लें और इसका जल में घोलकर 100 सेमी<sup>3</sup> आयतन का विलयन बनाएँ तब हमको 10 प्रतिशत द्रव्यमान/आयतन का विलयन प्राप्त होगा अर्थात् जल में NaCl का 10 प्रतिशत  $m/V$  विलयन।

द्रव्यभाग प्रतिशत को प्रतिशत अंश (पी.पी.एच) भी कहते हैं।

ख) यदि 100 सेमी<sup>3</sup> विलयन बनाने की जगह हम इतना जल डालें कि 100 ग्रा विलयन बन जाए तब 10 प्रतिशत द्रव्यमान/द्रव्यमान अर्थात्, जल में NaCl का 10 प्रतिशत  $m/m$  विलयन प्राप्त होगा।

ग) जब विलेय भी एक द्रव हो तब सांद्रता को आयतन/आयतन के रूप में भी दर्शाया जा सकता है। उदाहरणार्थ, यदि हम 10 सेमी<sup>3</sup> मेथेनॉल (विलेय) को जल (विलायक) में मिलाकर 100 सेमी<sup>3</sup> विलयन बनाएँ तब हमें 10 प्रतिशत आयतन/आयतन अर्थात्, जल में मेथेनॉल का 10 प्रतिशत  $V/V$  विलयन प्राप्त होगा।

संख्यातः प्रतिशत को निम्न तरीके से लिखा जा सकता है:

$$\text{प्रतिशत} = \frac{\text{विलेय की मात्रा}}{\text{विलयन की मात्रा}} \times 100$$

इसका मात्रक विलेय तथा विलयन की मात्रा के मात्रक पर निर्भर करता है।

**फॉर्मलता :** कुछ आयनी यौगिकों के, जो विलयन में पूर्णतः वियोजित होते हैं जैसे, NaCl, एक अणु या आण्विक द्रव्यमान के बारे में कहना सही नहीं होता है। ऐसी स्थिति में एक भिन्न पद, फॉर्मलता, का उपयोग किया जाता है। प्रति डेमी<sup>3</sup> विलयन में घुले ग्राम सूत्र द्रव्यमान (gram formula mass) की संख्या को फॉर्मलता (formality) कहते हैं। ऐसे में, इसलिए, नार्मलता या मोलरता के स्थान पर फॉर्मलता का उपयोग ज्यादा उपयुक्त होता है।

**मोललता :** किसी विलयन के प्रति किलोग्राम विलायक में विलेय के मोल की संख्या उस विलयन की मोललता (molality) होती है। इसको निम्न व्यंजक से दर्शाया जाता है :

$$\text{मोललता} = \frac{m_1 \times 1000}{m_2 \times M_m}$$

जिसमें,

$m_1$  = विलेय का द्रव्यमान

$m_2$  = विलायक का द्रव्यमान

$M_m$  = विलेय का मोलर द्रव्यमान

मोललता माप उन प्रयोगों के लिए लाभदायक है जिनमें भौतिक माप जैसे कि हिमांक (freezing point), क्वथनांक, वाष्प-दाब इत्यादि को कई ताप परासों (range) पर मापा जाता है।

**मोल अंश :** विलयन में किसी भी अवयव का मोल अंश (mole fraction,  $x$ ) उस अवयव की मोल संख्या ( $n$ ) को विलयन में उपस्थित सभी अवयवों के मोलों की कुल संख्या द्वारा विभाजित करने पर प्राप्त होता है। विलयन के सब अवयवों के मोल अंशों का योग एक के बराबर होता है। उदाहरण के लिए, दो अवयवों वाले विलयन के लिए,

$$x_1 (\text{विलायक}) = \frac{N}{n + N}$$

$$x_2 (\text{विलेय}) = \frac{n}{n + N}$$

$$x_1 + x_2 = \frac{n + N}{n + N} = 1$$

जिसमें  $n$  विलेय के मोल की संख्या तथा  $N$  विलायक के मोल की संख्या है। मोल-अंश माप अधिकतर सैद्धांतिक कार्यों के लिए इस्तेमाल होता है।

**प्रति दस लाख (मिलियन) अंश (parts per million, ppm) :** यह इकाई बहुत कम सांद्रता को प्रदर्शित करने में उपयोगी होती है। इस इकाई को निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात किया जा सकता है :

$$\text{पी पी एम} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय का द्रव्यमान} + \text{विलायक का द्रव्यमान}} \times 1,000,000$$

विलेय के 1 मिग्रा द्रव्यमान को 1 डेमी<sup>3</sup> में घोलने से 1 पी पी एम का विलयन प्राप्त होता है।

$$\begin{aligned} \text{पी पी एम} &= \text{मिग्रा डेमी}^{-3} \\ &= 10^{-3} \text{ ग्राम डेमी}^{-3} \\ &= \mu\text{ग्रा सेमी}^{-3} \end{aligned}$$

विलेय तथा विलायक के द्रव्यमान किग्रा मात्रक में प्रदर्शित किए जाने चाहिए। वायु और जल प्रदूषकों की सांद्रताएँ अधिकतर पी पी एम में प्रदर्शित की जाती हैं।

सांद्रता को अभिव्यक्त करने के लिए आपको ये भिन्न तरीके सिर्फ इनसे अवगत कराने के लिए बताए गए हैं। यद्यपि आजकल मोलरता की संकल्पना का ही उपयोग होता है, आप दूसरे व्यंजकों के उपयोग को भी देखेंगे।



### बोध प्रश्न 3

उस विलयन की मोलरता ज्ञात कीजिए जिसे 4.000 ग्रा सोडियम हाइड्रॉक्साइड को 500 सेमी<sup>3</sup> जल में घोलकर बनाया गया हो। (NaOH का  $M_m = 40$  ग्रा मोल<sup>-1</sup>)

प्रयोगशाला तकनीक  
तथा कार्य-विधि

### बोध प्रश्न 4

0.1 मोल डेमी<sup>3</sup> मोलरता वाले 1 डेमी<sup>3</sup> विलयन बनाने के लिए कितने ग्राम AgNO<sub>3</sub> की आवश्यकता होगी? (AgNO<sub>3</sub> का  $M_m = 169.87$  ग्रा मोल<sup>-1</sup>)

## 1.4 मानक विलयन

सांद्रता की अभिव्यक्ति के अध्ययन के बाद अग्लके लिए मानक विलयन के बारे में जानकारी आवश्यक है।

जिस विलयन की सही सांद्रता ज्ञात होती है, उसे मानक विलयन (standard solution) कहते हैं, अर्थात् हमें यह सही-सही मालूम होता है कि विलयन के ज्ञात आयतन में कितना विलेय घोला गया है। मानक विलयन, सही-सही तोले गए, शुद्ध स्थायी ठोस (विलेय) को उपयुक्त विलायक में घोलकर बनाया जा सकता है। मानक विलयन बनाना सामान्यतः किसी भी मात्रात्मक प्रयोग का पहला चरण होता है। इसलिए मानक विलयन बनाने की जानकारी प्राप्त करना महत्वपूर्ण है।

### प्राथमिक तथा द्वितीयक मानक

अनुमापनी में कुछ रासायनिक द्रव्य अधिकतर निश्चित सांद्रता के संदर्भ विलयनों (reference solutions) के रूप में इस्तेमाल होते हैं। ऐसे पदार्थ प्राथमिक (primary) या द्वितीयक (secondary) मानकों के रूप में वर्गीकृत होते हैं। प्राथमिक मानक एक अत्यधिक शुद्धता का यौगिक होता है जिसको सीधे तोलकर तथा तनु करके मानक विलयन बनाया जा सकता है। प्राथमिक मानक की निम्नलिखित विशेषताएँ होनी चाहिए :

- 1) यह आसानी से उपलब्ध और परिरक्षण (preservation) के योग्य होना चाहिए।
- 2) यह आर्द्रताग्राही (hygroscopic) नहीं होना चाहिए तथा इस पर वायु का भी कोई प्रभाव नहीं होना चाहिए।
- 3) यह दिए गए विलायक में आसानी से घुलनशील होना चाहिए।
- 4) मानक विलयन के साथ रससमीकरणमितीय अभिक्रिया होनी चाहिए, तथा
- 5) अनुमापन त्रुटि नगण्य होनी चाहिए।

आर्द्रताग्राही पदार्थ नष्ट होते हैं, जिनकी नमी शोषित करने की प्रवृत्ति होती है।

अम्ल क्षारक, अपचयोपचय तथा संकुलमितीय अनुमापनों के लिए कुछ उपलब्ध प्राथमिक मानक यहाँ दिए गए हैं।

पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट (KHP), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>K

$M_r = 204.23$  अम्ल-क्षारक

निर्जल सोडियम कार्बोनेट, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$M_r = 106$  अम्ल-क्षारक

पोटैशियम डाइक्रोमेट, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

$M_r = 294.19$  अपचयोपचय

आर्सेनिक (III) ऑक्साइड, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$M_r = 197.85$  अपचयोपचय

पोटैशियम आयोडेट, KIO<sub>3</sub>

$M_r = 214.00$  अपचयोपचय

सोडियम ऑक्सेलेट, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

$M_r = 134.00$  अपचयोपचय

EDTA का सोडियम लवण

$M_r = 372.3$  संकुलमितीय

जो विलयन प्राथमिक मानक द्वारा बनाए जाते हैं, उन्हें प्राथमिक मानक विलयन कहते हैं।

पदार्थ जो ऊपर दी गई विशेषताएँ नहीं दर्शाते हैं, द्वितीय मानक कहलाते हैं। ऐसे पदार्थों का मानक विलयन बनाना संभव नहीं है। क्षारीय हाइड्रॉक्साइड और कई अकार्बनिक अम्ल इनके उदाहरण हैं। ये पदार्थ शुद्ध रूप में प्राप्त नहीं किए जा सकते हैं।

इसलिए इनकी सांद्रता किसी प्राथमिक मानक के साथ इनके अनुमापन द्वारा निर्धारित की जाती है। यह प्रक्रिया मानकीकरण (standardisation) कहलाती है और जो विलयन इस तरह मानकीकृत होते हैं, द्वितीयक मानक विलयन (secondary standard solution) कहलाते हैं।

#### मानक विलयन बनाने की विधि

किसी प्राथमिक मानक (मोलर द्रव्यमान,  $M_m$ ) के  $V$  सेमी<sup>3</sup> और  $M$  मोल डेमी<sup>-1</sup> मोलरता के विलयन को बनाने के लिए विलेय का आवश्यक द्रव्यमान ( $m$  ग्रा) समीकरण 1.1 को पुनर्व्यवस्थित करके परिकलित किया जा सकता है जैसा कि नीचे दिया गया है :

$$\text{विलेय का द्रव्यमान } (m) = \frac{M M_m V}{1000} \text{ ग्रा} \quad \dots (1.2)$$

विलेय को पहले समझाए गए तरीके से एक वैश्लेषिक तुला में मोल लिया जाता है (उपभाग 1.2.4)। इसको एक मानक फ्लास्क में डालकर पहले विलायक की थोड़ी मात्रा में घोला जाता है और बाद में और अधिक विलायक डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लिया जाता है। फ्लास्क को अच्छी तरह हिलाकर समांगी (homogenous) विलयन प्राप्त किया जाता है।

लगभग 0.1 M सांद्रता का मानक विलयन बनाने के लिए यह कोई आवश्यक नहीं है कि पदार्थ को ठीक 0.1 M सांद्रता के लिए ही तोला जाए। वह कम या ज्यादा हो सकती है, परन्तु पदार्थ को बिल्कुल सही तोलना चाहिए। विलेय के सही-सही तोले गए भार से विलयन की मोलरता का समीकरण 1.1 का उपयोग करके परिकलन किया जा सकता है।

#### बोध प्रश्न 5

मूल पाठ में दी गई विशेषताओं के अनुसार सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा बेन्जोइक अम्ल किन-किन आधारों पर प्राथमिक मानक के रूप में उपयोगी नहीं है?

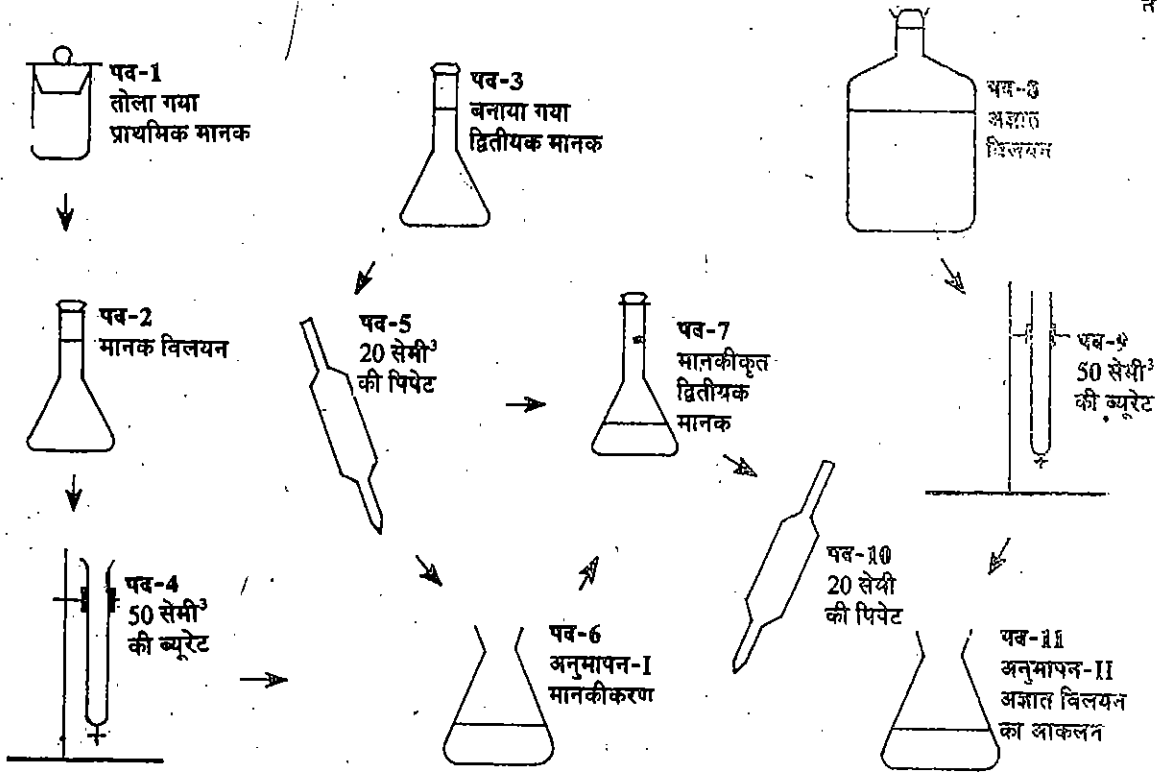
## 1.5 अनुमापन

अनुमापनी विश्लेषण में उस मानक विलयन का आयतन ज्ञात करना होता है जो दूसरे विलयन के ज्ञात आयतन के साथ मात्रात्मक अभिक्रिया करता है जिसकी सांद्रता ज्ञात करनी होती है। इसके लिए जिस विलयन का आकलन करना है उसके आशेषभाजक (aliquot) को पिपेट द्वारा लेकर एक शंक्वाकार फ्लास्क में डाल दिया जाता है। मानक विलयन को ब्यूरेट द्वारा बँद-बँद करके फ्लास्क में डाले गए विलयन में डाला जाता है। दोनों विलयनों को अच्छी तरह से मिलाने के लिए फ्लास्क को लगातार हिलाना होता है। मानक विलयन को तब तक डालते रहते हैं जब तक दोनों विलयन मात्रात्मक अभिक्रिया नहीं कर लेते। इस प्रक्रिया को अनुमापन (titration) कहते हैं। फ्लास्क के विलयन को टाइट्रैंड (titrand) और ब्यूरेट के विलयन को अनुमापक (titrant) कहते हैं। अभिक्रिया में इस्तेमाल किया गया अनुमापन का कुल आयतन अनुमाप (titre) कहलाता है।

हमने उपरोक्त अनुच्छेद में बताया कि अनुमापन में अनुमापक को तब तक डालते रहते हैं जब तक यह टाइट्रैंड से मात्रात्मक अभिक्रिया नहीं कर लेता है। ऐसी अवस्था, जब अनुमापक और टाइट्रैंड की मात्राएँ एक-दूसरे के रससमीकरणमितीय अनुपात (तुल्यांक या मोल के रूप में) में होती हैं, तुल्यता बिन्दु (equivalence point) कहलाती है। अब प्रश्न यह उठता है कि हमें कैसे मालूम हो कि तुल्यता बिन्दु आ गया है? हम कब ब्यूरेट से विलयन डालना बंद करें? निस्संदेह किसी ऐसे पदार्थ की आवश्यकता है जो ऐसी अवस्था को किसी भौतिक गुण में परिवर्तन द्वारा प्रदर्शित कर सके; उदाहरण के लिए, वर्ण में परिवर्तन। वह पदार्थ जिसका वर्ण परिवर्तन द्वारा तुल्यता बिन्दु दर्शाने में उपयोग होता है, सूचक (indicator) कहलाता है। इस प्रकार प्राप्त तुल्यता बिन्दु अन्त्य बिन्दु (end point) कहलाता है। सूचक द्वारा वर्ण परिवर्तन दर्शाने में देरी तथा कुछ

अनुमापन में आशेषभाजक, पिपेट द्वारा लिया गया विलयन का आयतन होता है। यदि आप अनुमापन में हर बार 20 सेमी<sup>3</sup> की पिपेट का इस्तेमाल करें तब आशेषभाजक में 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन होगा।

अन्त्य बिन्दु प्रायः सूचक के वर्ण परिवर्तन द्वारा दर्शाया जाता है। अन्त्य बिन्दु पर एक विशिष्ट अभिक्रिया पूर्ण होती है। तुल्यता बिन्दु पर अभिकारकों के तुल्यांकों की संख्या एक-दूसरे के बराबर होती है।



चित्र 1.11 : अनुमापनी आकलन के विभिन्न चरण

अन्य कारकों के कारण यह कोई आवश्यक नहीं है कि अन्त्य बिन्दु तुल्यता बिन्दु के समान ही हो। आदर्श रूप में अन्त्य बिन्दु और तुल्यता बिन्दु एक-दूसरे के लगभग बराबर होने चाहिए। दिए गए अनुमापन में सूचक का प्रयोग उसमें अभिक्रिया करने वाले विलयनों की रासायनिक अभिक्रिया की प्रकृति पर निर्भर करता है। सूचक का मूल गुण ऐसा होना चाहिए कि इसके अन्त्य बिन्दु से पहले और बाद में विशिष्ट भिन्न वर्ण हो क्योंकि हम अन्त्य बिन्दु देख कर ही इसे ज्ञात करते हैं। यदि कोई दृश्य सूचक (visible indicator) उपलब्ध न हो तब अनुमापन के समय सूचक इलेक्ट्रोड और निर्देश इलेक्ट्रोड (reference electrode) के बीच विभवांतर मापकर या विलयन की चालकता में परिवर्तन से तुल्यता बिन्दु प्राप्त किया जा सकता है।

### 1.5.1 सूचकों के प्रकार

सूचक के प्रयोग पर निर्भर करते हुए इसके तीन प्रकार होते हैं :

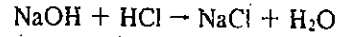
- आंतरिक सूचक (internal indicator) :** इनको उस विलयन के अंदर डालना होता है जिसमें अभिक्रिया हो रही हो। इनके उदाहरण फीनॉलफ्थेलिन, मेथिल-औरेन्ज, डाइफेनाइल ऐमीन इत्यादि हैं।
- बाह्य सूचक (external indicators) :** इनको विलयन के अंदर नहीं डाला जाता है। सूचक को बाहर एक टाइल (खांचों वाली) में रखा जाता है। जिस विलयन का अनुमापन करना हो उसकी एक बूंद शीशे की छड़ द्वारा निकालकर सूचक में डाली जाती है। वर्ण में परिवर्तन से अन्त्य बिन्दु का पता चलता है। इसका एक उदाहरण पोटैशियम फेरीसायनाइड है।
- स्वयं सूचक (self-indicators) :** कभी-कभी टाइट्रैंड या अनुमापक अन्त्य बिन्दु पर वर्ण परिवर्तन दर्शाते हैं। और इस तरह स्वयं सूचक का कार्य करते हैं। इसका उदाहरण पोटैशियम परमैंगनेट है जिसका उपयोग परमैंगनेटोमिति में किया जाता है।

### 1.5.2 अनुमापनों के प्रकार

रासायनिक अभिक्रियाओं पर निर्भर करते हुए अनुमापनों को निम्न प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

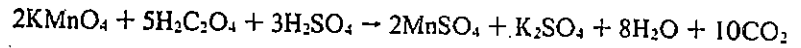
- अम्ल-क्षारक अनुमापन या उदासीनीकरण अनुमापन (neutralisation titrations) :** ऐसी अभिक्रिया जिसमें अम्ल, क्षारक से अभिक्रिया करके लवण और जल बनाता है

**उदासीनीकरण अभिक्रिया** (neutralisation reaction) कहलाती है। अनुमापन जिनमें ऐसी अभिक्रिया होती है, उदासीनीकरण अनुमापन कहलाते हैं। NaOH और HCl के बीच होने वाली अभिक्रिया एक ऐसा उदाहरण है :



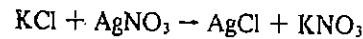
इन अनुमापनों में इस्तेमाल होने वाले सूचक अन्त्य बिन्दु के pH पर निर्भर करते हैं। अम्ल-क्षारक सूचकों के कुछ जाने-पहचाने उदाहरण फीनॉलफ्थेलिन और मेथिल औरैन्ज हैं।

- ii) **उपचयन-अपचयन या अपचयोपचय अनुमापन (redox titration)** : ऐसे अनुमापनों में उपचयन-अपचयन (oxidation-reduction) अभिक्रियाएँ होती हैं, अर्थात् जिन अनुमापनों में एक अवयव उपचयित होता है जबकि दूसरा अपचयित होता है, अपचयोपचय अनुमापन कहलाते हैं। परमैंगनेटोमिति में अम्लीय माध्यम में ऑक्सैलिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट के बीच अनुमापन एक ऐसा उदाहरण है। इसमें परमैंगनेट आयन  $\text{Mn}^{2+}$  में अपचयित होता है और ऑक्सैलिक अम्ल,  $\text{CO}_2$  तथा जल में उपचयित होता है। इस अनुमापन में पोटैशियम परमैंगनेट एक स्वयं सूचक की तरह कार्य करता है। इस अनुमापन को निम्न अभिक्रिया द्वारा दर्शाया जा सकता है :



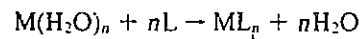
इस पाठ्यक्रम में चर्चित क्रोमेटोमिति और आयोडोमिति भी अपचयोपचय अनुमापनों के अंतर्गत आते हैं।

- iii) **अवक्षेपण अनुमापन (precipitation titration)** : कुछ अभिक्रियाओं में दो अवयव अभिक्रिया करके एक अवक्षेप बनाते हैं। ऐसी अभिक्रियाएँ अवक्षेप अभिक्रियाएँ कहलाती हैं और ऐसे अनुमापन अवक्षेप अनुमापन कहलाते हैं। पोटैशियम क्लोराइड तथा सिल्वर नाइट्रेट के बीच अनुमापन इसका एक उदाहरण है। इस समीकरण को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं :



अनुमापन जिनमें  $\text{AgNO}_3$  का उपयोग होता है, रजतमितीय (argentometric) अनुमापन कहलाते हैं।

- iv) **संकुलमितीय अनुमापन (complexometric titrations)** : संकुलन अभिक्रिया में केन्द्रीय धातु M, से उपसहसंयोजित (co-ordinated) एक या अधिक विलायक अणुओं का दूसरे समूहों द्वारा प्रतिस्थापन होता है। समूह जो केन्द्रीय आयन से जुड़ते हैं, संलग्नी (ligands, L) कहलाते हैं।



अनुमापन जिनमें ऐसी अभिक्रियाएँ होती हैं, संकुलमितीय अनुमापन कहलाते हैं।

उदाहरणार्थ, आप अपने प्रयोगों में ऐथिलीनडाइएमीन-ऐसीटिक अम्ल (EDTA) को एक संकुलनकर्मक के रूप में इस्तेमाल करेंगे। इसमें एरिओक्रोम ब्लैक टी (eriochrome black T) सूचक का प्रयोग होता है।

## 1.6 अनुमापनी प्रयोग का एक नमूना : दिए गए सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की सान्द्रता का निर्धारण

अनुमापन, अनुमापनों के प्रकारों और सूचकों के विषय में सामान्य जानकारी के बाद अब आप सीखना चाहेंगे कि आप कोई प्रयोग कैसे करें, प्रेक्षण कैसे लिखें, प्रेक्षण अभिलेखन और परिणाम का परिकलन कैसे करें। यह भी महत्वपूर्ण है कि आप परिणाम का आलोचनात्मक परीक्षण करें। इसकी तुलना अपेक्षित परिणाम से करें तथा त्रुटि के स्रोत जानने की कोशिश करें ताकि इनमें सुधार किया जा सके। हम आगे दिए गए एक उदाहरण द्वारा यह सब समझाएँगे। वैसे आप दी गई कार्य-विधि के अनुसार भिन्न-भिन्न प्रयोग करेंगे। यहां हम एक प्रबल अम्ल, HCl और एक प्रबल क्षारक NaOH के बीच अनुमापन को समझाएँगे जिसमें मेथिल औरैन्ज सूचक का इस्तेमाल होता है।

### उद्देश्य

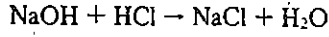
इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- प्रयोग के नियम की व्याख्या कर सकेंगे,

- दिए गए NaOH विलयन की मोल डेमी<sup>-3</sup> में सही-सही सांद्रता ज्ञात कर सकेंगे, और
- इस विलयन की ग्राम डेमी<sup>-3</sup> में सांद्रता ज्ञात कर सकेंगे।

### 1.6.1 नियम

इस प्रयोग में आपको NaOH के विलयन की सांद्रता ज्ञात करनी है। इसके लिए पहले आपको अभिक्रिया की रासायनिक समीकरण लिखनी होगी :



समीकरण के अनुसार अन्त्य बिन्दु पर NaOH का एक मोल पूर्ण रूप से HCl के एक मोल से अभिक्रिया करता है।

$$\frac{\text{HCl के मोल की संख्या}}{\text{NaOH के मोल की संख्या}} = \frac{1}{1} = 1 \quad \dots (1.3)$$

यहाँ ध्यान दीजिए कि समीकरण 1.3 दो अभिकर्मकों के मोल की संख्या के अनुपात का उनके रससमीकरणमितीय मात्राओं के अनुपात से संबंध दर्शाती है।

यदि HCl की मोलरता  $M_1$  मोल डेमी<sup>-3</sup> तथा आयतन  $V_1$  सेमी<sup>3</sup> हो तब,

$$\text{HCl का आयतन} = V_1 \text{ सेमी}^3 = \frac{V_1}{1000} \text{ डेमी}^3$$

$$\text{HCl के मोल की संख्या} = \frac{M_1 V_1}{1000} \text{ मोल} \quad \dots (1.4)$$

माना कि NaOH के विलयन की मोलरता  $M_2$  मोल डेमी<sup>-3</sup> तथा आयतन  $V_2$  सेमी<sup>3</sup> है, तब

$$\text{NaOH के मोल की संख्या} = \frac{M_2 V_2}{1000} \text{ मोल} \quad \dots (1.5)$$

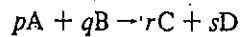
समीकरण 1.4 तथा 1.5 को समीकरण 1.3 में प्रतिस्थापित करते हुए

$$\frac{\frac{M_1 V_1}{1000}}{\frac{M_2 V_2}{1000}} = 1 = \frac{M_1 V_1}{M_2 V_2} = 1 \quad \dots (1.6)$$

$$\text{या } M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad \dots (1.7)$$

समीकरण 1.7 अनुमापनी परिकलन में उपयोग में आने वाली आधारभूत समीकरण है।

सामान्यतः दो पदार्थों A तथा B के बीच अनुपात को निम्न रससमीकरणमितीय समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है जो C तथा D उत्पाद देते हैं :



जिसमें  $p$ ,  $q$ ,  $r$  तथा  $s$  उन पदार्थों के मोल की संख्या हैं जो अभिक्रिया में हिस्सा ले रहे हों। सामान्य रूप से समीकरण 1.3 को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\frac{M_A V_A / 1000}{M_B V_B / 1000} = \frac{p}{q}$$

$$\boxed{\frac{M_A V_A}{M_B V_B} = \frac{p}{q}} \quad \dots (1.8)$$

### 1.6.2 आवश्यकताएँ

उपकरण

ब्यूरेट (50 सेमी<sup>3</sup>) = 1

पिपेट (20 सेमी<sup>3</sup>) = 1

शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) = 1

दिए गए विलयन

सोडियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन ( $\approx 0.1 M$ )

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का विलयन (0.1 M)

मेथिल ऑरेन्ज सूचक का विलयन

### 1.6.3 कार्य-विधि

अनुमापन के लिए 20 सेमी<sup>3</sup> NaOH विलयन को पिपेट द्वारा एक साफ शंक्वाकार फ्लास्क में लिया जाता है। मेथिल औरेन्ज सूचक की दो बूंद इस विलयन में डालकर इसे अच्छी तरह से हिलाया जाता है। इससे नारंगी वर्ण का विलयन प्राप्त होता है।

ब्यूरेट में HCl का विलयन भरा जाता है और ब्यूरेट में विलयन को एक सुविधाजनक संख्या के चिन्ह तक लाया जाता है। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, विलयन का स्तर अपनी आंखों के स्तर पर ही रखाए (चित्र 1.4)। लंबन कार्ड (उपभाग 1.2.2) लगाना न भूलें। सारणी-I में प्रारंभिक ब्यूरेट पाठ्यांक लिखने के बाद आपको ब्यूरेट से HCl धीरे-धीरे फ्लास्क में डालना होगा। HCl तब तक लगातार डालने की आवश्यकता होगी जब तक विलयन का नारंगी वर्ण लाल वर्ण में परिवर्तित न हो जाए। यह अनुमापन का अन्त्य बिन्दु दर्शाता है। यहाँ पर HCl डालना बंद करके सारणी-I में ब्यूरेट पाठ्यांक लिखना होगा। प्रारंभिक और अंतिम पाठ्यांक का अंतर अनुमाप का लगभग मान बताता है। ब्यूरेट में दुबारा HCl भरकर विलयन का स्तर पहले पाठ्यांक वाले चिन्ह के आसपास निर्धारित कर लिया जाता है। एक साफ शंक्वाकार फ्लास्क लेते हैं और उसमें NaOH का नया आशेषभाजक डालते हैं। इसमें फिर सूचक की 1-2 बूंदें डाली जाती हैं। इस बार अनुमापन में आप ब्यूरेट से सीधे उतना विलयन डाल सकते हैं जितना पहले पाठ्यांक से केवल एक सेमी<sup>3</sup> कम हो। उसके बाद विलयन को लगातार न डालकर एक-एक बूंद डाला जाता है तथा फ्लास्क को लगातार हिलाते रहते हैं। इस प्रक्रिया को तब तक जारी रखना होता है जब तक सिर्फ एक बूंद और डालने पर नारंगी वर्ण लाल वर्ण में परिवर्तित नहीं हो जाता है। इस पाठ्यांक को भी लिख लिया जाता है।

क्रमागत फलांक जो बार-बार प्राप्त होते हैं, सुसंगत फलांक कहलाते हैं।

ऊपर दी गई प्रक्रिया को तब तक किया जाता है, जब तक 2-3 सुसंगत फलांक (concordant readings) नहीं प्राप्त हो जाते हैं।

### 1.6.4 प्रेक्षण

इस पाठ्यक्रम में प्रेक्षण लिखने का तरीका उदाहरण के तौर पर इस प्रयोग के लिए दिया गया है। आपको इस पाठ्यक्रम के सभी अनुमापनी प्रयोगों के प्रेक्षणों को इसी तरीके से लिखना होगा।

पिपेट द्वारा लिया गया NaOH विलयन का आयतन =  $V_2 = 20.0$  सेमी<sup>3</sup>

HCl विलयन का प्रयुक्त आयतन (अनुमाप) =  $V_1 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>

NaOH विलयन की मोलरता =  $M_2 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>3</sup>

HCl विलयन की मोलरता =  $M_1 = 0.1M$

सूचक = मेथिल औरेन्ज

प्रेक्षण सारणी-I

HCl और NaOH के बीच अनुमापन

क्र.सं.	NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		HCl का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक पाठ्यांक	अंतिम पाठ्यांक	
1	20	10.0	29.7	19.7
2	20	11.0	30.2	19.2
3	20	10.00	29.2	19.2

इस प्रकार HCl विलयन का प्रयुक्त आयतन = अनुमाप मान = 19.2 सेमी<sup>3</sup>

### 1.6.5 परिकलन

आपको नीचे दिए गए तरीके से परिकलन करना होगा, पहले NaOH विलयन की मोलरता उसके बाद विलयन के 1 डेमी<sup>3</sup> में NaOH के द्रव्यमान का परिकलन किया जाएगा।

NaOH विलयन का आयतन =  $V_2 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

NaOH विलयन की मोलरता =  $M_2 = ?$

HCl विलयन का इस्तेमाल किया गया आयतन =  $V_1 = 19.2$  सेमी<sup>3</sup>

HCl विलयन की मोलरता =  $M_1 = 0.1 M$

समीकरण 1.8 के अनुसार

$$\frac{M_1 V_1}{M_2 V_2} = \frac{p}{q}$$

$M_1, V_1, V_2, p$  तथा  $q$  का मान रखते हुए,

$$\frac{0.1 \times 19.2}{M_2 \times 20} = \frac{1}{1}$$

$$M_2 = \frac{0.1 \times 19.2}{20} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

$$= 0.096 M \text{ या } 0.096 \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

$$\begin{aligned} \text{NaOH की ग्रा डेमी}^{-3} \text{ में सांद्रता} &= M_2 \times \text{मोलर द्रव्यमान} \\ &= 0.096 \times 40 \\ &= 3.84 \text{ ग्रा डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

इसको दूसरी तरह से भी अभिव्यक्त किया जा सकता है :

$$\begin{aligned} &1 \text{ डेमी}^3 (1000 \text{ सेमी}^3) \text{ विलयन में NaOH का द्रव्यमान (समीकरण 1.2 के अनुसार)} \\ &= \frac{\text{मोलरता} \times \text{मोलर द्रव्यमान} \times \text{विलयन का आयतन (सेमी}^3)}{1000} \text{ ग्रा} \\ &= \frac{0.096 \times 40 \times 1000}{1000} \text{ ग्रा} \\ &= 3.84 \text{ ग्रा} \end{aligned}$$

### 1.6.6 परिणाम

दिए गए प्रयोग से प्राप्त,

- NaOH विलयन की मोलरता = 0.096 मोल डेमी<sup>-3</sup>
- 1 डेमी<sup>3</sup> विलयन में विलेय का द्रव्यमान = 3.84 ग्रा

## 1.7 तुल्यता बिन्दु का यंत्रीय निर्धारण

पिछले भाग में दिए गए HCl और NaOH के अनुमापन में तुल्यता बिन्दु का निर्धारण सूचक के वर्ण परिवर्तन द्वारा किया गया था। यदि हम सूचक का उपयोग नहीं करना चाहते या कई बार अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचक उपलब्ध न हो या फिर विलयन की सांद्रता सूचक के वर्ण परिवर्तन के लिए आवश्यक सांद्रता से कम हो, ऐसी स्थिति में हमें क्या करना चाहिए?

ऐसे में यंत्रीय विधियों का प्रयोग किया जाता है जिनमें तुल्यता बिन्दु ज्ञात करने के लिए विलयन के किसी भौतिक गुण को मापते हैं। आप इसके लिए तीन यंत्रों का उपयोग करेंगे। ये चालकतामापी (conductometer) विभवमापी (potentiometer) तथा वर्णमापी (colorimeter) हैं जो क्रमशः विलयन को चालकता, विभव तथा वर्ण तीव्रता मापते हैं। यंत्रीय विधियाँ शीघ्र होने वाली तथा ज्यादा यथार्थ होती हैं। अनुमापनी और यंत्रीय विधियों से प्राप्त परिणामों की तुलना करना काफी महत्वपूर्ण होगा।

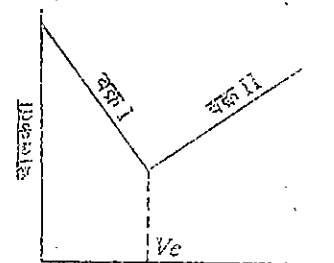
### 1. चालकतामितीय अनुमापन

चालकतामितीय अनुमापनों में, चालकतामापी का उपयोग करके उस विलयन की चालकता मापी जाती है जिसका अनुमापन करना है अर्थात् टाइट्रैंड की। उसके बाद अनुमापक के प्रयुक्त आयतन तथा चालकता के बीच एक ग्राफ खींचा जाता है (चित्र 1.12)। आप चालकतामापी का इस्तेमाल इकाई 2 में सीखेंगे।

चालकता तथा अनुमापक के आयतन के बीच खींचे वक्र का ढाल परिवर्तन तुल्यता बिन्दु को दर्शाता है। टाइट्रैंड के चालकता वक्र में वक्र I और वक्र II एक-दूसरे को जिस बिन्दु पर काटते हैं, वह तुल्यता बिन्दु होता है। वक्र I में HCl अधिकता में तथा वक्र II में NaOH अधिकता में होता है।

### 2. विभवमितीय अनुमापन

विभवमितीय अनुमापनों में उपयुक्त इलेक्ट्रोड का प्रयोग करके उस विलयन को अर्ध-सेल में विघुत्-अपघट्य (electrolyte) के रूप में इस्तेमाल किया जाता है, जिसकी सांद्रता का निर्धारण करना होता है। अर्ध-सेल के विभव को निर्देश इलेक्ट्रोड (reference electrode) के सापेक्ष

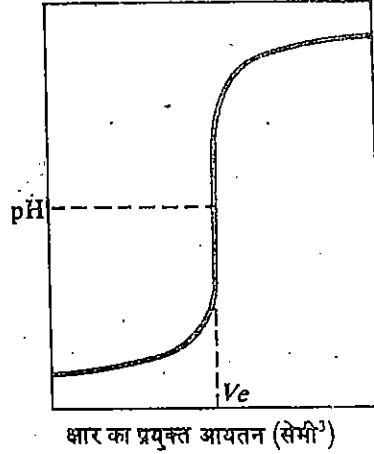


आयतन का प्रयुक्त आयतन (सेमी<sup>3</sup>)

चित्र 1.12 : चालकता वक्र :  
NaOH और HCl के बीच  
अनुमापन

अनुमापक के आयतन के फलन के रूप में माना जाता है। विभव और आयतन के बीच खींचे गए वक्र का ढाल परिवर्तन अन्त्य बिन्दु दर्शाता है। (चित्र 1.13)।

विभवमिति का एक विशेष उदाहरण pH मिति कहलाता है जिसमें हाइड्रोजन आयन की सांद्रता अर्थात्, pH मापी जाती है। pH तथा अनुमापक के आयतन के बीच खींचे गए ग्राफ से हमें चित्र 1.13 में दिखाए गए वक्र के समान वक्र प्राप्त होता है। वह क्षेत्र जहां pH में काफी तीव्र परिवर्तन होता है (चित्र में  $pH = 7$ ), अन्त्य बिन्दु दर्शाता है।



चित्र 1.13 : HCl तथा NaOH के बीच pH मितिय अनुमापन

### 3. वर्णमिति

अनुमापनी कार्यविधियों के अंतर्गत बताई गई दो यंत्रिय विधियों के अलावा आप एक और यंत्रिय विधि का उपयोग करेंगे, अर्थात्, वर्णमिति। यह विधि दिए गए विलयन द्वारा उपयुक्त तरंग-दैर्घ्य (wavelength) के प्रकाश के अवशोषण के मापन पर आधारित है। अवशोषित प्रकाश की मात्रा अवशोषक-स्पीशीज़ की सांद्रता के समानुपाती होती है। इस गुण का उपयोग अवशोषक विलयन की सांद्रता ज्ञात करने में किया जाता है।

### यंत्रों का उपयोग

यंत्रों के लिए निर्देश पुस्तिका (instruction manual) आपको दी जाएगी। इन यंत्रिय विधियों के विस्तृत सिद्धांत, संबंधित प्रयोगों के साथ दिए जाएंगे।

## 1.8 सामान्य प्रयोगशाला अभिकर्मक

अपने प्रयोगों में आप कई अभिकर्मकों और रासायनिक द्रव्यों का उपयोग करेंगे। इन अभिकर्मकों को प्राप्त करने हेतु आपकी सहायता के लिए प्रयोगशाला कर्मचारी होंगे। इनमें से ज्यादातर रासायनिक द्रव्य सही तरह से लेबल करके अभिकर्मक शैल्फ में रखे गए होते हैं। इन शैल्फों में अधिकतर द्रव अभिकर्मक रखे जाते हैं, जैसे, हाइड्रोक्लोरिक, सल्फ्यूरिक तथा नाइट्रिक अम्ल। इनके अलावा, कुछ और विलयन जैसे, सिल्वर नाइट्रेट, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, बेरियम क्लोराइड, इत्यादि विलयन भी वहां रखे होते हैं। इन सबका तथा विशेष रूप से अम्लों का इस्तेमाल आपको बहुत ध्यानपूर्वक करना चाहिए। किसी भी रासायनिक द्रव्य का गलत इस्तेमाल आपको नुकसान पहुंचा सकता है। प्रयोग शुरू करने से पहले आपका इस इकाई के अगले भाग का ध्यानपूर्वक अध्ययन अति आवश्यक है, जो आपको प्रयोगशाला के कुछ सुरक्षा उपायों के बारे में जानकारी देता है।

ठोस अभिकर्मकों को आम तौर पर एक सार्वजनिक मेज़ पर रखा जाता है। आपको एक स्पैचुला का उपयोग करना चाहिए तथा बोतल या डिब्बे से यौगिक को केवल आवश्यक मात्रा में ही निकालना चाहिए। किसी भी द्रव्य को व्यर्थ न करें। द्रव अभिकर्मकों को ड्रापर की सहायता से निकालें।

विभिन्न प्रयोगों के लिए आवश्यक कुछ विशेष रासायनिक द्रव्य और विलयन आपको आपके परामर्शदाता द्वारा प्रयोग शुरू करने के समय उपलब्ध करवाए जाएंगे।



## 1.9 प्रयोगशाला में सुरक्षा उपाय

रसायन प्रयोगशाला का एक महत्वपूर्ण पहलू आपकी अपनी और अपने साथ कार्य करने वाले साथियों की सुरक्षा है। प्रयोगशाला में रासायनिक द्रव्यों का इस्तेमाल में लापरवाही तथा अपर्याप्त ज्ञान के कारण दुर्घटनाएँ होती हैं। यद्यपि दुर्घटनाओं को पूरी तरह से रोका नहीं जा सकता। फिर भी कुछ सामान्य सुरक्षा उपायों की जानकारी से इन दुर्घटनाओं को कम अवश्य किया जा सकता है। प्रयोगशाला में करने योग्य तथा न करने योग्य कुछ बातें नीचे दी गई हैं, जो आपके लिए दुर्घटनाओं से बचने में सहायक सिद्ध होंगी।

### ध्यान रखने योग्य बातें

- प्रयोगशाला में कार्य करते समय लैब कोट या ऐप्रन पहनें।
- परखनली को बर्नर पर गर्म करते समय इसका मुँह अपने और दूसरों से दूर रखें।
- बर्नर को जलाने के लिए दियासलाई का प्रयोग करें, कागज़ का नहीं।
- आपको मालूम होना चाहिए कि प्रयोगशाला में अग्निशामक (fire extinguishers) कहाँ रखे हैं और उनका इस्तेमाल कैसे किया जाता है।
- हानिकारक प्रयोग करते समय अपनी आँखों को बचाने के लिए हमेशा सुरक्षा चश्मा पहनें उदाहरणार्थ, ज्वलनशील (inflammable) द्रव का आसवन (distillation) या सोडियम की ज्वलन (ignition) जाँच करते हुए।
- प्रयोगशाला से जाने से पहले और प्रयोग पूरा करने के बाद अपने हाथ साबुन से धोएँ।
- ऐसी अभिक्रियाओं को धूम कक्ष (fuming cupboard) में करें जिनमें से तीखी (pungent) और अविषैद्यकारी (noxious) धूम निकलती है।
- प्रयोगशाला छोड़ने से पहले यह ध्यान से देख लें कि गैस तथा पानी बंद है।

### न करने योग्य बातें

- प्रयोगशाला में कार्य करते समय दौड़ने, पालतों से रक्षाहीन बचने से बचें।
- किसी भी रासायनिक द्रव्य और यहाँ तक कि नज्दिक की आँसु से भी संपर्क हो सकता है।
- संक्षारक (corrosive) द्रव्यों को बिनाट द्वारा भंडारित न खींचें।
- अभिकर्मकों को इस्तेमाल करने के बाद वापस प्रारंभ या टिकिया मत डालें। इनकी दूसरी कंचि नहीं डालें, जो खतरनाक से संक्षारक द्रव्यों के लिए रखी गई है।
- हाथों को नहीं या थर्मामीटर का जवाब देना।
- किसी भी ऐसे रासायनिक द्रव्य के वाष्प को नर्मल जो दम घोंसले का मौस रोक दे, परखनली का टडा करके तथा धूम से निष्काष को सँभकर द्रव्य का गला न जाए।
- प्रयोगशाला में बिजली के तारों को न छूएँ, प्लग पेट्रोल, ईंधन, गैल्लियम, न. इ. गैल्लियम।
- उबलते हुए द्रव्य में भाँवा (pumice stones) न डालें, इन्हें द्रव को गर्म करने से पहले डालें।
- जो प्रयोग करने के लिए न कहे गए हों, उन्हें कभी न करें और कभी भी प्रयोगशाला में अकेले कार्य न करें।
- गीले हाथों से बिजली के खटकों (switches) को न छुएँ।

फिर भी, यदि आप एक सजग कार्यकर्ता हैं तथा सुरक्षा के सामान्य नियमों का पालन करते हैं, तब भी आपके साथ दुर्घटना हो सकती है और तभी यह दुर्घटना कहलाती है। ऐसे अवसरों के लिए आपको पूरी तरह से तैयार रहना चाहिए और आपको यह मालूम होना चाहिए कि ऐसे समय में क्या करना चाहिए। हर एक प्रयोगशाला में एक प्राथमिक-चिकित्सा डिब्बा होना चाहिए जिसमें कुछ सामान्य चीजें जैसे डेटॉल, बर्नॉल, बैंड-ऐड, पट्टी, रूई इत्यादि रखी गई हों। चोट लगना, कटना, जलना, छाला पड़ना, आग लगना, विषैले पदार्थ का निगलना तथा विस्फोट, ऐसी सामान्य दुर्घटनाएँ हैं, जो प्रयोगशाला में हो सकती हैं। आइए इनके बारे में एक-एक करके यह जानें कि यदि दुर्घटना हो जाए तो उसके लिए विद्यार्थी को क्या प्राथमिक चिकित्सा दी जाए।

i) **कटना (Cuts)** : टटे काँच के उपकरणों से कटना रासायनिक प्रयोगशाला में होने वाली सबसे सामान्य दुर्घटनाओं में से एक है। यदि कहीं कट जाए तो चोट को तुरंत ठंडे पानी से धो लें और यदि खून बहुत तेजी से निकल रहा हो तो खून बहने वाली जगह को हाथ से दबा दें, जिससे कि खून बहना बंद हो जाए। फिर चोट पर कोई पूतिरोधी (antiseptic) क्रीम लगाकर मरहम-पट्टी कर लेनी चाहिए।

ii) **जलना (Burns)** : सामान्यतः छाले गर्म उपकरणों को छूने से होते हैं तथा इनको भी उसी तरह ठंडे पानी से धोना चाहिए जैसा कटने पर किया जाता है। जले हुए स्थान पर फिर बर्नॉल लगा देना चाहिए।

जलने के कारण छाले प्रायः रासायनिक द्रव्यों से भी हो सकते हैं। सारणी 1.1 में कुछ हानिकारक रासायनिक द्रव्य और उनके प्रभाव दिए गए हैं।

सारणी 1.1: हानिकारक रासायनिक द्रव्यों की सूची तथा उनके प्रभाव

हानिकारक रासायनिक द्रव्य	प्रभाव
Ag, As, Ba, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Tl, V, $C_2O_4^{2-}$ , F <sup>-</sup> , $MnO_4^-$ के लवण	इनमें से ज्यादातर रसायन काफी हानिकारक हैं, लेकिन सिर्फ यदि निगल लिए जाएं। $AgNO_3$ से क्षारक छाले पड़ते हैं।
$H_2S$	लगभग HCN के बराबर विषैली होती है तथा सूँघने की शक्ति कमजोर करती है।
$SO_2$ , $NO_2$ , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , $HNO_3$ , $H_2SO_4$ , HF	सभी हानिकारक तथा अरुचिकर रसायन हैं। सांद्रित होने पर सभी बुकसान पहुँचाते हैं, खास तौर से HF हानिकारक होता है।
$HClO_3$ , $HClO_4$ तथा उनके लवण	अत्यधिक ऑक्सीकारक होते हैं।
क्लोरीनेटेड ऐल्केन, उदाहरणार्थ, $CHCl_3$ , $CCl_4$	अधिकतर निद्रा लाने वाले होते हैं तथा दिमागी परेशानी पहुँचाते हैं।
बेन्जीन	विषैले भाप से चक्कर आते हैं।
बेन्जॉयल क्लोराइड	उत्तेजक होता है।
ईथर, एथनॉल	अत्यधिक ज्वलनशील।
नाइट्रोबेन्जीन	विषैले भापयुक्त।
फीनॉल	त्वचा को जला देता है।

iii) आग (Fire): यदि ज्वलनशील द्रव के कारण बीकर में आग लग जाए तब उसके ऊपर वाच-गिलास रखकर आग बुझाई जा सकती है।

यदि कपड़ों में आग लग जाए तब फर्श पर लेट जाना चाहिए तथा शरीर के चारों ओर आग कम करने के लिए कम्बल या कोई मोटा कपड़ा लपेट देना चाहिए।

iv) विषैले पदार्थ का सेवन (Poisoning): यदि कोई विषैला रासायनिक द्रव्य निगल ले और होश में हो तब उसे खूब पानी पिलाना चाहिए।

संक्षारक विष के लिए, जल्दी से जल्दी कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन (चूने का पानी) पिलाना चाहिए। सिर्फ असंक्षारक विष के लिए प्रतिविष (antidote) देना चाहिए।

v) विस्फोट (Explosion): कभी-कभी गलत तरीके से किए गए प्रयोग के कारण विस्फोट हो सकता है।

"अत्यधिक ऑक्सीकारक या विस्फोटक रासायनिक द्रव्यों का प्रयोग आपको कड़े निरीक्षण में ही करना चाहिए।"

सारणी 1.2 में प्रयोगशाला में इस्तेमाल होने वाले कुछ सामान्य रासायनिक द्रव्यों के उपचार दिए गए हैं।

सारणी 1.2: कुछ रासायनिक द्रव्यों के लिए उपचार

रासायनिक द्रव्य	निष्प्रभावक
अम्ल जैसे, $HNO_3$ , $H_2SO_4$ , HCl	$NaHCO_3$ या 2M अमोनियम कार्बोनेट (कपड़ों पर कोई दाग नहीं छोड़ता), फिर वैसलीन या कोई नरम करने वाली क्रीम लगानी चाहिए।
क्षार जैसे, NaOH, KOH, इत्यादि	1 M ऐसीटिक अम्ल। फिर वैसलीन या कोई नरम करने वाली क्रीम लगानी चाहिए।
ब्रोमीन	2 M अमोनिया, प्रभावित हिस्से को तब तक $NaHSO_3$ में डुबोकर रखें जब तक ब्रोमीन न निकल जाए। फिर वैसलीन लगानी चाहिए।
फीनॉल	एथनॉल तथा फिर अस्पताली चिकित्सा।
सोडियम	रुई को एथनॉल में डुबोकर।

## 1.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

- 1) पिपेट इस प्रकार अंशशोधित होती है कि उसमें निचले सिरे पर अटका द्रव्य भी सम्मिलित होता है। इसके आलावा, फूँक मारकर निकालने से पिपेट गंदी हो जाती है तथा श्वास में उपस्थित  $\text{CO}_2$  पिपेट में लिए गए विलयन से अभिक्रिया कर सकती है।
- 2)  $(1 + 5 + 2)$  ग्रा +  $(200 + 100 + 50) \times 0.001$  ग्रा +  $8 \times 0.001$  ग्रा +  $2 \times 0.0002$  ग्रा  
 $= 8$  ग्रा +  $0.350$  ग्रा +  $0.003$  ग्रा +  $0.0004$  ग्रा  
 $= 8.3584$  ग्रा
- 3) समीकरण 1.1 के अनुसार,  

$$M = \frac{1000 m}{M_m \times V} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$
इसमें  $M_m = 40$  ग्रा मोल<sup>-1</sup>  
 $m = 4.000$  ग्रा  
 $V = 500$  सेमी<sup>3</sup>  
इसलिए,  

$$M = \frac{1000 \times 4.000}{40 \times 500} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$
 $= 0.200$  मोल डेमी<sup>-3</sup>  
इस प्रकार, मोलर सान्द्रता =  $0.200 M$
- 4) फिर समीकरण 1.1 को लें,  

$$M = \frac{1000 m}{M_m V} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$
इसमें,  
 $M_m = 169.87$  ग्रा मोल<sup>-1</sup>  
 $V = 1$  डेमी<sup>3</sup> =  $1000$  सेमी<sup>3</sup>  
 $M = 0.1 M$   
ऊपर दिए गए समीकरण में इनका मान रखते हुए,  

$$m = \frac{0.1 \times 169.87 \times 1000}{1000}$$
 $= 16.987$  ग्रा  
इस प्रकार  $0.1 M$  सान्द्रता के विलयन के लिए आवश्यक  $\text{AgNO}_3$  का द्रव्यमान =  $16.987$  ग्रा
- 5) क) i)  $\text{NaOH}$  आर्द्रताग्राही होता है।  
ii) यह शुद्ध रूप में उपलब्ध नहीं होता है, क्योंकि यह वायु में उपस्थित  $\text{CO}_2$  के साथ अभिक्रिया करता है तथा इसका कुछ भाग सोडियम कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है।  
ख) बेन्जोइक अम्ल अधिकतर परिस्थितियों में खरा उतरता है, मगर जल में इसकी विलेयता कम है; यद्यपि कार्बोनिक विलायकों जैसे एथेनोइक अम्ल (ऐसीटिक अम्ल) या एथानॉल में यह घुलनशील है।
- 6) (i) ✓  
(ii) ✗  
(iii) ✗  
(iv) ✓

## इकाई 2 अम्ल-क्षारक अनुमापन-I

### इकाई की रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 2.2 अम्लों तथा क्षारकों के सिद्धांत  
अम्लों तथा क्षारकों की परिभाषा  
जल का आयनन तथा pH संकल्पना  
दुर्बल अम्लों व दुर्बल क्षारकों का वियोजन
- 2.3 अम्ल-क्षारक अनुमापनों के सिद्धांत  
अम्ल-क्षारक सूचक  
अम्ल-क्षारक अनुमापन वक्र
- 2.4 प्रयोग 1 : सिरके में ऐसीटिक अम्ल का अम्ल-क्षारक सूचक विधि द्वारा आकलन  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम
- 2.5 प्रयोग 2 : सिरके में ऐसीटिक अम्ल का विभवमिति द्वारा आकलन  
नियम  
pH मापी  
pH मापन के लिए pH मापी का अंशशोधन  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम
- 2.6 प्रयोग 3 : सिरके में ऐसीटिक अम्ल का चालकतामिति द्वारा आकलन  
नियम  
चालकतामापी  
चालकतामापी का अंशशोधन  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम
- 2.7 बोध प्रश्नों के उत्तर

### 2.1 प्रस्तावना

इकाई 1 में हमने विभिन्न प्रकार के मात्रात्मक विश्लेषणों की चर्चा की थी तथा अम्ल-क्षारक अनुमापन को परिभाषित भी किया था। इस तथा अगली इकाई में हम अम्ल-क्षारक अनुमापन की विस्तृत व्याख्या करेंगे।

वैश्लेषिक प्रतिदर्शों में अम्लीय या क्षारकीय पदार्थों के निर्धारण के लिए अम्ल-क्षारक अनुमापन एक द्रुत तथा यथार्थ विधि है। अम्लों के अनुमापन के लिए एक प्रबल क्षारकीय अनुमापक जैसे, सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मानक विलयन का प्रयोग किया जाता है। क्षारकों का अनुमापन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल या किसी और प्रबल अम्लीय अनुमापक के मानक विलयन के साथ किया जाता है। सामान्य तौर पर, अम्ल-क्षारक अनुमापन में अंत्य बिंदु का पता सूचक के वर्ण परिवर्तन को देखकर लगाया जाता है। फिर भी और अधिक यथार्थ परिणामों के लिए विद्युत्-रासायनिक विधियाँ, जैसे, pH मिति और चालकतामिति, तुल्यता बिन्दु को ज्ञात करने के लिए उपयोग में लाई जाती हैं।

इस इकाई में हम पहले अम्ल व क्षारकों के मूल सिद्धांत और अम्ल-क्षारक अनुमापनों के नियम की चर्चा करेंगे। उसके बाद आपको उन प्रयोगों से परिचित करवाया जाएगा जिनमें आप ऐसीटिक अम्ल का सिरके के विलयन में अम्ल क्षारक सूचक विधि, pH मिति व विभवमिति द्वारा आकलन करेंगे।

## उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन तथा प्रयोगों को करने के बाद आप :

- अम्लों व क्षारकों को परिभाषित कर सकेंगे,
- $K_w$  को परिभाषित कर सकेंगे तथा एक जलीय विलयन में pH के परिकलन के लिए समीकरण को व्युत्पन्न कर सकेंगे,
- अम्ल व क्षारक के वियोजन स्थिरांक ( $K_a$  तथा  $K_b$ ) के परिकलन में उपयोगी समीकरण व्युत्पन्न कर सकेंगे,
- अम्ल-क्षारक अनुमापनों के लिए सही प्राथमिक मानकों का चयन व उपयोग कर सकेंगे,
- अम्ल-क्षारक अनुमापनों के लिए अम्ल-क्षारक सूचकों का चयन व उपयोग कर सकेंगे,
- अम्ल-क्षारक सूचक का उपयोग करके सिरके के विलयन में ऐसीटिक अम्ल का आकलन कर सकेंगे,
- विभवमिति को परिभाषित कर सकेंगे तथा pH मापी के आवश्यक लक्षणों व प्रचालन का वर्णन कर सकेंगे,
- pH मापी का प्रयोग करके सिरके के विलयन में ऐसीटिक अम्ल का आकलन कर सकेंगे,
- चालकतामापी को परिभाषित कर सकेंगे तथा चालकतामापी के आवश्यक लक्षणों व प्रचालन का वर्णन कर सकेंगे, तथा
- चालकतामापी का उपयोग करके सिरके के विलयन में ऐसीटिक अम्ल का आकलन कर सकेंगे।

## 2.2 अम्लों व क्षारकों का सिद्धांत

आपने अपनी पूर्व कक्षाओं में अम्लों व क्षारकों का अध्ययन किया होगा। आपके पुनः स्मरण के लिए हम यहाँ अम्लों व क्षारकों का सिद्धांत संक्षेप में दे रहे हैं। यह अम्ल-क्षारक अनुमापनों के मूल सिद्धांत को समझने में आपकी सहायता करेगा।

### 2.2.1 अम्लों व क्षारकों की परिभाषा

अम्लों व क्षारकों की तीन सामान्य परिभाषाएँ हैं।

पहली परिभाषा आरेनियस (1884) द्वारा दी गई है। आरेनियस ने अम्ल को ऐसे यौगिक के रूप में परिभाषित किया है, जो जल में प्रोटॉन,  $H^+$ , मुक्त करता है तथा क्षारक को ऐसे यौगिक के रूप में जो जल में  $OH^-$  आयन देता है। इस परिभाषा के कई सीमाबंधन हैं। उदाहरणार्थ, यह परिभाषा केवल जलीय विलयनों पर लागू होती है।

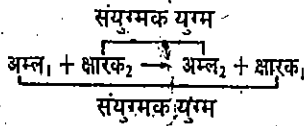
ब्रन्स्टेद तथा लोरी (1923) द्वारा प्रतिपादित दूसरी परिभाषा के अनुसार अम्ल एक प्रोटॉन दाता (donor) होता है तथा क्षारक एक प्रोटॉन ग्राही (acceptor) होता है। यह परिभाषा पहली परिभाषा से उत्कृष्ट है क्योंकि इसके अनुसार अम्ल-क्षारक अभिक्रिया केवल  $H^+$  व  $OH^-$  आयनों के संयोग तक ही सीमित नहीं है। इसके अलावा यह जलीय व निर्जलीय दोनों विलयनों के लिए लागू होती है।

तीसरी परिभाषा लूइस द्वारा 1938 में प्रतिपादित की गई थी। लूइस के अनुसार अम्ल एक ऐसा पदार्थ है जो इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर सकता है तथा क्षारक वह पदार्थ है जो एक इलेक्ट्रॉन युग्म दे सकता है। इस परिभाषा का महत्व यह है कि अम्ल-क्षारक संकल्पना का प्रसार उन कार्बनिक व अकार्बनिक अभिक्रियाओं के लिए भी किया जा सकता है जहाँ प्रोटॉन शामिल नहीं होता है।

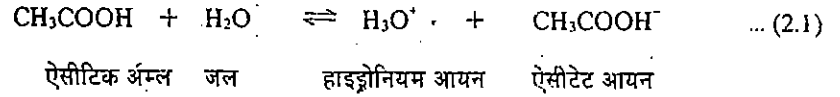
उपरोक्त परिभाषाओं में हम पाते हैं कि ब्रन्स्टेद-लोरी परिभाषा अम्ल-क्षारक अनुमापनों को समझाने के लिए उपयुक्त है। जैसा कि पहले बताया जा चुका है, इस परिभाषा के अनुसार अम्ल एक प्रोटॉन दाता तथा क्षारक एक प्रोटॉन ग्राही है। अम्ल व क्षारक आपस में अभिक्रिया करके क्रमशः संयुग्मक क्षारक (conjugate base) व संयुग्मक अम्ल (conjugate acid) देते हैं। उदाहरण के तौर पर ऐसीटिक अम्ल और जल अभिक्रिया करके ऐसीटेट आयन तथा हाइड्रोनियम आयन देते हैं

## मात्रात्मक विश्लेषण-1

संयुग्म अम्ल व क्षारक प्रोटॉन के ग्रहण करने या निकलने से संबंधित किए जाते हैं।



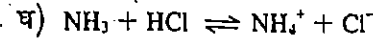
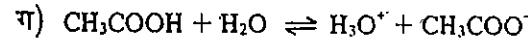
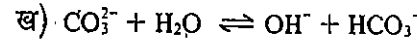
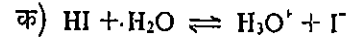
(देखें समीकरण 2.1)। ऐसीटेट आयन, जो एक प्रोटॉन ग्रहण कर सकता है ऐसीटिक अम्ल का संयुग्मक क्षारक होता है। इसी तरह, हाइड्रोनियम आयन, जो एक प्रोटॉन दे सकता है, जल का संयुग्मक अम्ल है।



ऐसे रासायनिक समीकरण जो संयुग्मक अम्ल व क्षारक युग्मों से संबंधित होते हैं, हमको जल के आयनी गुणनफल (ionic product) और अम्लों व क्षारकों के वियोजन स्थिरांकों (dissociation constants) को परिभाषित करने में सहायता प्रदान करते हैं। इन सबकी चर्चा हम अगले कुछ भागों में करेंगे। आगे अध्ययन करने से पहले नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

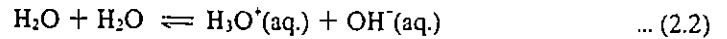
### बोध प्रश्न 1

नीचे दी गई अभिक्रियाओं में संयुग्मक अम्ल-क्षारक युग्मों को चिन्हित कीजिए :

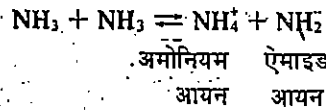


## 2.2.2 जल का आयनन तथा pH संकल्पना

जल का स्वतः आयनन (autoionisation) होता है, अर्थात्, जल के दो अणु आपस में अभिक्रिया करके हाइड्रोनियम व हाइड्रॉक्साइड आयन देते हैं। इस अभिक्रिया में एक अणु अम्ल तथा दूसरा क्षारक जैसा व्यवहार करता है, अर्थात्,



कई और विलायकों, जैसे,  $\text{NH}_3$  का भी स्वतः आयनन होता है।



यह साम्यावस्था (equilibrium) काफी मृदुत्वपूर्ण है क्योंकि यह जलीय विलयन में दूसरी अभिक्रियाओं के साथ-साथ पायी जाती है। हम समीकरण 2.2 के लिए एक साम्यावस्था व्यंजक लिख सकते हैं, जैसे,

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]}$$

इसमें  $K$  साम्यावस्था स्थिरांक है तथा चौकोर कोष्ठक में दी गई मात्राएँ मोलर सांद्रता दर्शाती हैं। जल की मोलर सांद्रता ऊपर दिए गए व्यंजक के हर (denominator) में है, यह शुद्ध जल व तनु जलीय विलयनों में करीब-करीब स्थिर होती है ( $\approx 55.6$  मोल डेमी<sup>3</sup>)। इसलिए  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  को समीकरण के बाईं तरफ साम्यावस्था स्थिरांक,  $K$ , के साथ सम्मिलित किया जा सकता है। इससे नीचे दी गई समीकरण प्राप्त होती है।

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$K$  तथा  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  के गुणनफल की जगह हम एक नए पद का इस्तेमाल कर सकते हैं, अर्थात्,  $K_w$ , इस प्रकार,

$$K_w = K [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

या

$$\boxed{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} \quad \dots (2.3)$$

क्योंकि  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  आयनी सांद्रता का गुणनफल है, इसलिए  $K_w$  को जल का आयनी गुणनफल स्थिरांक (ionic product constant) या आयनन स्थिरांक (ionisation constant) या वियोजन स्थिरांक (dissociation constant) कहते हैं। 298 केल्विन ताप पर  $K_w$ ,  $1.0 \times 10^{-14}$  के बराबर होता है तथा इसका मान तापमान के परिवर्तन के साथ बदलता रहता है (सारणी 2.1 देखिए)। सरलता के लिए हम हाइड्रोनियम आयन के स्थान पर  $\text{H}^+$  का प्रयोग करते हैं इसलिए समीकरण 2.2 और जल के आयनन के लिए निम्न व्यंजक होगा :



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots (2.5)$$

यह याद रखना महत्वपूर्ण है कि ऊपर दिए गए समीकरण में दर्शाए गए संबंध हमेशा संतुष्ट होने चाहिए चाहे विलयन में कोई और साम्यावस्था भी क्यों न विद्यमान हो।

आपको आरेनियस द्वारा दी गई अम्ल व क्षारकों की संकल्पना याद होगी जिसके अनुसार किसी विलयन के अम्लीय गुण उसके  $\text{H}^+$  आयनों पर निर्भर करते हैं और क्षारकीय गुण उसके  $\text{OH}^-$  आयनों पर निर्भर करते हैं। इस प्रकार, इन आयनों की सांद्रता शुद्ध जल व उदासीन जलीय विलयनों में बराबर होनी चाहिए। इसलिए,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{-7} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

मान लिया कि हम जल में अम्ल डालकर एक अम्लीय विलयन बनाते हैं। अपेक्षानुसार, इस विलयन में  $\text{H}^+$  की सांद्रता  $1.0 \times 10^{-7}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> से अधिक और  $\text{OH}^-$  की सांद्रता इसके अनुरूप इससे कम होगी। यानि कि समीकरण 2.5 का पालन होता है जिसका अर्थ यह हुआ कि  $[\text{H}^+]$  व  $[\text{OH}^-]$  का गुणनफल  $1 \times 10^{-14}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> ही रहता है। सामान्यतः यदि  $[\text{H}^+]$ ,  $10^{-7}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> से अधिक हो तो विलयन अम्लीय होता है और यदि वह  $10^{-7}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> से कम हो तो विलयन क्षारकीय होता है।

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  का संबंध काफी महत्वपूर्ण है, क्योंकि यदि  $[\text{H}^+]$  या  $[\text{OH}^-]$  में से किसी एक का मान ज्ञात हो तो इस संबंध द्वारा दूसरे के मान का परिकलन किया जा सकता है।

### pH संकल्पना

आपने यह देखा है कि अम्लता या क्षारकता को हाइड्रोजन आयन या हाइड्रॉक्साइड आयन की सांद्रता के रूप में अभिव्यक्त करना बहुत कठिन है। इन सांद्रताओं का मान अधिक से अधिक तथा कम से कम तक हो सकता है, उदाहरणार्थ,  $10$  मोल डेमी<sup>-3</sup> से  $10^{-14}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> तक। सारेन्सन ने 1909 में एक बहुत ही आसान संकल्पना प्रतिपादित की, जिसे pH कहते हैं। उसने pH को नीचे दिए गए संबंध द्वारा परिभाषित किया।

$$\text{pH} = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log_{10} [\text{H}^+] \quad \dots (2.6)$$

इसलिए किसी  $10^{-3}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> हाइड्रोजन आयन सांद्रता वाले विलयन के लिए,

$$\text{pH} = -\log(10^{-3}) = -(-3)$$

$$\text{pH} = 3$$

इसी तरह हाइड्रॉक्साइड आयन सांद्रता के लिए हम विलयन के pOH को इस तरह परिभाषित कर सकते हैं :

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-] \quad \dots (2.7)$$

जिस प्रकार विलयन में  $[\text{H}^+]$  और  $[\text{OH}^-]$  एक दूसरे से संबंधित रहते हैं उसी तरह pH और pOH भी एक दूसरे से संबंधित हैं। जल वियोजन के साम्यावस्था व्यंजक (समीकरण 2.5) से,

$$\log_{10} K_w = \log_{10} [\text{H}^+] + \log_{10} [\text{OH}^-]$$

इसको  $-1$  से गुणा करके,

$$(-\log_{10} K_w) = (-\log_{10} [\text{H}^+]) + (-\log_{10} [\text{OH}^-])$$

यदि हम अपनी परिभाषा का अनुसरण करें,

$$-\log_{10} K_w = \text{p}K_w \text{ इसलिए,}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad \dots (2.8)$$

क्योंकि  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ,  $\text{p}K_w = 14.00$ , इससे एक महत्वपूर्ण संबंध प्राप्त होता है :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

सारणी 2.1  
 $K_w$  की तापमान निर्भरता

तापमान (के)	$K_w$ (मोल डेमी <sup>-3</sup> )
273	$0.11 \times 10^{-14}$
298	$0.01 \times 10^{-14}$
323	$5.47 \times 10^{-15}$
373	$51.3 \times 10^{-14}$

अम्लीय विलयन में  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  अर्थात्,  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  और  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  क्षारकीय विलयन में  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  अर्थात्  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  और  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$

pH संकेतन का प्रयोग मूलतः हाइड्रोजन के विभय के लिए होता था। 'p' संकेतन को अन्य मात्राओं के लिए भी प्रयुक्त किया जा सकता है तथा इसका अर्थ हमेशा "minus ( - )  $\log_{10}$  of" होता है, उदाहरणार्थ :

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

$$\text{p}K_b = -\log_{10} K_b \text{ इत्यादि}$$

विलयन की pH अभिव्यक्ति के लिए pH एक सुविधाजनक स्केल है।

एक उदासीन विलयन में,  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> और  $pH = pOH = 7.0$ , इसलिए उदासीन विलयन का  $pH = 7.0$  होता है। एक अम्लीय विलयन में  $[H^+]$ ,  $10^{-7}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> से अधिक और तदनुसार  $pH$  7.0 से कम होता है। उसी तरह क्षारकीय विलयन में  $[H^+]$   $10^{-7}$  मोल डेमी<sup>-3</sup> से कम और  $pH$  7.0 से अधिक होता है। इसको संक्षेप में नीचे दिए गए तरीके से लिखा जा सकता है :

	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
अम्लीय विलयन	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	$< 7$	$> 7$
उदासीन विलयन	$10^{-7}$	$10^{-7}$	7	7
क्षारीय विलयन	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	$> 7$	$< 7$

ऊपर दिए गए विवरण से आप देख सकते हैं कि विलयन की अम्लता या क्षारकता को  $pH$  के रूप में आसानी से अभिव्यक्त किया जा सकता है।

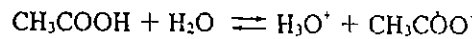
जलीय विलयन की मापी गई अम्लता ही विलयन की वास्तविक हाइड्रोजन आयन सांद्रता होती है।

जलीय विलयन की मापी गई क्षारकता ही विलयन की वास्तविक हाइड्रॉक्साइड आयन सांद्रता होती है।

अब तक हमने  $pH$  संकल्पना व जल की आयनी साम्यावस्था की चर्चा की है। अगले भाग में हम अम्ल-क्षारक साम्यावस्था पर विचार करेंगे जो दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षारक को पानी में घोलने से प्राप्त होती है। किसी दुर्बल अम्ल के अम्लीय विलयन की हाइड्रोजन आयन सांद्रता या दुर्बल क्षारक के क्षारीय विलयन की हाइड्रॉक्साइड आयन सांद्रता का मूल वैश्लेषिक सांद्रताओं से निर्धारण नहीं किया जा सकता है। ये सांद्रताएँ जलीय विलयन में हमेशा अम्ल या क्षारक की रससमीकरण सांद्रताओं से कम होती हैं। इस अंतर को दुर्बल अम्ल या क्षारक की वियोजन या आयनन की मात्रा द्वारा निर्धारित किया जाता है और अपने-अपने वियोजन स्थिरांक या आयनन स्थिरांक द्वारा निरूपित किया जाता है। इसलिए किसी भी दुर्बल अम्ल या क्षारक संबंधित परिकलनों में साम्यावस्था स्थिरांक व्यंजक का उपयोग किया जाना चाहिए।

### 2.2.3: दुर्बल अम्लों व दुर्बल क्षारकों का वियोजन

ऐसीटिक अम्ल,  $CH_3COOH$ , दुर्बल अम्ल का प्ररूपी उदाहरण है। जल में इसका आंशिक रूप से आयनन होता है और अम्ल के अणु, आयनन अभिक्रिया में उत्पन्न आयनों के साथ निम्नलिखित साम्यावस्था दर्शाते हैं :



इस अभिक्रिया के लिए साम्यावस्था व्यंजक है,

$$K = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

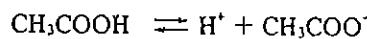
तनु विलयनों में, जल की सांद्रता, शुद्ध जल में जल की सांद्रता के लगभग समान होती है, इसलिए इसको आसानी से एक स्थिरांक मानकर  $K$  में सम्मिलित किया जा सकता है। अर्थात्

$$K \times [H_2O] = K_s = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

इसमें  $K_s$  वियोजन स्थिरांक या आयनन स्थिरांक को निरूपित करता है।

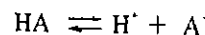
यह ध्यान दें कि  $K_s$  व  $K_b$  का मात्रक मोल डेमी<sup>-3</sup> है।

यदि हम विलायक को हटाकर समीकरण को सरल बना दें तब भी यही साम्यावस्था व्यंजक प्राप्त हो सकता है। इस प्रकार, ऐसीटिक अम्ल के वियोजन के लिए हम इसे इस प्रकार लिख सकते हैं :



$$K_s = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad \dots (2.9)$$

सामान्यतः किसी भी दुर्बल अम्ल,  $HA$ , के लिए सरल की गई वियोजन अभिक्रिया निम्नलिखित तरीके से लिखी जा सकती है,



$$K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ मोल डेमी}^{-3} \quad \dots (2.10)$$



इसी प्रकार क्षारक, B, के लिए

अम्ल-क्षारक अनुपातन-1



$$\text{तथा } K = \frac{[BH^+][OH^-]}{[H_2O][B]}$$

अब,  $K_b = K[H_2O]$

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \text{ मोल डेमी}^{-3} \quad \dots (2.11)$$

इसमें  $K_b$  क्षारक वियोजन स्थिरांक है।

हाइड्रोजन आयन सांद्रता व pH के समान  $K_a$ ,  $K_b$ , तथा  $pK_a$ ,  $pK_b$  के मान भी अम्लों व क्षारकों की आपेक्षिक प्रबलता को अभिव्यक्त करने के लिए उपयोगी होते हैं। उदाहरण के तौर पर जलीय विलयनों के लिए कुछ  $K_a$ ,  $pK_a$ ,  $K_b$  तथा  $pK_b$  के मान सारणी 2.2 में दिए गए हैं।  $K_a$  या  $K_b$  के मानों से हम देखते हैं कि जितना आयनन कम होता जाता है, अम्ल या क्षारक उतना ही दुर्बल होता जाता है। दूसरी तरफ जितने  $pK_a$  या  $pK_b$  के मान कम होते जाते हैं उतना ही अम्ल या क्षारक प्रबल होता जाता है।

सारणी 2.2 : कुछ पदार्थों के जलीय विलयन में  $K_a$ ,  $pK_a$ ,  $K_b$  तथा  $pK_b$  के मान (मुख्यतः 298 के पर)

	$K_a$	$pK_a$	
फीनॉल	$1.0 \times 10^{-10}$	10.0	बढ़ती अम्लता
पैरा-ऐमीनोबेन्जोइक अम्ल	$1.2 \times 10^{-5}$	4.92	
ऐसीटिक अम्ल	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74	
बेन्जोइक अम्ल	$6.46 \times 10^{-5}$	4.19	
लैक्टिक अम्ल (2-हाइड्रॉक्सी प्रोपेनोइक अम्ल)	$1.4 \times 10^{-4}$	3.85	
नाइट्रस अम्ल	$4.6 \times 10^{-4}$	3.34 (285.5 के)	
2, 2- डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल	$3.32 \times 10^{-2}$	1.48	बढ़ती क्षारकता
	$K_b$	$pK_b$	
पिरिडीन	$1.48 \times 10^{-9}$	8.83	
अमोनिया विलयन (जलीय)	$1.77 \times 10^{-5}$	4.75	
कार्बोनेट आयन $[CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-]$	$2.1 \times 10^{-4}$	3.83	

यदि किसी दुर्बल अम्ल या क्षारक के दिए गए विलयन का pH ज्ञात हो तो हम समीकरण 2.10 व 2.11 का उपयोग करके साम्यावस्था स्थिरांक का परिकलन कर सकते हैं तथा यदि  $K_a$  या  $K_b$  ज्ञात हो तो अम्ल या क्षारक की दी गई सांद्रता के लिए pH या pOH का परिकलन किया जा सकता है।

इस पृष्ठभूमि के साथ हम अगले भाग में अम्ल-क्षारक अनुपातनों के सिद्धांत की चर्चा करेंगे।

बोध प्रश्न 2

(क) दिल्ली में वर्षा के जल के एक नमूने का pH = 4 पाया गया,

(i) यह नमूना अम्लीय है या क्षारीय?

(ii) इस नमूने के  $[H^+]$  व  $[OH^-]$  की गणना कीजिए।

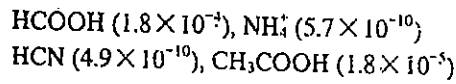
.....

.....

.....

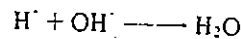
.....

(ख) कुछ अम्लों के  $K_a$  के मान नीचे दिए गए हैं। इनको प्रबलता अनुसार क्रम में लिखिए तथा इनके संगत  $pK_a$  मान भी परिकलित कीजिए।



### 2.3 अम्ल-क्षारक अनुमापनों का सिद्धांत

जैसा कि पहले बताया गया है, अम्ल क्षारक अनुमापनों में किसी अम्ल के मानक विलयन का क्षारकों के मात्रात्मक निर्धारण में उपयोग किया जा सकता है (अम्लमिति) या किसी क्षारक के मानक विलयन का अम्लों के मात्रात्मक निर्धारण में उपयोग किया जा सकता है (क्षारमिति)। सामान्यतः अम्लमिति के लिए प्रबल अम्ल, जैसे, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के मानक विलयन तथा क्षारमिति के लिए प्रबल क्षारक, जैसे, सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मानक विलयन का उपयोग किया जाता है। लेकिन ये पदार्थ प्राथमिक मानक नहीं हैं, और इसलिए इनके सही-सही भागों में निश्चित सांद्रता के मानक विलयन नहीं बन सकते हैं। इनको अनुमापन द्वारा मानकीकृत करना चाहिए। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के मानकीकरण के लिए सामान्यतः सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के लिए ऑक्सैलिक अम्ल या पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का उपयोग किया जाता है। मानक विलयनों के विरचन (preparation) और मानकीकरण की विधियों की चर्चा प्रयोग वाले भाग में की गई है। अम्ल क्षारक अनुमापन में, यदि एक अम्लीय विलयन का एक क्षारकीय विलयन से अनुमापन किया जाए तो क्षारक के  $\text{OH}^-$  आयन अम्ल के  $\text{H}^+$  आयनों से संयोग करते हैं।



इसलिए अम्ल की सांद्रता धीरे-धीरे कम हो जाती है और विलयन का pH बढ़ जाता है। एक निश्चित pH मान पर तुल्यता बिंदु प्राप्त होता है अर्थात् प्रयुक्त  $\text{OH}^-$  के मोल की संख्या, विद्यमान सभी  $\text{H}^+$  आयनों से पूर्णतः अभिक्रिया करने के लिए जरूरी  $\text{OH}^-$  के ठीक बराबर होती है। दूसरी तरफ, जब एक क्षारक या अम्लीय विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है तब  $\text{H}^+$  आयन अभिक्रिया करके  $\text{OH}^-$  आयनों को कम करते हैं जिसके फलस्वरूप  $\text{H}^+$  आयन की सांद्रता अधिक और विलयन का pH कम हो जाता है। एक निश्चित pH मान पर तुल्यता बिंदु प्राप्त होता है।

तुल्यता बिंदु पर pH का मान अभिक्रिया करने वाले पदार्थों, अम्ल व क्षारक की प्रकृति पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए एक प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक के बीच अनुमापन में अभिक्रिया  $\text{pH} = 7$  में पूर्ण हो जाती है। इसलिए तुल्यता बिंदु  $\text{pH} = 7$  पर होना चाहिए। लेकिन दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक के अनुमापन में क्षारक के डालने पर प्राप्त लवण के जल-अपघटन से, तुल्यता बिंदु  $\text{pH} = 7$  के बजाय  $\text{pH} > 7$  पर प्राप्त होता है। उदाहरण के लिए ऐसीटिक अम्ल ( $0.1$  मोल  $\text{डेमी}^{-3}$ ) के सोडियम हाइड्रॉक्साइड ( $0.1$  मोल  $\text{डेमी}^{-3}$ ) के साथ अनुमापन में तुल्यता बिंदु  $\text{pH} = 8.72$  पर प्राप्त होता है। प्रबल अम्ल व दुर्बल क्षारक के अनुमापन में, उदाहरण के लिए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल व सोडियम कार्बोनेट के अनुमापन में, तुल्यता बिंदु  $\text{pH} < 7$  पर प्राप्त होगा। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि भिन्न-भिन्न स्थितियों में अनुमापन अभिक्रिया करने वाले अम्ल व क्षारक की प्रकृति पर निर्भर करते हुए, भिन्न-भिन्न pH मानों पर पूर्ण होगा। ऐसे अनुमापनों में विलयन के तुल्यता बिंदु पर सही pH दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षारक के आयनन स्थिरांक ( $K_a$  या  $K_b$ ) और अम्ल क्षारक अनुमापन के समय प्राप्त लवण की सांद्रता ( $c$ ) द्वारा परिकलित किया जा सकता है। इनके लिए निम्नलिखित समीकरणों का उपयोग किया जाता है।

अम्ल क्षारक विधि द्वारा अनुमापन में, अनुमापक एक प्रबल अम्ल या प्रबल क्षारक होना चाहिए क्योंकि यदि अनुमापक व टाइट्रैंड दोनों दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षारक हों तो सूचक विधि द्वारा सही-सही अंत्य बिंदु ज्ञात नहीं किया जा सकता है।

प्रबल अम्ल व क्षारक का तुल्यता बिंदु सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है। दुर्बल अम्ल या क्षारक का तुल्यता बिंदु अम्ल व क्षारक की सांद्रता पर निर्भर करता है।

यदि एक दुर्बल अम्ल,  $0.1$  मोल  $\text{डेमी}^{-3}$  ऐसीटिक अम्ल का अनुमापन एक प्रबल क्षारक,  $0.1$  मोल  $\text{डेमी}^{-3}$  सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ किया जाए तो तुल्यता बिंदु पर  $0.5$  मोल  $\text{डेमी}^{-3}$  सोडियम ऐसीटेट प्राप्त होगा। समीकरण 2.12 से,  $\text{pH} = 7.0 + 2.37 - 0.65 = 8.72$

दुर्बल अम्ल व प्रबल क्षारक

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pc \quad \dots (2.12)$$

दुर्बल क्षारक व प्रबल अम्ल

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} pc \quad \dots (2.13)$$

दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b \quad \dots (2.14)$$

अनुमापन वक्रों का भी तुल्यता बिंदु पर pH प्राप्त करने के लिए उपयोग किया जा सकता है। इनकी चर्चा भाग 2.3.2 में की जाएगी।

अनुमापन के समय प्रयोगात्मक तरीके से तुल्यता बिंदु का पता लगाने की कई विधियाँ उपलब्ध हैं। इनमें सबसे सामान्य विधि अम्ल-क्षारक सूचकों का उपयोग है। सूचक वे कार्बनिक रंजक (dyes) हैं जो तुल्यता बिंदु पर या उसके आस-पास वर्ण परिवर्तन से अभिक्रिया के पूर्ण होने की सूचना देते हैं। वास्तव में, जब सूचक वर्ण परिवर्तन दर्शाता है वह अनुमापन का अंत्य बिंदु (end point) होता है। हम ऐसा सूचक चुनते हैं जिसके उपयोग से अंत्य बिंदु व तुल्यता बिंदु लगभग एक समान हों। लेकिन यदि हम गलत सूचक चुनते हैं और अनुमापन उस सूचक के वर्ण परिवर्तन पर रोक देते हैं तब अनुमापन त्रुटि कर बैठते हैं। यदि  $V_{end}$  ( $V_{अंत्य}$ ) अंत्य बिंदु पर डाला गया अनुमापक का आयतन और  $V_{eq}$  ( $V_{तुल्य}$ ) तुल्यता बिंदु प्राप्त करने के लिए आवश्यक आयतन है तब परिभाषा के अनुसार,

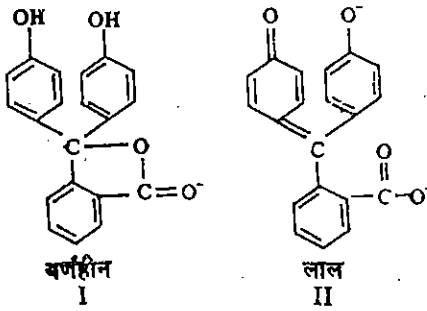
$$\frac{V_{end} - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100 = \text{प्रतिशत अनुमापन त्रुटि}$$

तुल्यता बिंदु ज्ञात करने की अन्य विधियाँ pH मिति या विभवमिति तथा चालकतामिति हैं। इन विधियों की चर्चा विस्तार से प्रयोग 2 और 3 के अंतर्गत की जाएगी। अब हम अम्ल-क्षारक सूचकों के सिद्धांत की चर्चा करेंगे।

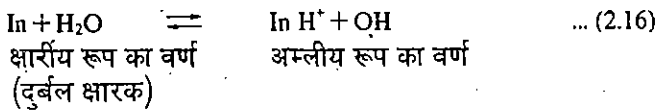
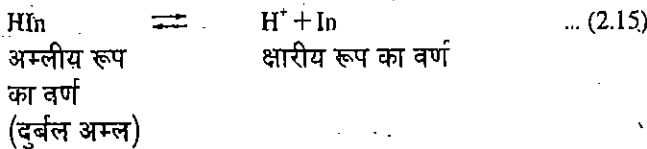
अनुमापन के लिए सूचक का चुनाव करते समय हम चाहते हैं कि सूचक का अंत्य बिंदु (जब वर्ण परिवर्तन होता है) और अनुमापन का तुल्यता बिंदु लगभग बराबर हो।

### 2.3.1 अम्ल-क्षारक सूचक

जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि अम्ल-क्षारक सूचक कार्बनिक रंजक होते हैं जो pH परिवर्तन के साथ वर्ण परिवर्तन दर्शाते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि सूचक के दो रूप होते हैं, एक अम्लीय व दूसरा क्षारीय माध्यम में। उदाहरण के लिए, फीनॉलफ्थैलिन अम्लीय विलयनों में रूप (I) दर्शाता है जो रंगहीन है। क्षारीय विलयनों में यह रूप (II) दर्शाता है जो गुलाबी वर्ण का है।



अम्ल-क्षारक सूचक दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षारक होते हैं, इसलिए सूचक अम्ल या क्षारक के अनुमापन में एक दूसरे अम्ल या दूसरे क्षारक के रूप में कार्य करता है। उदाहरण के लिए, किसी अम्ल के सोडियम हाइड्रॉक्साइड से अनुमापन के लिए सूचक (दूसरा अम्ल) मुख्य अम्ल से दुर्बल होगा तथा मुख्य अम्ल के बाद सूचक का अनुमापन होगा। सूचक की सांद्रता बहुत कम होनी चाहिए नहीं तो यह विलयन का pH बढ़ाकर या घटाकर तुल्यता बिंदु को प्रभावित करेगा। सामान्यतः दो संभव सूचक अभिक्रियाएँ हैं :

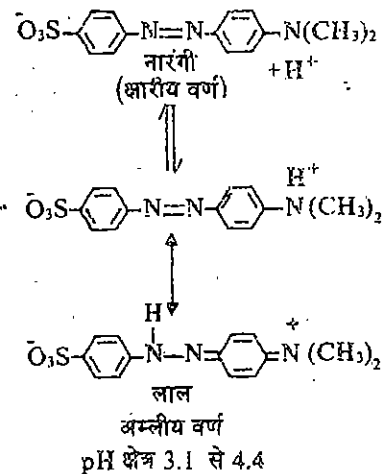


सांद्रता व आयनन की मात्रा, दो मुख्य कारक हैं जो सूचकों के वर्ण का निर्धारण करते हैं। समीकरण 2.15 और 2.16 के लिए साम्यावस्था व्यंजक है :

$$K_a = \frac{[H^+][In]}{[HIn]} \quad \dots (2.17)$$

$$K_b = \frac{[InH^+][OH^-]}{[In]} \quad \dots (2.18)$$

फीनॉलफ्थैलिन सूचक एक प्रकार का दुर्बल अम्ल है। जबकि मेथिल औरेंज सूचक एक प्रकार का दुर्बल क्षारक है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



प्रयोगात्मक प्रेक्षण यह दर्शाते हैं कि एक रूप के वर्ण का दूसरे रूप के वर्ण से अंतर करने के लिए पहले की सांद्रता दूसरे से दस गुना होनी चाहिए। इस प्रकार अम्लीय रूप का वर्ण देखने के लिए  $[In^-] / [HIn] = 1/10$  और क्षारीय रूप का वर्ण देखने के लिए  $[In^-] / [HIn] = 10/1$  होना चाहिए। दोनों वर्णों में वैषम्य (contrast) भी काफी महत्वपूर्ण है लेकिन सामान्यतः दस गुना वाला संबंध लागू हो सकता है।

यदि ये दो सांद्रता अनुपात, सूचक के लिए दिए गए साम्यावस्था व्यंजक (समीकरण 2.17) में प्रतिस्थापित किए जाएँ तो सूचक के वर्ण परिवर्तन की हाइड्रोजन आयन पर निर्भरता दर्शाई जा सकती है। अम्लीय रूप के वर्ण के लिए व्यंजक को सरल बनाते हुए,

$$\frac{[H^+] 1}{10} = K_a, [H^+] = 10 K_a$$

$$\text{तथा } pH = pK_a - 1$$

और क्षारीय रूप के वर्ण के लिए,

$$\frac{[H^+] 10}{1} = K_a, [H^+] = \frac{K_a}{10}$$

$$\text{तथा } pH = pK_a + 1$$

सूचक संक्रमण को अम्लीय व क्षारीय रूपों के बीच pH अंतर होगा,

$$pH \text{ क्षारीय} - pH \text{ अम्लीय} = (pK_a + 1) - (pK_a - 1) = 2$$

हम देखते हैं कि सांद्रता अनुपात में 1 : 10 से 10 : 1 का परिवर्तन सूचक के वर्ण परिवर्तन में 2 इकाई pH परिवर्तन के अनुरूप है अर्थात्, 100 गुना  $[H^+]$  परिवर्तन। सामान्यतः pH क्षेत्र जिसमें सूचक वर्ण परिवर्तनों को दर्शाता है, निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त कर सकते हैं :

$$pH \text{ क्षेत्र} = pK_a \pm 1$$

pH क्षेत्र को सूचक का वर्ण-परिवर्तन अंतराल (interval) कहा जाता है। वर्ण-परिवर्तन अंतराल का pH पैमाने पर स्थान भिन्न-भिन्न सूचकों के साथ बदलता रहता है। इस प्रकार अधिकतर अम्ल-क्षारक अनुमापकों के लिए हम ऐसा सूचक चुन सकते हैं जो तुल्यता बिंदु के करीब प्राप्त pH पर एक स्पष्ट वर्ण-परिवर्तन दर्शाता हो। सारणी 2.2 में कुछ उपयोगी अम्ल-क्षारक सूचकों का संक्षेप में वर्णन दिया गया है। वह pH क्षेत्र भी दिया गया है जहाँ सूचक एक वर्ण से दूसरे वर्ण में परिवर्तन दर्शाता है।

सारणी 2.3 : अम्ल-क्षारक सूचकों के वर्ण परिवर्तन तथा pH क्षेत्र

सूचक	अम्लीय रूप का वर्ण	क्षेत्र	क्षारीय रूप का वर्ण
क्रीसॉल रेड	लाल	0.2 — 1.8	पीला
थाइमॉल ब्लू	लाल	1.2 — 2.8	पीला
ब्रोमोफेनीनॉल ब्लू	पीला	3.0 — 4.6	नीला
मेथिल ऑरेंज	लाल	3.1 — 4.4	नारंगी
मेथिल रेड	लाल	4.2 — 6.3	पीला
ब्रोमोथाइमॉल ब्लू	पीला	6.0 — 7.6	नीला
फ्रिनीनॉल रेड	पीला	6.8 — 8.4	लाल
थाइमॉल ब्लू	पीला	8.0 — 9.6	नीला
फ्रीनीनॉलफथेलिन	वर्णहीन	8.3 — 10.0	गुलाबी
थाइमॉलफथेलिन	वर्णहीन	9.3 — 10.5	नीला

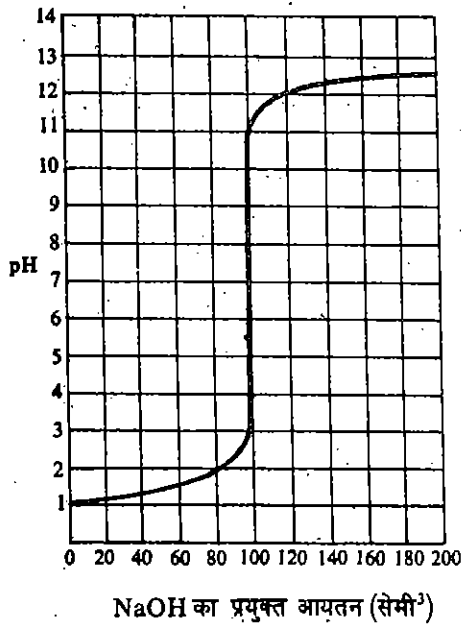
किसी अम्ल-क्षारक अनुमापन के लिए सूचक चुनने में सारणी 2.2 का उपयोग करने से पहले तुल्यता बिंदु के pH का जानना आवश्यक है। तुल्यता बिंदु पर pH का परिकलन समीकरण 2.12, 2.13 या 2.14 का उपयोग करते हुए किया जा सकता है। वैकल्पिक रूप में एक प्रयोगात्मक तरीके से निर्धारित अनुमापन वक्र का उपयोग भी किया जा सकता है जिसकी चर्चा हम अगले भाग में करेंगे।

### 2.3.2 अम्ल-क्षारक अनुमापन वक्र

यदि अनुमापन के समय टाइटेड के pH को मॉनीटर किया जाए तब pH और अनुमापक की मात्रा के बीच एक ग्राफ खींचा जा सकता है। इससे प्राप्त वक्र अम्ल-क्षारक अनुमापन वक्र या उदासीनीकरण वक्र कहलाता है। इस वक्र की विशेषताएँ, तुल्यता बिंदु को ज्ञात करने और उपयुक्त अनुमापन परिस्थितियों व सूचकों के चयन में बहुत महत्वपूर्ण होती हैं। उदाहरण के तौर पर आइए अब हम एक प्रबल अम्ल के प्रबल क्षारक से अनुमापन पर गौर करें। मान लिया कि हम 100 सेमी<sup>3</sup> हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (1 मोलर) का 1 मोलर सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन करते हैं। अनुमापन के समय सोडियम हाइड्रॉक्साइड छोटे-छोटे हिस्सों में डाला जाता है तथा इसके साथ-साथ pH बदलता रहता है। अनुमापन की भिन्न-भिन्न अवस्थाओं में pH का निर्धारण pH मापी या परिकलन द्वारा किया जाता है। सारणी 2.4 में सोडियम हाइड्रॉक्साइड के भिन्न-भिन्न आयतनों के अनुरूप विलयन का pH दिया गया है। आँकड़ों का लेखा-चित्र, चित्र 2.1 में दर्शाया गया है। इस वक्र की महत्वपूर्ण विशेषता यह है कि इसमें तुल्यता बिंदु के पास काफी स्पष्ट तथा तीव्र pH परिवर्तन होता है। वक्र की यह स्थिति अभिक्रिया के रससमीकरणमितीय संतुलन को दर्शाती है। जैसा कि आप इस वक्र में देख सकते हैं, तुल्यता बिंदु pH = 7 पर है।

सारणी 2.4 : 100 सेमी<sup>3</sup> HCl (1M) का NaOH(1M) के साथ अनुमापन

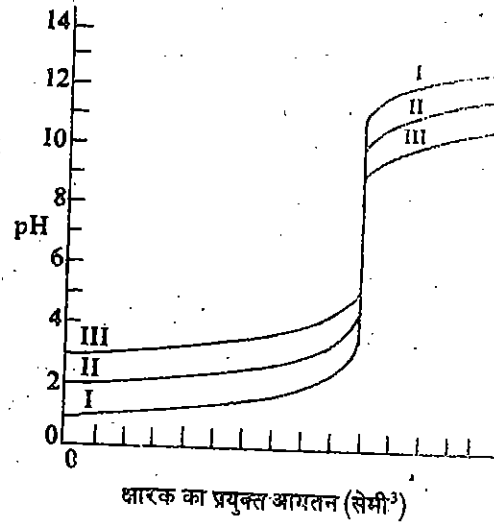
NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	pH	NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	pH
0	0.0	100.1	10.7
50	0.5	100.2	11.0
75	0.8	100.5	11.4
90	1.3	101	11.7
98	2.0	102	12.0
99	2.3	110	12.7
99.5	2.6	125	13.0
99.8	3.0	150	13.3
99.9	3.3	200	13.5
100.0	7.0		



चित्र 2.1 : प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक का अनुमापन वक्र

सांद्रता का प्रभाव चित्र 2.2 में दिखाया गया है। वक्र, I, II और III प्रबल हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की 1 M, 0.1M व 0.01M सांद्रताओं का क्रमशः 1M, 0.1M व 0.01M सोडियम हाइड्रॉक्साइड के

साथ अनुमापन दर्शाते हैं। आप यह देख सकते हैं कि तुल्यता बिंदु तीनों वक्रों में अभी भी  $\text{pH} = 7$  पर है यद्यपि विलयन के तनु होने पर तुल्यता बिंदु से पहले और बाद में तीव्र  $\text{pH}$  परिवर्तन इतना स्पष्ट नहीं है। तुल्यता बिंदु पर तीव्र  $\text{pH}$  परिवर्तन वक्र I में 8  $\text{pH}$  इकाई और वक्र III में 4  $\text{pH}$  इकाई है तथा  $\text{pH}$  परिवर्तन क्षेत्र क्रमशः 3-11 तथा 5-9 है। यदि हम सूचकों के  $\text{pH}$  क्षेत्र को देखें (सारणी 2.3) तो पता चलता है कि वक्र I के लिए मेथिल ऑरेंज, मेथिल रेड, ब्रोमोथाइमॉल ब्लू और फीनॉलफथैलिन सभी उपयुक्त हैं जबकि वक्र III के लिए सूचक सीमित है और इसके लिए सिर्फ ब्रोमोथाइमॉल ब्लू ही उपयुक्त है।



चित्र 2.2 : प्रबल अम्ल-प्रबल क्षारक के बीच तीन भिन्न-भिन्न सांद्रताओं के लिए अनुमापन वक्र

अब हम दुर्बल अम्ल के क्षारक से अनुमापन पर गौर करेंगे। मान लीजिए हम 0.1 M ऐसीटिक अम्ल के 100 सेमी<sup>3</sup> विलयन का अनुमापन 0.1 M सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ करते हैं। इस अनुमापन के परिणाम सारणी 2.5 में संक्षेप में दिए गए हैं और चित्र 2.3 में आलेखित हैं।

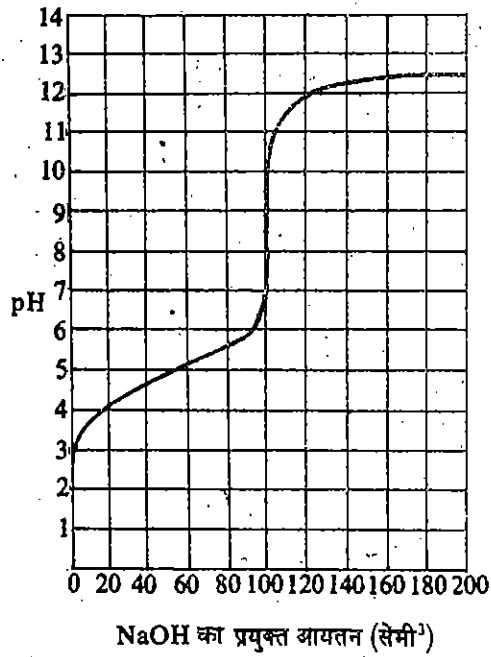
सारणी 2.5 : 100 सेमी<sup>3</sup> ऐसीटिक अम्ल (0.1 M) का 0.1 M सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन

NaOH का आयतन	pH	NaOH का आयतन	pH
0	2.9	99.9	7.7
10	3.8	100.0	8.7
25	4.3	100.2	10.0
50	4.7	100.5	10.4
90	5.7	101	11.7
99.0	5.7	125	12.0
99.5	7.0	150	12.3
99.8	7.7	200	12.5

इस अनुमापन में तुल्यता बिंदु  $\text{pH} = 8.7$  पर है और इसमें ऐसा सूचक लेना आवश्यक है जिसका  $\text{pH}$  क्षेत्र अनुमानतः थोड़ा क्षारीय हो, जैसे फीनॉलफथैलिन ( $\text{pH}$  क्षेत्र, 8.3-10)।

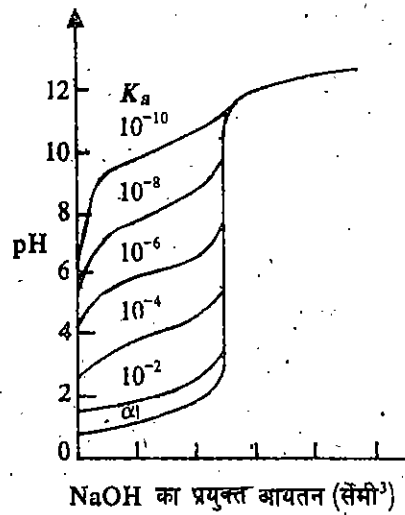
जैसा कि आप जानते हैं, कि वह विलयन जिसमें दुर्बल अम्ल व उसका संयुग्मक क्षारक दोनों काफी मात्रा में उपलब्ध हों और जिसकी  $\text{pH}$  थोड़ी मात्रा में अम्ल या क्षारक डालने से प्रभावित नहीं होती उसे उभय प्रतिरोधी या बफर विलयन कहते हैं। ध्यान दीजिए (सारणी 2.5) कि 25 सेमी<sup>3</sup> से 90 सेमी<sup>3</sup> तक NaOH डालते समय विलयन में अवियोजित ऐसीटिक अम्ल (दुर्बल अम्ल) और ऐसीटेट आयन दोनों काफी मात्रा में विद्यमान रहते हैं। इसलिए वक्र के इस क्षेत्र में विलयन उभय प्रतिरोधित (buffered) हो जाता है जैसा कि चित्र 2.3 में दिखाया गया है। क्षारक के डाले गए आयतन में 25 सेमी<sup>3</sup> 90 सेमी<sup>3</sup> तक की बढ़ोतरी से  $\text{pH}$  में कोई खास परिवर्तन नहीं होता है।

तुल्यता बिंदु से पहले धीरे-धीरे उभरता हुआ समतल क्षेत्र उभय प्रतिरोधी क्षेत्र कहलाता है।

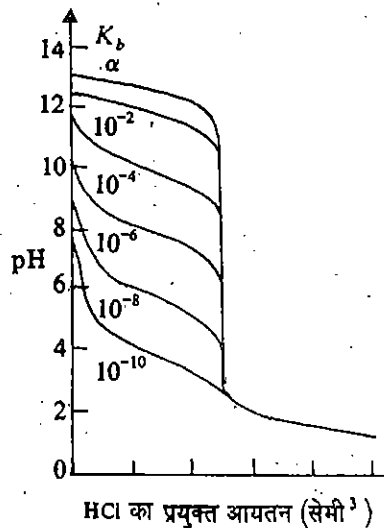


चित्र 2.3 : दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक का अनुमापन वक्र

तुल्यता बिंदु के करीब pH परिवर्तन पर अम्ल या क्षारक प्रबलता का प्रभाव अर्थात्  $K_a$  या  $K_b$  का प्रभाव संक्षेप में क्रमशः चित्र 2.4 और 2.5 में दिया गया है।



चित्र 2.4 : दुर्बल अम्ल के साथ प्रबल क्षारक अनुमापन वक्रों पर  $K_a$  का प्रभाव



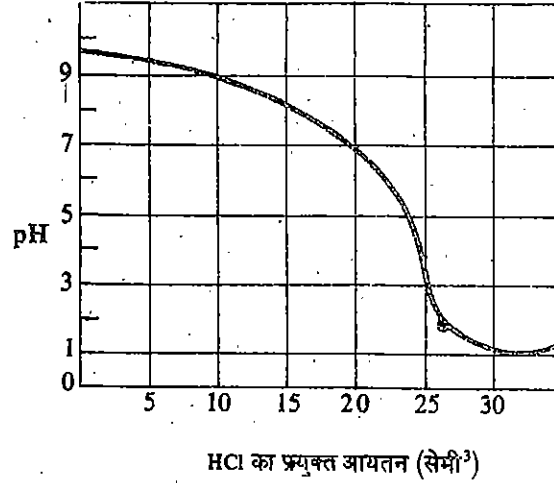
चित्र 2.5 : दुर्बल क्षारक के साथ प्रबल अम्ल अनुमापन वक्रों पर  $K_b$  का प्रभाव

ऊपर दिए गए चित्रों से हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि अम्लों व क्षारकों की भिन्न-भिन्न सांद्रताओं और प्रबलताओं के लिए भिन्न-भिन्न आकार के अनुमापन वक्र प्राप्त होते हैं। वक्र के आकार से हमें तुल्यता बिंदु का पता चलता है और यह अम्ल-क्षारक सूचक के चुनाव में सहायक होता है।

अगले भाग में हम अम्ल-क्षारक अनुमापन के सैद्धांतिक व प्रयोगात्मक ज्ञान को एक साथ पढ़ेंगे। इससे आप अम्ल-क्षारक अनुमापन को और अच्छी तरह समझ सकेंगे।

### बोध प्रश्न 3

चित्र 2.6 में दिए गए अनुमापन वक्र के लिए दी गई सूची में से सबसे उपयुक्त सूचक चुनिए।



चित्र 2.6 : अम्ल-क्षारक अनुमापन वक्र; pH सापेक्ष HCl का आयतन

सूचक	pH क्षेत्र
(क) मेथिल औरेंज	3.1-4.4
(ख) ब्रोमोथाइमॉल ब्लू	6.0-7.6
(ग) फीनॉल्फथेलिन	8.3-10.0

### बोध प्रश्न 4

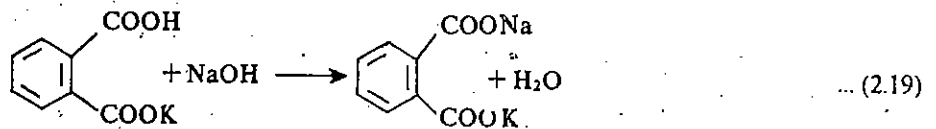
चित्र 2.3 में दिए गए अनुमापन वक्र में उभय प्रतिरोधी क्षेत्र चिन्हित कीजिए।

## 2.4 प्रयोग 1 : सिरके में ऐसीटिक अम्ल का अम्ल-क्षारक विधि द्वारा आकलन

ऐसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है, जिसका  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  है। इसका औद्योगिक रसायन में ग्लैशाल ऐसीटिक अम्ल के रूप में बहुतायत में प्रयोग किया जाता है। खाद्य उद्योग में इसका उपयोग सिरके के रूप में होता है जो ऐसीटिक अम्ल का एक तनु विलयन है। आमतौर पर सिरके में 4-5 प्रतिशत ऐसीटिक अम्ल होता है। आइए पहले हम उस नियम को समझें जिस पर यह प्रयोग आधारित है।

### 2.4.1 नियम

इस प्रयोग में आप सिरके (एक दुर्बल अम्ल) का एक प्रबल क्षारक, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, के मानक विलयन के साथ अनुमापन करेंगे। सोडियम हाइड्रॉक्साइड एक प्राथमिक मानक नहीं है, इसलिए इसको ऐसीटिक अम्ल के आकलन के उपयोग में लाने से पहले किसी उपयुक्त प्राथमिक मानक, जैसे पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट या ऑक्सैलिक अम्ल, के साथ मानकीकृत करना चाहिए। पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट व सोडियम हाइड्रॉक्साइड के बीच निम्न अभिक्रिया होती है :





समीकरण 2.19 से हम देख सकते हैं कि पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट और सोडियम हाइड्रॉक्साइड 1:1 अनुपात में अभिक्रिया करते हैं, इसलिए समीकरण 1.8 में  $p$  और  $q$  का मान रखते हुए,

$$\frac{M_1 V_1}{M_2 V_2} = \frac{1}{1}$$

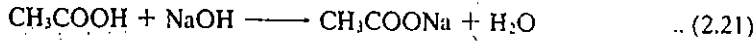
अर्थात्,  $M_1 V_1 = M_2 V_2$  ... (2.20)

इसमें  $M_1$  = पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट की मोलरता  
 $M_2$  = सोडियम हाइड्रॉक्साइड की मोलरता  
 $V_1$  = पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का आयतन  
 $V_2$  = सोडियम हाइड्रॉक्साइड का आयतन

इस अनुमापन में फीनॉलफथेलिन सूचक का उपयोग होता है।

पहले बताया गए अम्ल-क्षारक अनुमापन सिद्धांत के अनुसार सिरके को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन में अंत्य बिंदु  $\text{pH} = 8$  और 10 के बीच नजर आएगा, इसलिए, यहाँ भी फीनॉलफथेलिन ही उपयुक्त सूचक है।

अनुमापन की रससमीकरणमितीय समीकरण को नीचे दिया गया है।



समीकरण 2.21 से हम देख सकते हैं कि ऐसीटिक अम्ल का एक मोल सोडियम हाइड्रॉक्साइड के एक मोल से अभिक्रिया करता है। इसलिए समीकरण 1.8 में  $p$  और  $q$  के मान रखते हुए मोलरता को नीचे दी गई समीकरण से व्यक्त किया गया है।

$$\frac{M_3 V_3}{M_4 V_4} = \frac{1}{1}$$

अर्थात्,  $M_3 V_3 = M_4 V_4$  ... (2.22)

इसमें  $M_3$  = सोडियम हाइड्रॉक्साइड की मोलरता  
 $M_4$  = ऐसीटिक अम्ल (सिरके) की मोलरता  
 $V_3$  = सोडियम हाइड्रॉक्साइड का आयतन  
 $V_4$  = ऐसीटिक अम्ल (सिरके) का आयतन

## 2.4.2 आवश्यकताएँ

उपकरण	रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (50 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	सिरका
पिपेट (20 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट
शंकवाकार फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	
तोल बोतल	
आयतनी फ्लास्क (100 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	
ब्यूरेट स्टैंड क्लैप के साथ - 1	

दिए गए विलयन.

**सूचक विलयन :** यह 5 ग्रा फीनॉलफथेलिन को 500 सेमी<sup>3</sup> एथानॉल में घोलकर तथा उसमें 500 सेमी<sup>3</sup> जल डालकर उसे लगातार हिलाकर प्राप्त किया जाता है। यदि कोई अवक्षेप बन जाए तो उसका निस्संदन (filter) करके विलयन प्राप्त कर लिया जाता है।

**0.1 सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन :** यह 4 ग्रा सोडियम हाइड्रॉक्साइड को 1 डेमी<sup>3</sup> आसत जल में घोलकर बनाया जाता है।

## 2.4.3 कार्य-विधि

(i) मानक पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट बनाने की विधि

अपने परामर्शदाता से पहले से निर्जल किया हुआ पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट लीजिए। लगभग 5.4 ग्रा पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट के साथ तोल बोतल को सावधानी से तोलें। इस ठोस को

काँच की कीप द्वारा एक 250 सेमी<sup>3</sup> आयतनी फ्लास्क में डाल दें। तोल बोतल को दोबारा तोलें और दोनों भारों के अंतर से, तोले गए पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का सही-सही द्रव्यमान ज्ञात कर लें। इस पदार्थ को पहले लगभग 40-50 सेमी<sup>3</sup> आसुत जल में घोल लें, फिर और आसुत जल डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लें। फ्लास्क को अच्छी तरह हिला लें ताकि समान (homogenous) विलयन प्राप्त हो जाए।

**(ii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का मानकीकरण**

पहले अपने परामर्शदाता से 250 सेमी<sup>3</sup> के फ्लास्क में सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन लें। ब्यूरेट को खँगाल लें और लिए गए विलयन को इसमें भर लें। ब्यूरेट के प्रारंभिक पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी I में प्रारंभिक पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत लिख लें। पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट के मानक विलयन को पिपेट द्वारा 20 सेमी<sup>3</sup> निकाल कर 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। इसमें एक या दो बूँद फीनॉलपथेलिन सूचक की डाल दें फिर धीरे-धीरे थोड़ी मात्रा में सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन डालते हुए अनुमापन करें और अनुमापन के समय फ्लास्क को लगातार हिलाते रहें। अनुमापन को तब तक जारी रखें जब तक कि विलयन में एक स्थायी गुलाबी वर्ण प्राप्त न हो जाए। यह अनुमापन के अंत्य बिंदु को दर्शाता है। फिर से ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी I में अंतिम पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत लिख लें। दोनों पाठ्यक्रमों का अंतर सोडियम हाइड्रॉक्साइड का अनुमापन में इस्तेमाल हुआ आयतन बताता है। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फलाकों (concordant readings) के प्राप्त होने तक दुहराएँ।

**(iii) सिरके के विलयन का सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अनुमापन**

दिए गए सिरके का 20 सेमी<sup>3</sup> द्रव ध्यानपूर्वक पिपेट द्वारा लेकर एक 100 सेमी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में डालें। इसमें आसुत जल डालकर फ्लास्क के चिन्हित आयतन तक तनु कर लें। इसमें से 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन पिपेट द्वारा निकाल कर एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में डाल लें। इसमें लगभग 40 सेमी<sup>3</sup> आसुत जल तथा 1-2 बूँद फीनॉलपथेलिन सूचक की डालें। ब्यूरेट के प्रारंभिक पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी II में लिखें। फ्लास्क में लिए गए विलयनों के मिश्रण का मानकीकृत सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ तब तक अनुमापन करें जब तक विलयन में स्थायी हल्का गुलाबी वर्ण प्राप्त न हो जाए। अंतिम पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी II में लिखें। दोनों पाठ्यांकों का अंतर 20 सेमी<sup>3</sup> सिरके के विलयन के लिए आवश्यक सोडियम हाइड्रॉक्साइड का आयतन बताता है। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फलाकों के प्राप्त होने तक दुहराएँ। बचे हुए सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन को न फेंके। इसका उपयोग आप प्रयोग 2 और प्रयोग 3 के लिए करेंगे।

**2.4.4 प्रेक्षण**

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान =  $m_1 = \dots$  ग्रा  
 तोल बोतल + पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का द्रव्यमान =  $m_2 = \dots$  ग्रा  
 लवण को निकालने के बाद बोतल का द्रव्यमान =  $m_3 = \dots$  ग्रा  
 पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का द्रव्यमान =  $m_2 - m_3 = m = \dots$  ग्रा  
 पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का मोलर द्रव्यमान = 204.2 ग्रा मोल<sup>-1</sup>  
 पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का बनाया गया आयतन = 250 सेमी<sup>3</sup>  
 पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट की मोलरता,

$$M_1 = \frac{m \times 1000}{M_m \times 250} = \frac{m \times 4}{204.2} = \dots \text{मोल डेमी}^{-1}$$

**प्रेक्षण सारणी I**

पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट व सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

सिरके व मानकीकृत सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के बीच अनुपातन

क्रम संख्या	सिरके के विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1.	20			
2	20			
3	20			

### 2.4.5 परिकलन

(क) सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की सांद्रता का निर्धारण

पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट की मोलरता =  $M_1 = \dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट का आयतन =  $V_1 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

NaOH विलयन का इस्तेमाल किया गया आयतन (सारणी I में से) =  $V_2 = \dots$  सेमी<sup>3</sup>

NaOH विलयन की मोलरता =  $M_2 = ?$

समीकरण 2.20 का उपयोग करते हुए,

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$\begin{aligned} \text{NaOH विलयन की मोलरता} = M_2 &= \frac{M_1 V_1}{V_2} \\ &= \dots \text{मोल डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

(ख) सिरके के विलयन की सांद्रता का आकलन

NaOH की मोलरता =  $M_3 = M_2 = \dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

NaOH का इस्तेमाल किया गया आयतन (सारणी II से) =  $V_3 = \dots$  सेमी<sup>3</sup>

सिरके के विलयन का आयतन =  $V_4 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

सिरके के विलयन की मोलरता =  $M_4 = ?$

समीकरण 2.22 का उपयोग करके,

$$M_4 V_4 = M_3 V_3$$

$$\begin{aligned} M_4 &= \frac{M_3 V_3}{V_4} = 5 M_4 \\ &= \dots \text{मोल डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

क्योंकि 20 सेमी<sup>3</sup> सिरके को 100 सेमी<sup>3</sup> में तनु किया गया था, दिए गए सिरके की मोलरता

$$\begin{aligned} &= \frac{M_4 \times 100}{20} = 5 M_4 \\ &= \dots \text{मोल डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{दिए गए सिरके की सांद्रता} &= 5 M_4 \times \text{मोलर द्रव्यमान} \text{ ग्रा डेमी}^{-3} \\ &= \dots \text{ग्रा डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

### 2.4.6 परिणाम

सिरके के विलयन की मोलरता =  $\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

दिए गए सिरके की मोलरता =  $\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

दिए गए सिरके की सांद्रता =  $\dots$  ग्रा डेमी<sup>-3</sup>

आपने जो दिए गए सिरके की मोलरता व सांद्रता परिकलित की है उसकी तुलना सही मानों से कीजिए जो आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

## 2.5 प्रयोग 2 : सिरके में ऐसीटिक अम्ल का विश्लेषण द्वारा आकलन

पिछले प्रयोग में आपने अम्ल-क्षारक सूचक का उपयोग करके सिरके में ऐसीटिक अम्ल का

आकलन किया था। आपने यह भी ध्यान दिया होगा कि एक संतोषजनक सूचक अनुमापन के लिए कुछ आवश्यक परिस्थितियाँ होती हैं। उनको हम संक्षेप में इस प्रकार लिख सकते हैं :

- अनुमापक के थोड़े डाले गए आयतन के साथ वक्र में तीव्र pH परिवर्तन का क्षेत्र होना चाहिए।
- सूचक का pH क्षेत्र इसी pH परिवर्तन के अंतर्गत होना चाहिए।
- सूचक का आयतन कम से कम होना चाहिए।
- वर्ण परिवर्तन साफ व स्पष्ट होना चाहिए।
- पदार्थ वर्णहीन होना चाहिए।
- पदार्थ का विलयन बहुत तनु नहीं होना चाहिए।

इससे आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि रंगीन विलयनों और दुर्बल अम्लों व दुर्बल क्षारकों के बहुत तनु विलयनों का सही-सही अनुमापन अम्ल-क्षारक सूचकों का उपयोग करके नहीं किया जा सकता है। इन सभी कठिनाइयों के समाधान के लिए हम विभवमितीय अनुमापनों का उपयोग करते हैं।

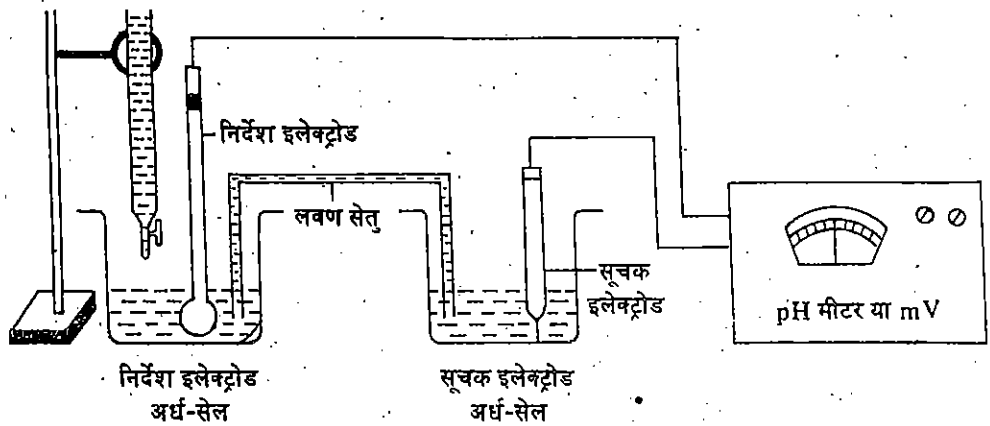
अर्ध सेल अभिक्रियाएँ : इलेक्ट्रोड पर हो रही उपचयन या अपचयन अभिक्रियाएँ होती हैं।

विद्युत्-विभव ( $E$ ) को वोल्ट ( $V$ ) में मापा जाता है। विभव की छोटी इकाई मिलीवोल्ट ( $mV$ ) है  
 $mV = 10^{-3} V$

अगले भाग में हम विभवमिति के नियम का संक्षेप में वर्णन करेंगे।

### 2.5.1 नियम

विभवमितीय अनुमापन में, तुल्यता-बिंदु, अनुमापन के समय विभव परिवर्तन को माप कर ज्ञात किया जाता है। चित्र-2.7 में विभवमितीय अनुमापन में प्रयुक्त होने वाला उपकरण दिखाया गया है।



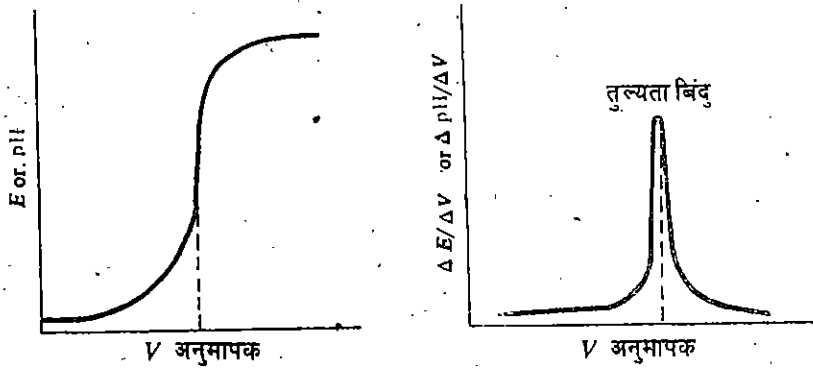
चित्र 2.7 : विभवमितीय अनुमापन के लिए उपकरण

सूचक इलेक्ट्रोड अर्ध-सेल (जिसका विभव विलयन की सांद्रता के साथ बदलता है) और निर्देश इलेक्ट्रोड अर्ध-सेल (जिसका विभव ज्ञात होता है) के बीच विभव को शुरू में तथा फिर अनुमापक के थोड़ी-थोड़ी मात्रा में डालने के बाद जैसे, हर 1 सेमी<sup>3</sup> डालने के बाद, मापते हैं। फिर तुल्यता बिंदु के करीब जब पाठ्यांक ज्यादा मानों से बदलता है, विभव को ज्यादा ध्यानपूर्वक मापा जाता है। विलयन की हर एक मात्रा डालने के बाद उसे अच्छी तरह हिलाया जाता है और पाठ्यांक को स्थिर होने दिया जाता है।

किसी विभवमितीय अनुमापन में तुल्यता बिंदु ज्ञात करने के लिए विभव और अनुमापक के आयतन के बीच एक ग्राफ खींचा जाता है जिससे एक अनुमापन वक्र प्राप्त होता है जैसा कि चित्र 2.8 (क) में दर्शाया गया है।

अनुमापन वक्र प्राप्त हो जाने पर हमको वह स्थिति देखनी चाहिए जहाँ वक्र सबसे अधिक सीधा हो। वक्र के सबसे सीधे हिस्से में से हम एक उर्ध्वाधर (vertical) रेखा खींच सकते हैं और इस रेखा का आयतन अक्ष पर प्रतिच्छेद (intersection) ज्ञात कर सकते हैं। इस विधि में अनिश्चितता को दूर करने के लिए हम एक दूसरा ग्राफ खींचते हैं जैसा कि चित्र 2.8 (ख) में दिखाया गया है। यह अनुमापन वक्र की ढाल का आलेख है अर्थात्, आयतन में परिवर्तन के साथ विभव में परिवर्तन ( $\Delta E/\Delta V$ ) का अनुमापक के आयतन के विरुद्ध। इससे मिलने वाला वक्र तुल्यता बिंदु पर

अधिकतम ऊँचाई तक पहुँचता है। तुल्यता बिंदु पर आयतन (V) आयतन अक्ष की चोटी से एक उर्ध्वाधर रेखा खींच कर ज्ञात किया जा सकता है।

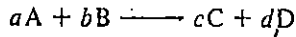


चित्र 2.8 : तुल्यता बिंदु के निर्धारण की विधियाँ (क) सामान्य आलेख (ख) प्रथम व्युत्पन्न

अब प्रश्न यह उठता है कि अनुमापन के साथ विभव परिवर्तन क्यों होते हैं? दिए गए तापमान पर मान लिया कि 298 के पर, सेल के इलेक्ट्रोडों का विभव दो कारकों पर निर्भर करता है :

- उन विलयनों की अभिक्रियाओं की प्रकृति पर जिनमें इलेक्ट्रोड डुबाए गए होते हैं।
- अभिक्रिया में भाग लेने वाली स्पीशीज की सांद्रता।

यद्यपि पहला कारक, किसी एक विशेष अभिक्रिया के लिए सुनिश्चित है, तथा भिन्न-भिन्न पदार्थों के अपचयन विभवों में परावर्तित होता है जबकि दूसरा कारक अनुमापन के समय विभव परिवर्तन के लिए उत्तरदायी है। विभव पर सांद्रता के प्रभाव को समझने के लिए हमको नेन्स्ट के समीकरण पर विचार करना होगा। सामान्य अपचयोपचय अभिक्रिया



के लिए 298 के पर नेन्स्ट समीकरण का रूप निम्न होता है :

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{n} \log_{10} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

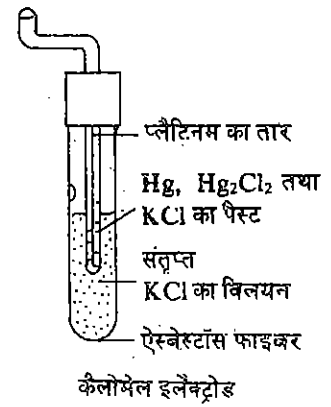
ऊपर लिखी समीकरण में, E, दी गई सांद्रता पर इलेक्ट्रोड विभव है, E<sup>0</sup>, मानक इलेक्ट्रोड विभव है, अर्थात् विलयन की 1M सांद्रता पर या गैस अवस्था में 1 atm पर, n अभिक्रिया में स्थानांतरित इलेक्ट्रॉनों की मोल संख्या है तथा A, B, C तथा D वे स्पीशीज हैं जिनकी सांद्रता बदलती रहती है। छोटे वर्ण, a, b, c तथा d, संतुलित अभिक्रिया में गुणांकों को दर्शाते हैं।

नेन्स्ट समीकरण का महत्वपूर्ण अनुप्रयोग, सावधानीपूर्वक बनाए गए सेल की प्रयोगात्मक तरीके से मापी गई वोल्टता से हाइड्रोजन आयन की सांद्रता या pH के निर्धारण में है। pH के विभवमितीय निर्धारण में, पहले एक सेल बनाया जाता है जिसमें सूचक इलेक्ट्रोड हाइड्रोजन आयनों में उत्क्रमणीय (reversible) होता है तथा उस विलयन में डूबा होता है जिसका pH ज्ञात करता है। जबकि निर्देश इलेक्ट्रोड सामान्यतः कैलोमल इलेक्ट्रोड होता है जिसका विभव ज्ञात होता है। दोनों के बीच संधि लवण-सेतु (salt-bridge) द्वारा या निर्देश इलेक्ट्रोड को सीधे एक ही विलयन में डूबा कर बनाई जाती है। निर्देश इलेक्ट्रोड और सूचक इलेक्ट्रोड द्वारा बनाए गए सेल की वोल्टता माप कर, नेन्स्ट समीकरण का उपयोग करके pH ज्ञात किया जा सकता है।

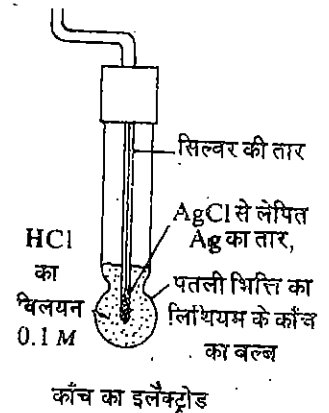
विभवमितीय विधि से pH को ज्ञात करने के लिए कई इलेक्ट्रोड निकाय उपलब्ध हैं। हमने कुछ की सूची सारणी 2.6 में दी है।

सारणी 2.6 : हाइड्रोजन आयन या pH माप के लिए इलेक्ट्रोड निकाय

सूचक इलेक्ट्रोड	निर्देश इलेक्ट्रोड
हाइड्रोजन	कैलोमल/सिल्वर-सिल्वर क्लोराइड
ऐन्टिमनी	"
क्विनहाइड्रोन	"
काँच	"



कैलोमल इलेक्ट्रोड

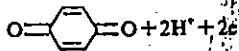


काँच का इलेक्ट्रोड

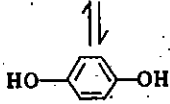
## मात्रात्मक विश्लेषण-1

काँच के इलेक्ट्रोड में अंदर तथा बाहर के काँच की सतहें अलग-अलग विभव पर होती हैं जिससे हमें संधि विभव (junction potential) प्राप्त होता है जो असममित (asymmetric) होता है और काँच के प्रकार तथा इलेक्ट्रोड के इस्तेमाल व वह कितना पुराना है, उस पर निर्भर करता है।

क्विनहाइड्रो, पैरा-क्विनोन व हाइड्रोक्विनोन का 1 : 1 मिश्रण होता है।



p-क्विनोन (Q)



क्विनॉल अथवा हाइड्रोक्विनोन (QH<sub>2</sub>)

काँच के इलेक्ट्रोड के लिए नेन्स्ट समीकरण का निम्न रूप होता है :

$$E = k - 0.0591 \log [\text{H}^+], \text{ या}$$

$$E = k + 0.0591 \text{ pH}$$

इसमें  $k$  असममित संधि विभव (asymmetry junction potential) है जो किसी काँच के इलेक्ट्रोड के लिए लगभग एक स्थिर कारक है।

क्विनहाइड्रो इलेक्ट्रोड के लिए नेन्स्ट समीकरण का निम्न रूप होता है :

$$E = 0.700 + 0.0591 \log [\text{H}^+]$$

$$E = 0.700 - 0.0591 \text{ pH}$$

इन समीकरणों से अंशशोधन (calibration) द्वारा सही-सही pH ज्ञात करना संभव होगा। pH मापी में मीटर सीधे ही pH इकाइयों में अंशशोधित होता है। रोजमर्रा के उपयोग में, हम ज्ञात pH के उभय प्रतिरोधी (buffer) विलयन द्वारा उपकरण का परीक्षण करते हैं और त्रुटियों के लिए समायोजन (adjustment) किया जाता है।

अब तक हम विभवमिति में pH मापी के मूल नियमों की चर्चा कर चुके हैं। अब हम pH मापी के मूल लक्ष्यों तथा परिचालन अंगों (operational parts) का अध्ययन करेंगे।

इससे पहले नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

### बोध प्रश्न 5

अनुमापन की विभवमितीय विधि के दो लाभ बताइए।

---



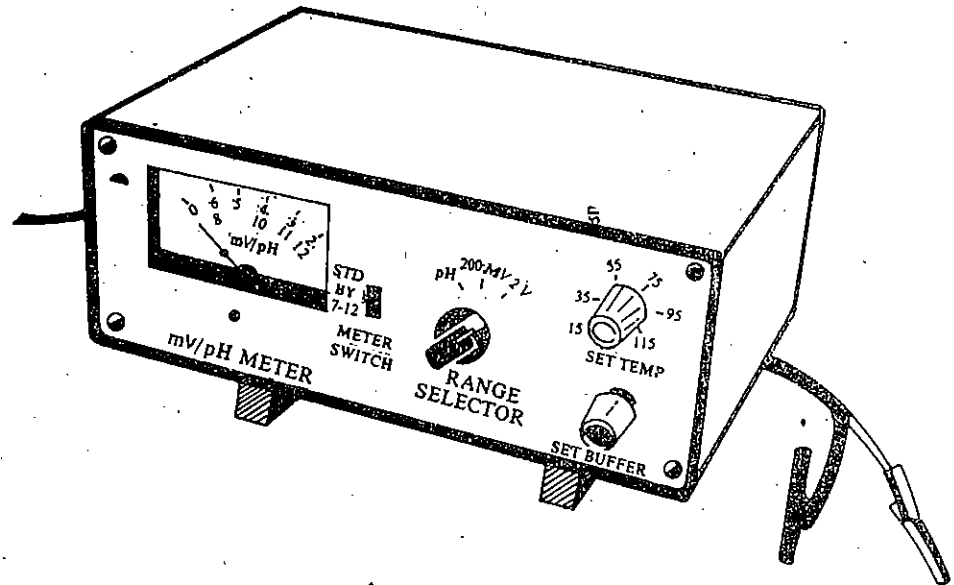
---



---

## 2.5.2 pH मापी

जिस pH मापी पर आप अपने प्रयोग करेंगे, उसे चित्र 2.9 में दर्शाया गया है।



चित्र 2.9 : pH मापी

### नियंत्रणों की व्याख्या

**पावर स्विच (power switch)** : यह यंत्र के पिछले भाग में स्थित होता है और यंत्र को बंद करता या चलाता है। यदि यंत्र को 220 V की प्रत्यावर्ती धारा (alternating current, AC) की विद्युत् दी जाए तथा स्विच ON की स्थिति में हो तो अगले हिस्से में स्थित प्रकाश उत्सर्जित डायोड (light emitting diode, LED) प्रदीप्त होने लगता है।

**परिसर वरणकारी (range selector) :** यह स्विच तीन स्थितियों में रखा जा सकता है जिन पर pH, 200 mV और 2 V लिखा गया है। वरणकारी से pH स्केल या 200 mV या 2 V स्केल को परिपथ (circuit) पर प्राप्त किया जाता है।

**मीटर स्विच (meter switch) :** यह एक सरकाने वाला स्विच है जिसकी तीन स्थितियाँ होती हैं। मध्य स्थिति, अतिरिक्त स्थिति (stand by) की तरह कार्य करती है। pH ज्ञात करने के लिए स्विच का उपयुक्त क्षेत्र चुना जाता है (7-2 या 7-12)

**तापमान नियंत्रण (set temperature) :** इसका विलयन के सापेक्ष pH मापी का तापमान नियत करने के लिए उपयोग होता है।

**शून्य नियंत्रण (set zero) :** वोल्टता मापन के लिए इस घुंड़ी का उपयोग मीटर पाठ्यांक शून्य करने के लिए होता है। pH मापन के समय, इस नियंत्रण का उपयोग मीटर को सूचक सेल के विलयन के pH पर नियत रखने के लिए होता है।

**ढाल नियंत्रण (set slope) :** यंत्र के पिछले हिस्से में दो ऐसी घुंड़ियाँ होती हैं। निचली घुंड़ी वोल्टता मापन के लिए परिपथ पर आ जाती है, अर्थात्, जब वरणकारी 200 mV या 2 V की स्थिति पर होता है। ऊपर वाली घुंड़ी तब काम करने लगती है जब वरणकारी pH स्थिति पर होता है। इन घुंड़ियों की कार्य-विधि आगे बताई गई है।

**सेल-संघि (cell-connection) :** वोल्टता या pH स्रोत को यंत्र से जोड़ने की दो व्यवस्थाएँ होती हैं। एक व्यवस्था में उन सेलों के लिए जिनमें कार्बन इलेक्ट्रोड होते हैं, काले व लाल वर्ण की मकर क्लिप (crocodile clips) से जोड़ा जाता है। pH मापन के लिए, काली क्लिप को निर्देश अर्ध-सेल से तथा लाल क्लिप को सूचक अर्ध-सेल से जोड़ा जाता है। दूसरी व्यवस्था में, यंत्र के पिछले हिस्से में व्यावसायिक काँच के इलेक्ट्रोड को प्लग करने के लिए एक सॉकेट लगा होता है और निर्देश इलेक्ट्रोड (उदाहरण के लिए कैलोमल इलेक्ट्रोड) को जोड़ने के लिए पास में एक और टर्मिनल होता है।

pH मापी के उपयोग से पहले इसका अंशशोधन आवश्यक है। यहाँ हम केवल pH मापन के लिए अंशशोधन की चर्चा करेंगे। विभव (E) मापन के लिए अंशशोधन आप mV/pH मापी के लिए दी गई निर्देश पुस्तिका में से पढ़ सकते हैं।

### 2.5.3 pH मापन के लिए pH मापी का अंशशोधन

#### आवश्यकताएँ

उपकरण	रासायनिक द्रव्य
कार्बन इलेक्ट्रोडों के साथ pH मापी	क्विन हाइड्रोजन KCl (लवण-सेतु के लिए)
बीकर (100 सेमी <sup>3</sup> ) - 3	

#### दिए गए विलयन

**pH 4 का उभय प्रतिरोधी बफर विलयन :** pH 4 की एक बफर टिकिया को 100 सेमी<sup>3</sup> के आयतनी फ्लास्क में घोलकर इसे प्राप्त किया जाता है। बफर टिकिया को पहले थोड़े आसुत जल में घोलते हैं तथा फिर और अधिक आसुत जल डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लेते हैं। दूसरे तरीके में, यह विलयन 10.21 ग्रा पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट को घोलकर तथा फिर विलयन को 1 डेमी<sup>3</sup> बनाकर प्राप्त किया जाता है।

**pH 7 का उभय प्रतिरोधी विलयन :** pH 7 की बफर टिकिया को 100 सेमी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में आसुत जल में घोलकर इसे प्राप्त किया जाता है। बफर टिकिया को पहले थोड़े से आसुत जल में घोलते हैं तथा फिर और अधिक आसुत जल डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लेते हैं। दूसरी तरह से 3.40 ग्रा पोटैशियम डाइहाइड्रोजन फॉस्फेट (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) और 3.55 ग्रा डाइसोडियम हाइड्रोजन फॉस्फेट (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) को आसुत जल में घोलकर और विलयन को 1 डेमी<sup>3</sup> बनाकर भी यह विलयन प्राप्त किया जा सकता है।

**लवण-सेतु बनाने की विधि :** लगभग 3 ग्रा KCl और 0.3 ग्रा ऐगार (agar) पाउडर को 10 सेमी<sup>3</sup> जल में घोलकर एक उपयुक्त जेली बना ली जाती है। इस मिश्रण को एक छोटे बीकर में भाप तापक (steam bath) या जल ऊष्मक पर गर्म किया जाता है जिससे एक स्वच्छ विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन को गर्म रहते ही एक U नली में भर लिया जाता है और नल के पानी के नीचे ठंडा कर लिया जाता है। यह मिश्रण एक जेल (gel) के रूप में जम जाता है।

**pH मापी के अशशोधन की कार्य विधि**

नीचे बतायी गयी कार्य-विधि इस बात पर आधारित है कि निर्देश अर्ध-सेल तथा सूचक अर्ध-सेल दोनों क्विनहाइड्रोन इलेक्ट्रोड हैं और ये कार्बन छड़ों से बने होते हैं जिनको उस विलयन में डाला जाता है जिसमें क्विनहाइड्रोन डाला गया होता है। निस्संदेह यह सबसे सरल तथा सस्ती विधि है। फिर भी, इस यंत्र को थोड़े से रूपांतरण के साथ किसी भी इलेक्ट्रोड निकाय के लिए इस्तेमाल किया जा सकता है। क्रमानुसार इस कार्य-विधि के सारे चरण नीचे दिए गए हैं :

1. pH 7 का लगभग 20 सेमी<sup>3</sup> बफर विलयन दो 100 सेमी<sup>3</sup> के बीकरों में लें।
2. दोनों विलयनों को संतृप्त (saturate) करने के लिए जरूरी क्विनहाइड्रोन डालें।
3. एक ऐगार-ऐगार का लवण-सेतु लें जिसमें संतृप्त KCl का विलयन हो और इसे दोनों बीकरों में डाल दें। इसके विकल्प में एक 20 सेमी लंबी निस्संदक पत्र (filter paper) की पट्टी लें और उसको मोड़ लें। इस पट्टी को संतृप्त KCl विलयन में भिगा कर लवण-सेतु की तरह इस्तेमाल करें।
4. दोनों बीकरों में एक-एक कार्बन-इलेक्ट्रोड डालें। विलयन को थोड़ी देर हिलाएँ। इलेक्ट्रोड को मकर क्लिपों की सहायता से pH मापी से जोड़ें। काले मकर क्लिप से निर्देश अर्ध-सेल और लाल मकर क्लिप से सूचक अर्ध-सेल को जोड़ें।
5. यंत्र को 220 V की प्रत्यावर्ती धारा के लिए प्लग करें। पिछले हिस्से में स्थित पावर स्विच को चालू करें। अगले हिस्से में स्थित प्रकाश उत्सर्जन डायोड प्रदीप्त होना चाहिए।
6. वरणकारी को pH मोड पर सेट करें और मीटर स्विच को 7-2 स्थिति में लाएँ।
7. विलयन का तापमान मापें और तापमान नियंत्रण घुंड़ी को घुमाकर उस तापमान पर ले आएँ।
8. शून्य नियंत्रण (set zero control) की सहायता से मीटर पाठ्यांक को 7.0 पर ले आएँ।
9. मीटर स्विच को सरका कर STD. BY स्थिति पर ले आएँ।
10. बीकर में से सूचक इलेक्ट्रोड व लवण-सेतु को निकाल लें। इसको आसुत जल से धो लें। दूसरे नए 100 सेमी<sup>3</sup> के बीकर में 20 सेमी<sup>3</sup> pH = 4 का बफर विलयन ले लें। इसको संतृप्त करने के लिए प्रचुर मात्रा में क्विनहाइड्रोन डालें। विलयन को थोड़ी-देर तक हिलाएँ। सूचक कार्बन इलेक्ट्रोड को दोबारा विलयन में डुबा दें तथा लवण-सेतु भी डाल दें। यदि आप निस्संदक पत्र का लवण-सेतु इस्तेमाल कर रहे हों तो दूसरी बार एक नया सेतु बनाकर इस्तेमाल करें।
11. मीटर स्विच-ब्रिज (meter switch-bridge) को 7-2 स्थिति पर लाएँ। मीटर पाठ्यांक 4.0 होना चाहिए। यदि ऐसा न हो तो यंत्र के पिछले हिस्से में स्थित निची घुंड़ी द्वारा इसको 4.0 पर ले आएँ।

अगले भाग में हम सिरके में ऐसीटिक अम्ल के आकलन के लिए प्रयोगात्मक कार्य-विधि का वर्णन करेंगे।

**2.5.4 आवश्यकताएँ**

**उपकरण**

- ब्यूरेट (20 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- पिपेट (20 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- बीकर (100 सेमी<sup>3</sup>) - 2
- आयतनी प्लास्क (100 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- pH मापी - 1
- कार्बन इलेक्ट्रोड - 2
- ब्यूरेट स्टैंड क्लैप के साथ - 1

**रासायनिक द्रव्य**

- सिरका
- क्विनहाइड्रोन
- पोटैशियम क्लोराइड (लवण सेतु बनाने के लिए)

**दिए गए विलयन**

0.1 M सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन : प्रयोग 1 में इस्तेमाल किया गया मानकीकृत सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन यहाँ भी इस्तेमाल किया जा सकता है।

यदि आप निस्संदक पत्र का लवण सेतु इस्तेमाल कर रहे हों तो ध्यान रहे कि यह सूख न जाए।

अनुमापक की सांद्रता उस विलयन से सामान्यतः 5 से 10 गुना अधिक होती है जिसका अनुमापन करना होता है। ऐसा आयतन में कम से कम संभव आयतन परिवर्तन के लिए किया जाता है।



## 2.5.5 कार्य-विधि

- 3 सेमी<sup>3</sup> सिरके को एक 100 सेमी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में लेकर तथा उसमें चिन्ह तक आसूत जल डालकर सिरके का समांगी विलयन बनाएँ।
- पहले बताए गए तरीके से pH मापी का अंशशोधन करें।
- एक 100 सेमी<sup>3</sup> के बीकर में पिपेट की सहायता से 20 सेमी<sup>3</sup> सिरके का विलयन डालें। pH मापी का अंशशोधन करने के पश्चात्, सूचक इलेक्ट्रोड व लवण सेतु को धो लें फिर pH 4 के बफर विलयन को हटाकर सिरके का विलयन ले लें। इसमें सूचक इलेक्ट्रोड डाल दें। सिरके के विलयन व pH 7 के बफर विलयन को भी लवण सेतु से जोड़ें। अगर आप निस्स्यंदक पत्र का लवण सेतु इस्तेमाल कर रहे हों तो नए निस्स्यंदक पत्र को KCl के संतृप्त विलयन में डुबा कर इस्तेमाल करें।
- मीटर स्विच को सरका कर 2-7 की स्थिति में लाएँ। इस विलयन का pH पढ़कर प्रेक्षण सारणी I में लिख लें।
- 10 सेमी<sup>3</sup> की ब्यूरेट में 0.1M मानकीकृत सोडियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन भर लें। सोडियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन, जो प्रयोग 1 में इस्तेमाल करने के बाद बचा है, उसे आप यहाँ उपयोग में ला सकते हैं। ब्यूरेट से एक बार में 0.1 सेमी<sup>3</sup> की मात्रा में NaOH डालना शुरू करें जैसा कि प्रेक्षण सारणी-I में दिया गया है। हर बार 0.1 सेमी<sup>3</sup> NaOH डालने के बाद विलयन को अच्छी प्रकार से हिला लें तथा विलयन का pH मीटर से पढ़ें। pH के मान प्रेक्षण सारणी I में लिख लें।
- pH व NaOH के आयतन के बीच ग्राफ शीट पर ग्राफ खींचें। इसके साथ-साथ  $\Delta\text{pH}/\Delta V$  व NaOH के आयतन के बीच भी एक ग्राफ खींचें।

## 2.5.6 प्रेक्षण

सिरके के विलयन का आयतन =  $V_2 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

मानकीकृत NaOH के विलयन की =  $M_1 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>  
मोलरता (प्रयोग 1 में परिकलित)

प्रेक्षण सारणी I

ब्यूरेट पाठ्यांक		NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)	pH	$\Delta V$	$\Delta\text{pH}$	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta V}$
प्रारंभिक	अंतिम					
		0.0				
		0.1				
		0.2				
		0.3				
		0.4				
		0.5				
		0.6				
		0.7				
		0.8				
		0.9				
		1.0				
		1.1				
		1.2				
		1.3				
		1.4				
		1.5				

ब्यूरेट पाठ्यांक		NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)	pH	ΔV	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$
प्रारंभिक	अंतिम					
		1.6				
		1.7				
		1.8				
		1.9				
		2.0				
		2.1				
		2.2				
		2.3				
		2.4				

### 2.5.7 परिकलन

ग्राफ में देखकर NaOH के उस आयतन को ज्ञात करें जो सिरके के विलयन में विद्यमान ऐसीटिक अम्ल के पूर्ण उदासीनीकरण के लिए आवश्यक है। मान लिया कि यह आयतन  $V_1$  है। निम्न समीकरण का उपयोग करके सिरके के विलयन की मोलरता,  $M_2$ , परिकलित करें।

$$M_1V_1 = M_2V_2 \text{ (समीकरण 2.22 के समान)}$$

$$M_2 = \frac{M_1 \times V_1}{V_2}$$

= .....मोल डेमी<sup>-3</sup>

क्योंकि 3 सेमी<sup>3</sup> सिरके को 100 सेमी<sup>3</sup> में तनु किया गया है इसलिए दिए गए सिरके की मोलरता,

$$= \frac{M_2 \times 100}{3}$$

= .....मोल डेमी<sup>-3</sup>

$$\text{दिए गए सिरके की सांद्रता} = \frac{M_2 \times 100 \times \text{मोलर द्रव्यमान}}{3} \text{ ग्रा डेमी}^{-3}$$

= .....ग्रा डेमी<sup>-3</sup>

### 2.5.8 परिणाम

सिरके की मोलरता = ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

दिए गए सिरके के विलयन की मोलरता = ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

दिए गए सिरके की सांद्रता = ..... ग्रा डेमी<sup>-3</sup>

ऊपर दिए गए सिरके की मोलरता व सांद्रता के मानों की तुलना सही मानों से कीजिए कि जो आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

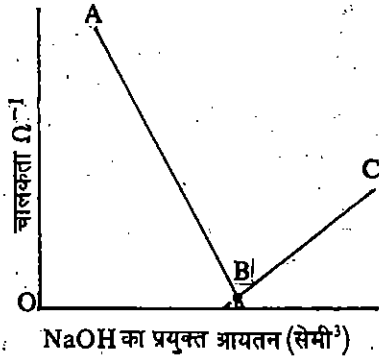
## 2.6 प्रयोग 3 : सिरके में ऐसीटिक अम्ल का चालकतामिति द्वारा आकलन

प्रतिरोधक (resistance) के व्युत्क्रम (reciprocal) को चालकता कहते हैं। इसको व्युत्क्रम ओम ( $\Omega^{-1}$ ) में मापा जाता है। जिसके लिए सीमेंज़ (seimens), S, पद का इस्तेमाल होता है।

पिछले प्रयोग में हमने विभवमिति की चर्चा की थी जो तुल्यता बिंदु ज्ञात करने की एक विद्युत् रासायनिक विधि है। इस प्रयोग में हम चालकतामिति (conductometry) की चर्चा करेंगे जो तुल्यता बिंदु ज्ञात करने की एक और विद्युत् रासायनिक विधि है। इसमें तुल्यता बिंदु के निर्धारण के लिए चालकता परिवर्तन की दर को डाले गए अनुमापक के फलन के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। चालकतामितीय अनुमापन विशेष रूप से अत्यधिक तनु विलयनों के लिए उपयोगी होते हैं। प्रयोगात्मक कार्य-विधि को विस्तार से पढ़ने से पूर्व, हम चालकतामिति के मूल नियमों की चर्चा करेंगे।

## 2.6.1 नियम

किसी विलयन की विद्युत् चालकता उसकी धारा प्रवाहित करने की क्षमता (current carrying capacity) का माप होती है। इसलिए इसका निर्धारण कुल अपनी सांद्रता (ionic strength) तथा आयनों की गतिशीलता (mobility) द्वारा किया जाता है। चालकतामितीय अनुमापन में आयनी स्पीशीज़ को उदासीनीकरण द्वारा अनआयनी रूपों में परिवर्तित किया जाता है जैसा कि अम्ल-क्षारक व अवक्षेपण आदि अनुमापनों में करते हैं। चालकतामितीय अनुमापनों में हम एक AC स्रोत का इस्तेमाल करके विद्युत् अपघट्य (electrolyte) के विलयन की चालकता मापते हैं। विद्युत् प्रवाह के लिए AC स्रोत का इस्तेमाल इलेक्ट्रोडों पर आयनी स्पीशीज़ के निक्षेपण (deposition) को रोकने के लिए किया जाता है। तुल्यता बिंदु को ग्राफ की सहायता से ज्ञात कर सकते हैं जो चालकता में परिवर्तन व अनुमापक के प्रयुक्त आयतन के बीच खींचा जाता है। प्रबल अम्ल और प्रबल क्षारक अनुमापन के लिए चित्र 2.10 में दिया गया अनुमापन वक्र देखिए।



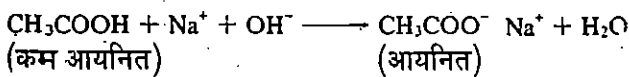
चित्र 2.10 : प्रबल अम्ल (HCl)-प्रबल क्षारक (NaOH) अनुमापन के लिए चालकतामितीय अनुमापन वक्र

अम्ल-क्षारक अनुमापन में, H<sup>+</sup> और OH<sup>-</sup> आयनों की मोलर चालकता बहुत अधिक होती है। इस कारण से और जल की कम चालकता से, अम्ल-क्षारक अनुमापनों के तुल्यता बिंदु काफी सुस्पष्ट होते हैं (देखिए चित्र 2.10)। उदाहरण के लिए एक प्रबल अम्ल जैसे, HCl के एक प्रबल क्षारक जैसे NaOH के साथ अनुमापन को लीजिए। शुरू की अवस्था में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की चालकता हाइड्रोजन और क्लोराइड आयनों की उपस्थिति के कारण होती है। जैसे-जैसे क्षार डाला जाता है, धीरे-धीरे धीमी गति व कम चालकता वाले सोडियम आयनों द्वारा हाइड्रोजन आयन प्रतिस्थापित होते जाते हैं।



इस प्रकार सोडियम हाइड्रॉक्साइड के लगातार डालते रहने से चालकता जब तक कम होती रहती है जब तक अम्ल का पूर्ण रूप से उदासीनीकरण नहीं हो जाता है। इस बिंदु के बाद किसी भी मात्रा में सोडियम हाइड्रॉक्साइड डालने से अधिक चालकता के हाइड्रॉक्साइड आयन विलयन में आ जाते हैं। इसलिए सबसे कम मान दर्शाने के बाद चालकता फिर से बढ़नी शुरू हो जाती है। चालकता और क्षार के आयतन के बीच ग्राफ पेपर पर ग्राफ खींचने के बाद चित्र 2.10 में दिए गए वक्र के समान अनुमापन वक्र प्राप्त होगा। इस चित्र में वक्र AB चालकता में कमी तथा वक्र BC चालकता में वृद्धि दर्शाते हैं। इन दोनों वक्रों के प्रतिच्छेद (intersection) का बिंदु, B, तुल्यता बिंदु को दर्शाता है। बिंदु B से अक्ष पर खींची गई रेखा तुल्यता बिंदु प्राप्त करने के लिए आवश्यक NaOH का आयतन दर्शाती है।

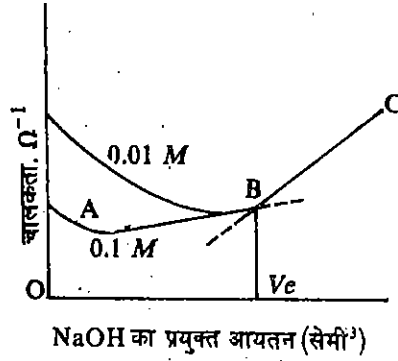
आइए अब हम अपने प्रयोग की तरफ ध्यान दें। इसमें आप सिरके में विद्यमान ऐसीटिक अम्ल का एक प्रबल क्षार, सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन करेंगे। शुरू में, अम्ल के कम वियोजन (dissociation) के कारण, विलयन की चालकता कम होगी। क्षार डालने के बाद अत्यधिक आयनित सोडियम ऐसीटेट लवण बनता है और इसलिए चालकता बढ़ने लगती है।



जब अम्ल पूर्ण रूप से उदासीनीकृत हो जाता है तब उसमें और अधिक क्षार डालने से उच्च चालकता वाले हाइड्रॉक्साइड आयन अधिक मात्रा में बनते हैं। इससे विलयन की चालकता पहले

किसी मोलर सांद्रता वाले पदार्थ के 1 मीटर घन की चालकता को मोलर चालकता कहते हैं। इसका मात्रक  $\Omega^{-1} \text{मी}^2 \text{मोल}^{-1}$  है।

से भी अधिक तेजी से बढ़ने लगती है। चालकता व क्षार के आयतन के बीच ग्राफ खींचने पर दो वक्र प्राप्त होते हैं और उनके प्रतिच्छेद बिंदु से तुल्यता बिंदु प्राप्त होता है (चित्र 2.11 देखिए)।



चित्र 2.11 : ऐसीटिक अम्ल का सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन

विलयन की चालकता चालकतामापी द्वारा मिली सीमेंज (mS) में मापी जाती है। अब हम चालकतामापी की मूल विशेषताओं का अध्ययन करेंगे।

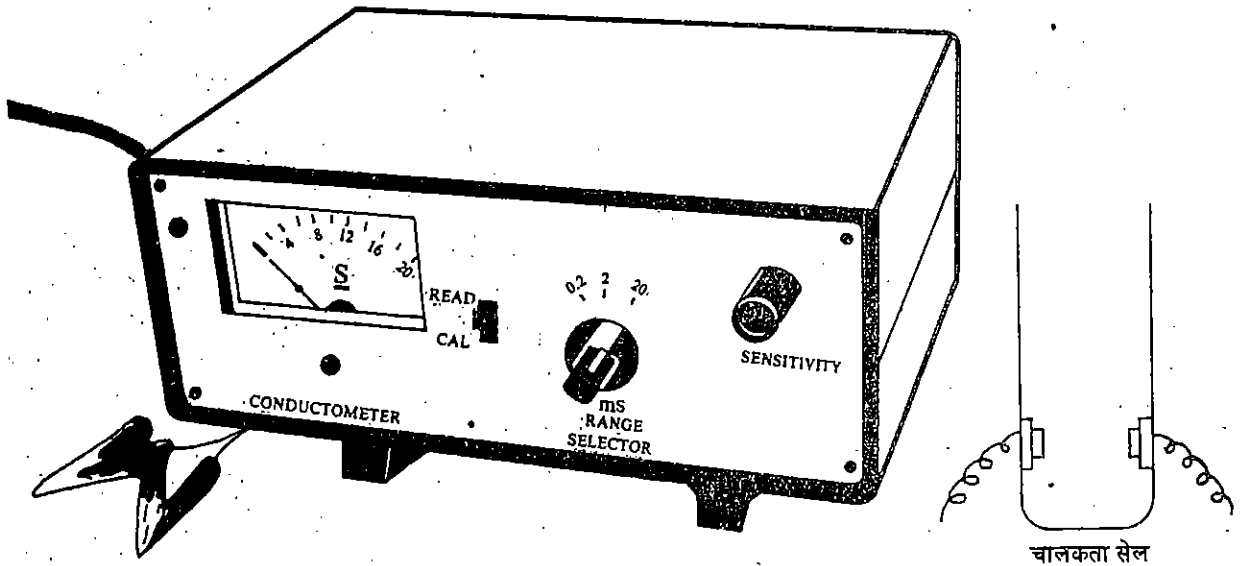
### बोध प्रश्न 6

चित्र 2.11 को देखकर नीचे दिए गए कथनों में से सही कथन/कथनों को चुनिए।

- वक्र AB की ढाल (slope) प्राप्त हुए सोडियम ऐसीटेट के आयतन के कारण बढ़ी हुई चालकता को दर्शाती है।
- वक्र के भाग AB द्वारा प्रदर्शित चालकता में वृद्धि उच्च चालकता वाले हाइड्रॉक्साइड आयनों के कारण होती है।
- वक्र के भाग BC द्वारा प्रदर्शित चालकता में वृद्धि अधिक हाइड्रॉक्साइड आयनों के कारण होती है।

### 2.6.2 चालकतामापी

जैसा चालकतामापी आप इस्तेमाल करेंगे, चित्र 2.12 में दिखाया गया है।



चित्र 2.12 : चालकतामापी और चालकता सेल

### नियंत्रणों की व्याख्या

**पावर स्विच (power switch)** : यह उपकरण के पिछले हिस्से में स्थित होता है और उपकरण को चालू या बंद करता है। जब यह चालू अवस्था में हो और उपकरण को 220 वोल्ट की प्रत्यावर्ती धारा की विद्युत् प्रदान की जाए तो अगले हिस्से में स्थित LED प्रदीप्त हो जाएगा।

**परिसर वरणकारी (range selector) :** यह एक घूमनेवाला वरणकारी स्विच है और इसकी तीन स्थितियाँ हो सकती हैं। इनको 0.2, 2 और 20 द्वारा चिन्हित किया गया है जो मीटर के स्केल पर मिली सीमेंज (mS) में पूरे विक्षेपण (deflection) को दर्शाती हैं।

**मोड वरणकारी (mode selector) :** यह एक सरकने वाला वरणकारी स्विच होता है जो उपकरण को अंशशोधित मोड (calibrating mode) या पाठ्य मोड (read mode) पर नियत करता है। इन स्थितियों के लिए 'CAL' और 'READ' लिखा गया है। CAL अवस्था में उपकरण के अंदर स्थित मानक प्रतिरोधक (standard resistor) चालकता सेल को प्रतिस्थापित कर देता है।

**सुग्राहिता (sensitivity) :** यह घुंड़ी मीटर पाठ्यांक को अंशशोधन अवस्था में नियत करने के लिए उपयोग में लाई जाती है।

### 2.6.3 चालकतामापी का अंशशोधन

उपकरण को 220 वोल्ट की प्रत्यावर्ती धारा की विद्युत् वाले स्विच में प्लग कीजिए। पिछले हिस्से में स्थित पावर स्विच को चलाइए। ऐसा करने से अगले हिस्से में स्थित प्रकाश उत्सर्जित डायोड (LED) प्रदीप्त होना चाहिए।

1. मोड वरणकारी को 'CAL' पर लाइए।
2. परिसर वरणकारी को 0.2, 2 या 20 पर रखिए।
3. सुग्राहिता घुंड़ी की सहायता से मीटर पाठ्यांक को 1.0 पर लाइए।

जब परिसर वरणकारी को नई स्थिति में लाया जाए तब अंशशोधन को दोबारा देखना उचित होगा। यदि कुछ विसामान्यता (deviation) नजर आए तो मीटर पाठ्यांक को सुग्राहिता घुंड़ी की सहायता से 1.0 पर लाइए। अगले भाग में हम सिरके में ऐसीटिक अम्ल के आकलन के लिए प्रयोभात्मक कार्य-विधि का वर्णन करेंगे।

### 2.6.4 आवश्यकताएँ

उपकरण	रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (10 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	सिरका
पिपेट (20 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	
चालकतामापी - 1	
चालकता सेल - 1	
काँच की छड़ (विलोडक) - 1	
ब्यूरेट स्टैंड क्लैम्प के साथ - 1	

#### दिए गए विलयन

**0.1 M सोडियम हाइड्रॉक्साइड का विलयन :** इस प्रयोग के लिए आप प्रयोग 1 से बचा हुआ मानकीकृत सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन इस्तेमाल कर सकते हैं।

### 2.6.5 कार्य-विधि

सिरके के 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन को पिपेट की सहायता से चालकता सेल में लें। (सिरके का जो विलयन आपने प्रयोग 2 के लिए बनाया था उसे ही यहाँ पर भी उपयोग में लाएँ)।

1. 10 सेमी<sup>3</sup> की ब्यूरेट में NaOH का विलयन लें।
2. चालकतामापी को विद्युत् स्रोत और चालकता सेल से जोड़ें। मीटर स्विच को 'CAL' पर रखकर उपकरण को चलाएँ।
3. परिसर वरणकारी घुंड़ी को 2mS पर रखते हुए सुग्राहिता घुंड़ी को घुमाकर मीटर को अंशशोधित कर लें ताकि यह 1.0 का पाठ्यांक दर्शाए।
4. मीटर स्विच को 'READ' मोड पर लाएँ। विलयन की चालकता को पढ़ें (पढ़ते हुए विलोडक (stirrer) को विलयन के ऊपर ही रखें) और इस मान को प्रेक्षण सारणी I में लिख लें।
5. प्रेक्षण सारणी I के अनुसार NaOH को ब्यूरेट द्वारा डालना शुरू करें। NaOH की थोड़ी-थोड़ी मात्रा डालने के बाद हर बार विलयन को अच्छी तरह हिलाएँ और विलोडक को विलयन के ऊपर रखकर चालकता का मान पढ़ें। सभी चालकता मानों को प्रेक्षण सारणी I में लिख लें।
6. चालकता और NaOH के आयतन के बीच एक ग्राफ खींच लें।

### 2.6.6 प्रेक्षण

सिरके के विलयन का आयतन =  $V_2 = 20$  सेमी<sup>3</sup>  
 मानकीकृत NaOH की मोलरता =  $M_1 = \dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>  
 (प्रयोग 1 से परिकलित)

प्रेक्षण सारणी I

व्युटेट पाठ्यांक (सेमी <sup>3</sup> ) प्रारंभिक	अंतिम	NaOH का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)	चालकता (mS)
		0.0	
		0.1	
		0.2	
		0.3	
		0.4	
		0.5	
		0.6	
		0.7	
		0.8	
		0.9	
		1.0	
		1.1	
		1.2	
		1.3	
		1.4	
		1.5	
		1.6	
		1.7	
		1.8	
		1.9	
		2.0	
		2.1	
		2.2	
		2.3	
		2.4	
		2.5	
		2.6	
		2.7	
		2.8	
		2.9	
		3.0	

### 2.6.7 परिकलन

ग्राफ की सहायता से सिरके के विलयन में ऐसीटिक अम्ल के पूर्ण रूप से उदासीनीकरण के लिए आवश्यक NaOH का आयतन देख लें। मान लिया कि यह आयतन  $V_1$  है। हम सिरके के विलयन की मोलरता का परिकलन निम्न सूत्र द्वारा कर सकते हैं (समीकरण 2.22 के समान):

$$M_2 V_2 = M_1 V_1$$

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2}$$

= ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

चूँकि 3 सेमी<sup>3</sup> सिरके को 100 सेमी<sup>3</sup> विलयन में तनु किया गया है इसलिए दिए गए सिरके की मोलरता,

$$= \frac{M_2 \times 100}{3}$$

= ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

$$\text{दिए गए सिरके की सांद्रता} = \frac{M_2 \times 100 \times \text{मोलर द्रव्यमान}}{3}$$

= ..... ग्रा डेमी<sup>-3</sup>

### 2.6.8 परिणाम

सिरके के विलयन की मोलरता = ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

दिए गए सिरके के नमूने की मोलरता = ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

दिए गए सिरके की सांद्रता = ..... ग्रा डेमी<sup>-3</sup>

परिकलित मोलरता व दिए गए सिरके की सांद्रता की तुलना सही मानों से कीजिए जो आप अपने परामर्शदाता से ले सकते हैं।

इस इकाई के तीनों प्रयोगों में आपने सिरके के विलयन का अनुमापन तीन भिन्न-भिन्न अनुमापनी विधियों द्वारा किया है। अब इन प्रयोगों के परिणामों को नीचे दी गई सारणी में लिखें :

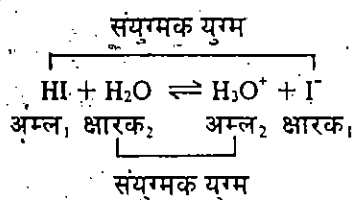
	प्रयोग 1	प्रयोग 2	प्रयोग 3
सांद्रता के सही मान (ग्रा डेमी <sup>-3</sup> में)			
परिकलित सांद्रता (ग्रा डेमी <sup>-3</sup> में)			

अपनी प्रयोग पुस्तिका में इन प्रयोगों के परिणामों की यथार्थता, समय व सुविधा के बारे में टिप्पणी लिखें।

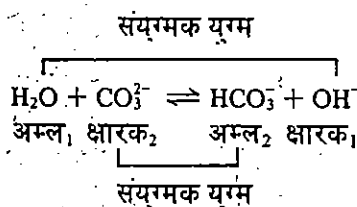
अब तक आपने जो कुछ सीखा है उसके आधार पर आप कुछ व्यावसायिक उत्पादों के विश्लेषण के लिए प्रयोग डिजाइन कर सकते हैं जैसे, नींबू के रस में सिट्रिक अम्ल का आकलन, अंगूर में टार्टरिक अम्ल का आकलन, शीत पेयों में फॉस्फोरिक अम्ल का आकलन, एस्पिरिन में ऐसीटिल सेलिसिलिक अम्ल का आकलन, आदि।

## 2.7 बोध प्रश्नों के उत्तर

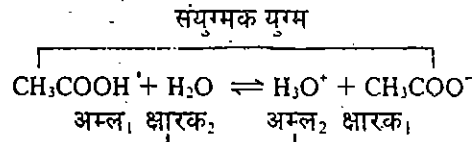
1) क)



ख)

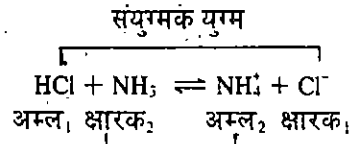


ग)



संयुग्मक युग्म

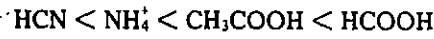
घ)



संयुग्मक युग्म

- 2) क) (i) अम्लीय (ii)  $(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4}$  मोल डेमी<sup>-3</sup>  
 $(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-10}$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

ख) अम्लीय प्रबलता का बढ़ता हुआ क्रम इस प्रकार है:-



$$\begin{aligned} \text{HCOOH का } pK_s &= -\log K_s \\ &= -\log 1.8 \times 10^{-4} \\ &= -(\log 1.8 + 10^{-4}) \\ &= -(0.2553 - 4) \\ &= 3.7 \end{aligned}$$

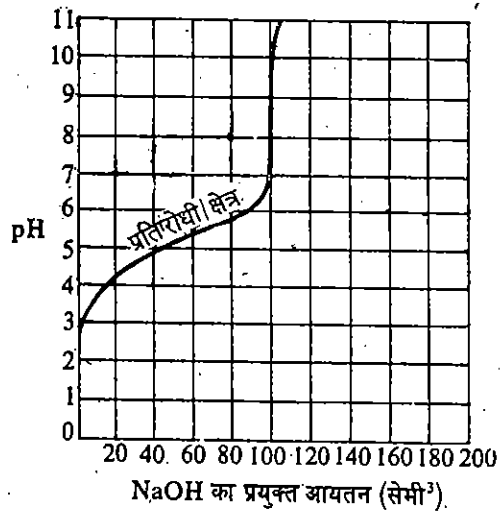
$$\text{HCN का } pK_s = 9.31$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ का } pK_s = 9.24$$

$$\text{CH}_3\text{COOH का } pK_s = 4.74$$

3) मेथिल औरेंज

4)



चित्र 2.3 का हिस्सा

- 5) i) विभवमितीय अनुमापन काफी यथार्थ परिणाम देता है।  
 ii) दुर्बल अम्ल व दुर्बल क्षारक के बीच अनुमापन की विभवमिति द्वारा किया जा सकता है।  
 iii) अम्लीय या क्षारकीय अंशों के लिए रंगीन विलयनों का अनुमापन भी किया जा सकता है।

6) क और ग



## इकाई 3 अम्ल क्षारक अनुमापन-II

### इकाई की रूपरेखा

- 3.1 प्रस्तावना
  - उद्देश्य
- 3.2 प्रयोग 4 : सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का सूचक विधि द्वारा निर्धारण नियम
  - आवश्यकताएँ
  - कार्य-विधि
  - प्रेक्षण
  - परिकलन
  - परिणाम
- 3.3 बोध प्रश्नों के उत्तर

### 3.1 प्रस्तावना

इकाई 2 में हमने अम्ल-क्षारक अनुमापनों के मूल नियम की चर्चा की थी। तीन विभिन्न तकनीकों का उपयोग करके आपने सिरके में ऐसीटिक अम्ल के विश्लेषण के लिए अनुमापन के मूल नियम पर आधारित प्रयोग किए। इस इकाई में हम सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण के विश्लेषण के लिए अम्ल-क्षारक अनुमापन विधि का विस्तार कर रहे हैं। अनुमापन की यह विधि आपको कुछ महत्वपूर्ण औद्योगिक विश्लेषणों के मूल नियम समझने में सहायता देगी जैसे, सोडा क्षार (soda ash), सोडियम कार्बोनेट, सोडियम कार्बोनेट-सोडियम बाइ-कार्बोनेट मिश्रण, व्यावसायिक कोस्टिक सोडा, धोने का सोडा, इत्यादि का विश्लेषण। इन सब पदार्थों का विश्लेषण चालकतामिति, विभवमिति या अम्ल-क्षारक सूचक विधियों द्वारा किया जा सकता है। इस इकाई में सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिश्रण के विश्लेषण के लिए हम केवल अम्ल-क्षारक सूचक विधि की चर्चा करेंगे।

#### उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप:

- सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिश्रण के अनुमापन के संदर्भ में अम्ल-क्षारक अनुमापन के नियम की व्याख्या कर सकेंगे,
- दिए गए हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन का मानकीकरण कर सकेंगे तथा उसके क्षारीय विलयनों के आकलन में इस्तेमाल कर सकेंगे, और
- दिए गए विलयन में सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड की सांद्रता का निर्धारण कर सकेंगे।

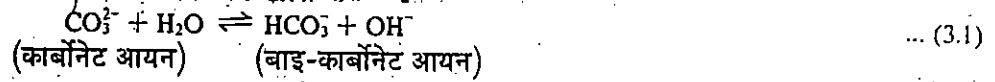
### 3.2 प्रयोग 4 : सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का सूचक विधि द्वारा निर्धारण

सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का अनुमापन मूल रूप से इकाई 2 में दिए गए अम्ल-क्षारक अनुमापन की व्याख्या के समान ही है, लेकिन इसमें एक से अधिक क्षेत्रों में तीव्र pH परिवर्तन होता है क्योंकि ऐसे अनुमापन में एक से अधिक तुल्यता बिंदु होते हैं। अनुमापन वक्र भी एक से अधिक तीव्र pH विच्छेद (breaks) दर्शाता है। प्रयोग करने से पहले हम इसके नियम की चर्चा करेंगे।

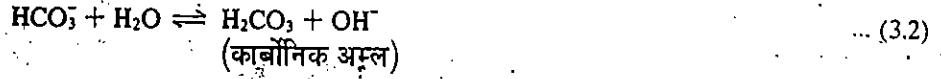
#### 3.2.1 नियम

इस अनुमापन से हम दो तुल्यता बिंदु देखते हैं। आप पूछ सकते हैं कि सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड का मिश्रण ऐसा व्यवहार क्यों दर्शाता है? इस प्रश्न के उत्तर के लिए हमें पहले अम्ल-क्षारक अनुमापनों में सोडियम कार्बोनेट विलयन की प्रकृति तथा उसके बाद सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण की प्रकृति का अध्ययन करना होगा। सोडियम

कार्बोनेट एक दुर्बल अम्ल ( $H_2CO_3$ ) तथा एक प्रबल क्षारक ( $NaOH$ ) का लवण है, ऐसे लवणों को जब जल में घोला जाता है तब ये संयुग्मी क्षारक (सोडियम कार्बोनेट में  $CO_3^{2-}$ ) की क्षारकता के कारण क्षारकों की प्रकृति दर्शाते हैं। इस साम्यावस्था को नीचे दी गई अभिक्रिया द्वारा दर्शाया जा सकता है जो जल-अपघटन (hydrolysis) कहलाती है :

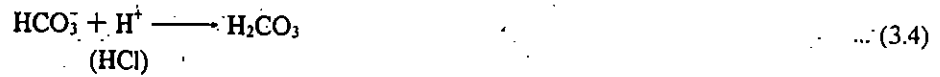


बाइ-कार्बोनेट आयन जल अपघटित होकर कार्बोनिक अम्ल देता है :



विलयन में इस प्रकार प्राप्त हुए  $OH^-$  आयन सोडियम कार्बोनेट की क्षारीय प्रकृति के लिए उत्तरदायी हैं।

जब सोडियम कार्बोनेट का प्रबल अम्ल के साथ अनुमापन किया जाता है, जैसे कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ, तब पहले कार्बोनेट आयन, बाइ-कार्बोनेट आयन में परिवर्तित होते हैं और बाद में कार्बोनिक अम्ल देते हैं। एक प्रबल अम्ल द्वारा संयुग्मी क्षारक के दुर्बल अम्ल को विस्थापित कर सकने की प्रकृति के कारण ऐसा होता है :



इन दोनों समीकरणों को जोड़कर हम निम्न तरह से लिख सकते हैं,

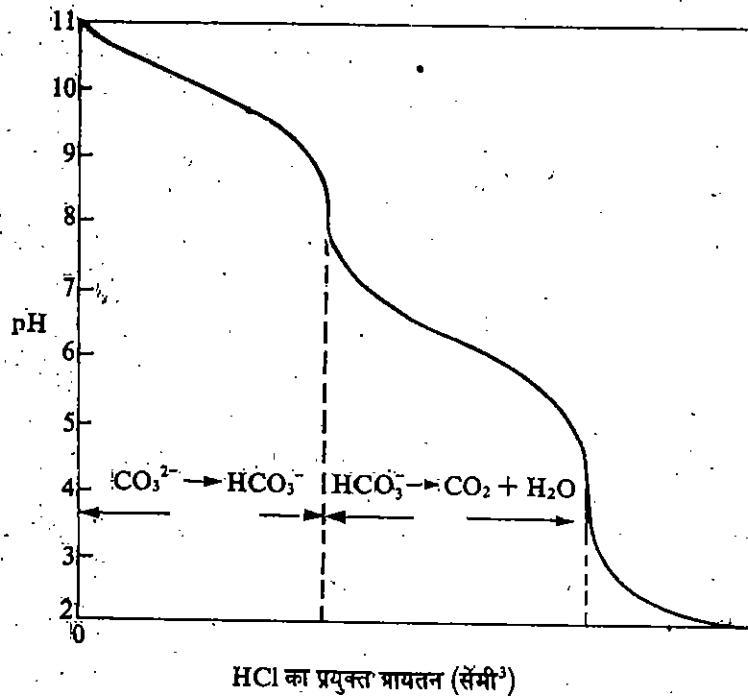


समीकरण 3.5 से हम देखते हैं कि  $p = 1$  तथा  $q = 2$ , समीकरण 1.8 (इकाई 1) में इन मानों को रखते हुए हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगी;

$$\frac{M_{Na_2CO_3} V_{Na_2CO_3}}{M_{HCl} V_{HCl}} = \frac{1}{2}$$

$$\text{अर्थात्, } M_{HCl} V_{HCl} = 2M_{Na_2CO_3} V_{Na_2CO_3} \quad \dots (3.6)$$

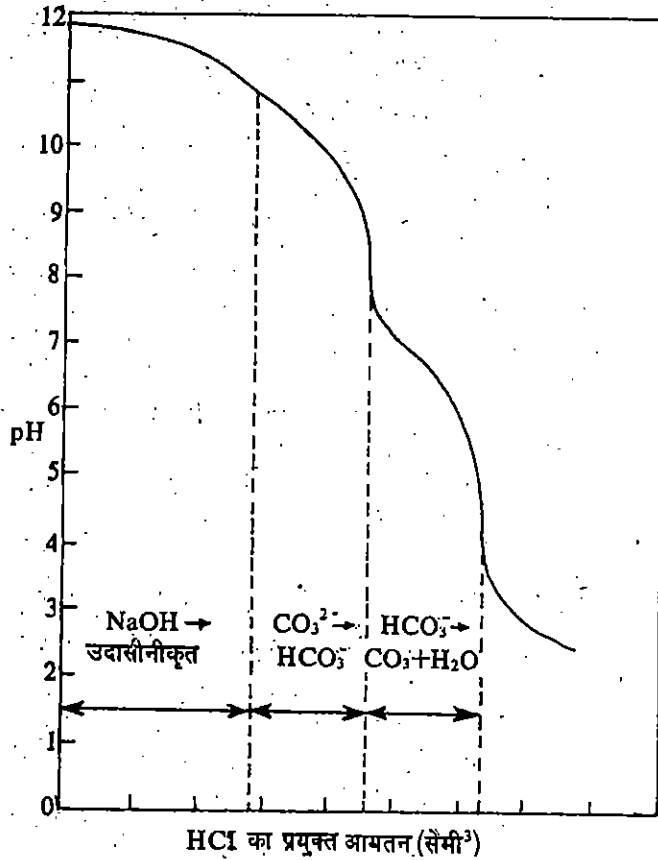
समीकरण 3.3 और 3.4 में दी गई अभिक्रियाओं में दर्शाए गए दो चरणीय उदासीनीकरण के कारण हम अनुमापन वक्र (चित्र 3.1) के दो क्षेत्रों में तीव्र pH परिवर्तन देखते हैं और इसलिए



चित्र 3.1 : सोडियम कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के अनुमापन का अनुमापन वक्र

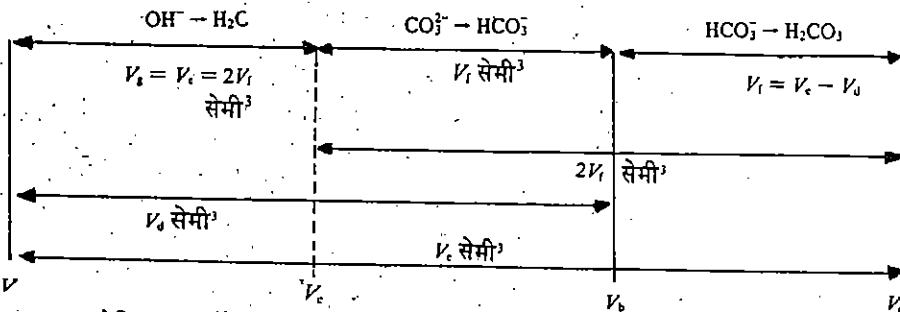
तुल्यता बिंदु भी दो होते हैं। इसमें पहले तुल्यता बिंदु तक  $\text{CO}_3^{2-}$  का  $\text{HCO}_3^-$  अवस्था में उदासीनीकरण हो जाता है और दूसरे तुल्यता बिंदु तक  $\text{HCO}_3^-$  का  $\text{H}_2\text{CO}_3$  अवस्था में उदासीनीकरण हो जाता है। इस प्रयोग में हम सोडियम कार्बोनेट की इस प्रकृति का सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण के आकलन में उपयोग करेंगे।

सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिश्रण के लिए अनुमापन वक्र चित्र 3.2 में दिखाया गया है। जैसा कि आप देख सकते हैं, इसमें दो तुल्यता बिंदु हैं। पहला तुल्यता बिंदु  $\text{NaOH}$  का पूर्ण उदासीनीकरण तथा कार्बोनेट का अर्ध-उदासीनीकरण दर्शाता है, अर्थात् इसका बाइ-कार्बोनेट में परिवर्तन (समीकरण 3.3)। दूसरा तुल्यता बिंदु बाइ-कार्बोनेट का उदासीनीकरण दर्शाता है (समीकरण 3.4)।



चित्र 3.2 : सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिश्रण और अम्ल के अनुमापन के लिए अनुमापन वक्र

चित्र 3.2 और सारणी 2.3 (इकाई 2) से आप देख सकते हैं कि पहले और दूसरे अंत्य बिंदु के लिए क्रमशः फीनॉलफ्थेलिन और मेथिल ऑरेंज उपयुक्त सूचक हैं। इन अंत्य बिंदुओं को ज्ञात करने के बाद, सोडियम कार्बोनेट व सोडियम हाइड्रॉक्साइड के अनुमापन के लिए क्रमशः इस्तेमाल हुए  $\text{HCl}$  के आयतन का परिकलन किया जा सकता है। इसको और अच्छी तरह से चित्र 3.3 द्वारा समझाया जा सकता है।

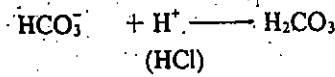
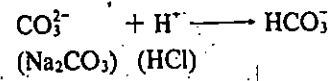
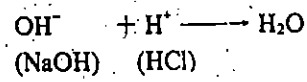


चित्र 3.3 : सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिश्रण का हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल के साथ अनुमापन

इस चित्र में  $V_a$ ,  $V_b$  और  $V_c$  ब्यूरेट पाठ्यांक दर्शाते हैं, जो क्रमशः प्रारंभिक फीनॉलफ्थेलिन के साथ अंत्य बिंदु पर तथा मेथिल ऑरेंज के साथ अंत्य बिंदु पर हैं।  $V_a$ ,  $V_b$  तथा  $V_c$  के मानों का प्रयोग प्रेक्षण सारणी II में सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड मिश्रण के

उदासीनीकरण के लिए प्रयुक्त HCl के आयतन के परिकलन के लिए किया जाता है। इस प्रकार पहले अंत्य बिंदु के लिए हमें  $V_6 - V_3 = V_4$  सेमी<sup>3</sup> और दूसरे अंत्य बिंदु के लिए  $V_7 - V_2 = V_1$  सेमी<sup>3</sup> HCl की आवश्यकता होगी तथा  $\text{HCO}_3^-$  के अनुमापन के लिए  $V_7 - V_4 = V_1$  सेमी<sup>3</sup> HCl की आवश्यकता होगी। इसलिए प्रारंभिक  $\text{CO}_3^{2-}$  को  $\text{HCO}_3^-$  में परिवर्तित करने के लिए भी अनुमापन में  $V_1$  सेमी<sup>3</sup> अधिक HCl चाहिए। प्रारंभिक विलयन में  $\text{OH}^-$  के अनुमापन के लिए  $V_6 - 2V_1 = V_8$  सेमी<sup>3</sup> HCl की आवश्यकता होगी।

इसके अनुरूप रासायनिक अभिक्रियाओं को संक्षेप में इस प्रकार दिया जा सकता है :



फिनॉलफ्थेलिन के साथ अंत्य बिंदु, HCl का प्रयुक्त आयतन  
 $= V_4 = V_6 - V_3$

मेथिल औरेंज के साथ अंत्य बिंदु, HCl का प्रयुक्त आयतन  
 $= V_1 = V_7 - V_4$

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को अनुमापन में इस्तेमाल करने से पहले इसे किसी उपयुक्त प्राथमिक मानक के साथ मानकीकृत करना चाहिए, बेहतर है कि सोडियम कार्बोनेट के साथ। सोडियम कार्बोनेट व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बीच होने वाली अभिक्रियाएँ समीकरण 3.3 - 3.5 द्वारा दर्शायी गई हैं जिनकी चर्चा हम पहले कर चुके हैं। इस अनुमापन में अंत्य बिंदु ज्ञात करने के लिए मेथिल औरेंज सूचक का इस्तेमाल होता है। आगे पढ़ने से पहले, नीचे दिए गए बोध प्रश्नों को हल करने की कोशिश कीजिए :

**बोध प्रश्न 1**

नीचे दिए गए पदार्थों के जलीय विलयन कैसी प्रकृति के होंगे, अम्लीय क्षारीय या उदासीन? लिखिए।

- क) NaCN    ख) NaCl    ग) CH<sub>3</sub>COONa    घ) NaHCO<sub>3</sub>    ङ) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

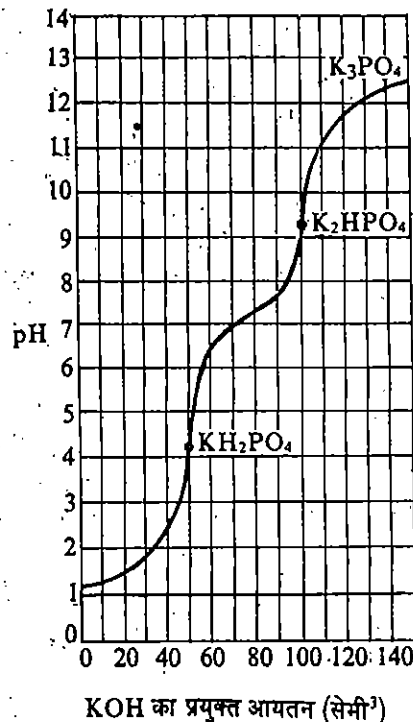
**बोध प्रश्न 2**

नीचे दिए गए अनुमापनों के लिए pH परिवर्तन की संख्याओं का पूर्वानुमान कीजिए।

- क) CH<sub>3</sub>COOH - NaOH    ख) NaHCO<sub>3</sub> - HCl    ग) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - HCl

**बोध प्रश्न 3 :**

नीचे दिए गए चित्र 3.4 के आधार पर अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचकों का सुझाव दीजिए।



चित्र 3.4 : 50 सेमी<sup>3</sup> 0.1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> का 0.1 M KOH के साथ अनुमापन

### 3.2.2 आवश्यकताएँ

इस प्रयोग के लिए आपको निम्नलिखित उपकरणों व रासायनिक द्रव्यों की आवश्यकता होगी।

उपकरण	रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (50 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	सोडियम कार्बोनेट
पिपेट (20 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	
शंकवाकार फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> ) - 1	
तोल बोतल	
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> ) - 2	
कीप - 1	
ब्यूरेट स्टैंड - 1	
क्लैप के साथ	

#### दिए गए विलयन

**सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड का मिश्रण**

**फीनॉलफ्थेलिन सूचक विलयन :** यह विलयन 5 ग्रा अभिक्रमक को 500 सेमी<sup>3</sup> एथानॉल में घोलकर तथा 500 सेमी<sup>3</sup> जल डालकर बनाया जाता है। यदि अवक्षेप प्राप्त हो तो उसे छान लिया जाता है।

**मेथिल औरेंज सूचक विलयन :** यह विलयन 0.5 ग्रा सूचक के मुक्त अम्ल या सोडियम लवण को 1 डेसी<sup>3</sup> जल में घोलकर बनाया जाता है, यदि आवश्यक हो तो सोडियम लवण में 0.1M HCl का 15.2 सेमी<sup>3</sup> डाल दिया जाता है।

**हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन (0.1M) :** इसके विलयन को बनाने के लिए 10 सेमी<sup>3</sup> सांद्रित HCl को 1 डेसी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में लिया जाता है तथा आसुत जल से अम्ल को चिन्ह तक तनु कर लिया जाता है।

### 3.2.3 कार्य-विधि

सबसे पहले एक 250 सेमी<sup>3</sup> के फ्लास्क में 0.1 M HCl ले लें। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एक द्वितीयक मानक है, इसलिए आपको इसे कार्बोनेट (प्रारंभिक मानक) के साथ अनुमापन से मानकीकृत करना होगा।

#### (1) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का मानकीकरण

- एक सूखी व साफ तोल बोतल का अनुमानित द्रव्यमान लें और फिर उसे लगभग 1.30 - 1.33 ग्रा निर्जल सोडियम कार्बोनेट के साथ सही-सही तोलें। सोडियम कार्बोनेट को 250 सेमी<sup>3</sup> क्षमता के आयतनी फ्लास्क में काँच की कीप द्वारा डाल लें। तोल बोतल को दोबारा तोलें। तोल बोतल के सोडियम कार्बोनेट के साथ तोले गए द्रव्यमान में से सोडियम कार्बोनेट निकालने के बाद तोले गए बोतल के द्रव्यमान को घटाकर सोडियम कार्बोनेट का सही-सही द्रव्यमान निकाल लें। सोडियम कार्बोनेट को फ्लास्क में आसुत जल में घोल लें और अधिक आसुत जल से विलयन को फ्लास्क में चिन्हित चिह्न तक बना लें।
- ब्यूरेट में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का विलयन भर कर उसे स्टैंड पर खड़ा कर लें। ब्यूरेट में विलयन का स्तर देखकर प्रेक्षण सारणी I में प्रारंभिक पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत लिख लें।
- सोडियम कार्बोनेट के 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन को पिपेट द्वारा फ्लास्क में लेकर, 2-3 बूँद मेथिल औरेंज सूचक की डाल दें। इस विलयन का तब तक अनुमापन करते रहें जब तक लाल वर्ण का विलयन प्राप्त न हो जाए। HCl विलयन के प्रयुक्त आयतन को प्रेक्षण सारणी I के अंतिम पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत लिख लें। इस अनुमापन को तब तक दुहराएँ जब तक कम से कम दो सुसंगत फलांक प्राप्त न हो जाएँ।

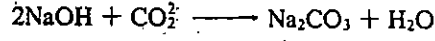
#### (2) सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का मानकीकृत हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अनुमापन

- मिश्रण के 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन को पिपेट द्वारा एक शंकवाकार फ्लास्क में लें। इसमें 1-2 बूँद फीनॉलफ्थेलिन सूचक की डालें; गुलाबी वर्ण का विलयन प्राप्त होगा।
- ब्यूरेट को फिर से हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से भर कर ब्यूरेट का प्रारंभिक पाठ्यांक प्रेक्षण सारणी II में प्रारंभिक पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत लिख लें। ब्यूरेट से धीरे-धीरे मानकीकृत

- ii)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  की सांद्रता (ग्रा डेमी<sup>-3</sup> में) =  
 $\text{NaOH}$  की सांद्रता (ग्रा डेमी<sup>-3</sup> में) =

इन परिणामों की सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण के विलयन के वास्तविक मानों से तुलना कीजिए।

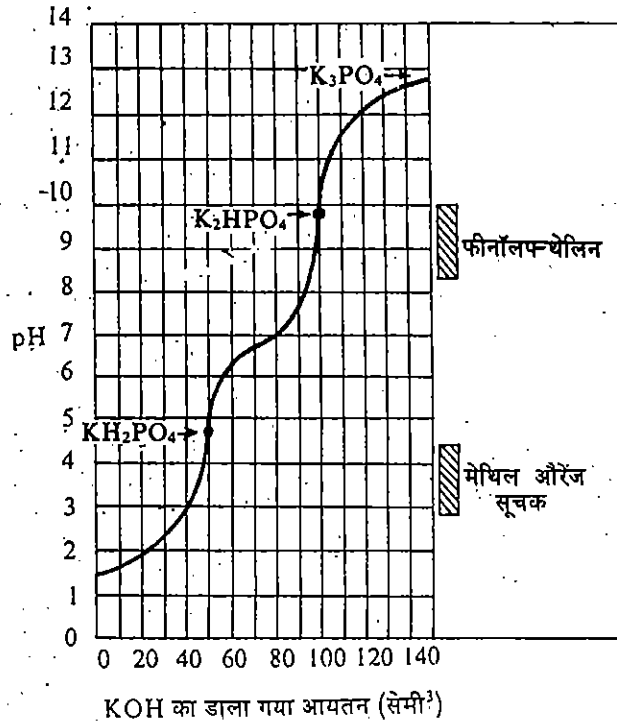
इस प्रयोग में बताई गई प्रयोगात्मक तकनीक का उपयोग करके आप व्यावसायिक सोडा (caustic soda) की प्रतिशत शुद्धता का निर्धारण करने के लिए एक प्रयोग भी डिजाइन कर सकते हैं। जैसा कि आप जानते हैं, कि सोडियम हाइड्रॉक्साइड वायु से  $\text{CO}_2$  अवशोषित करके कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है।



इसलिए, कौस्टिक सोडा के विलयन में हमेशा  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  होता है।

### 3.3 बोध प्रश्नों के उत्तर

- क) क्षारीय  
 ख) उदासीन  
 ग) क्षारीय  
 घ) क्षारीय  
 ङ) क्षारीय
- क) एक  
 ख) एक  
 ग) दो
- पहले pH परिवर्तन के लिए फीनॉलफथेलिन तथा दूसरे pH परिवर्तन के लिए मेथिल औरेंज सूचक होगा।



चित्र 3.5 : 50 सेमी<sup>3</sup> 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  का 0.1 M KOH के साथ अनुपात



उत्तर प्रदेश  
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-L 6  
रसायन प्रयोगशाला-I

खंड

2

मात्रात्मक विश्लेषण-II

इकाई 4

आयरन का आकलन

5

इकाई 5

कॉपर का आकलन

20

इकाई 6

जल का विश्लेषण

36

## खंड की प्रस्तावना

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम के पहले खंड में आपने अनुमापनी विश्लेषण की कुछ महत्वपूर्ण मूल संकल्पनाओं का अध्ययन किया था। आपने अम्ल-क्षारक अनुमापनों के नियमों के साथ इकाई 2 व 3 में दिए गए प्रयोगों का भी अध्ययन किया। हम आशा करते हैं कि अब आप इन विश्लेषणों में उपयुक्त तकनीकों से परिचित हो गए होंगे।

इस खंड में आप दिए गए नमूने में अनुमापनी व वर्णमितीय विधियों द्वारा धातु के आकलन का अध्ययन करेंगे। इसके अलावा आप संकुलमितीय व अन्य विधियों द्वारा जल के विश्लेषण का भी अध्ययन करेंगे। खंड 1 की तरह ही इस खंड में भी हमने प्रत्येक प्रयोग की कार्य विधि के विवरण के साथ-साथ उसके नियम की भी चर्चा की है।

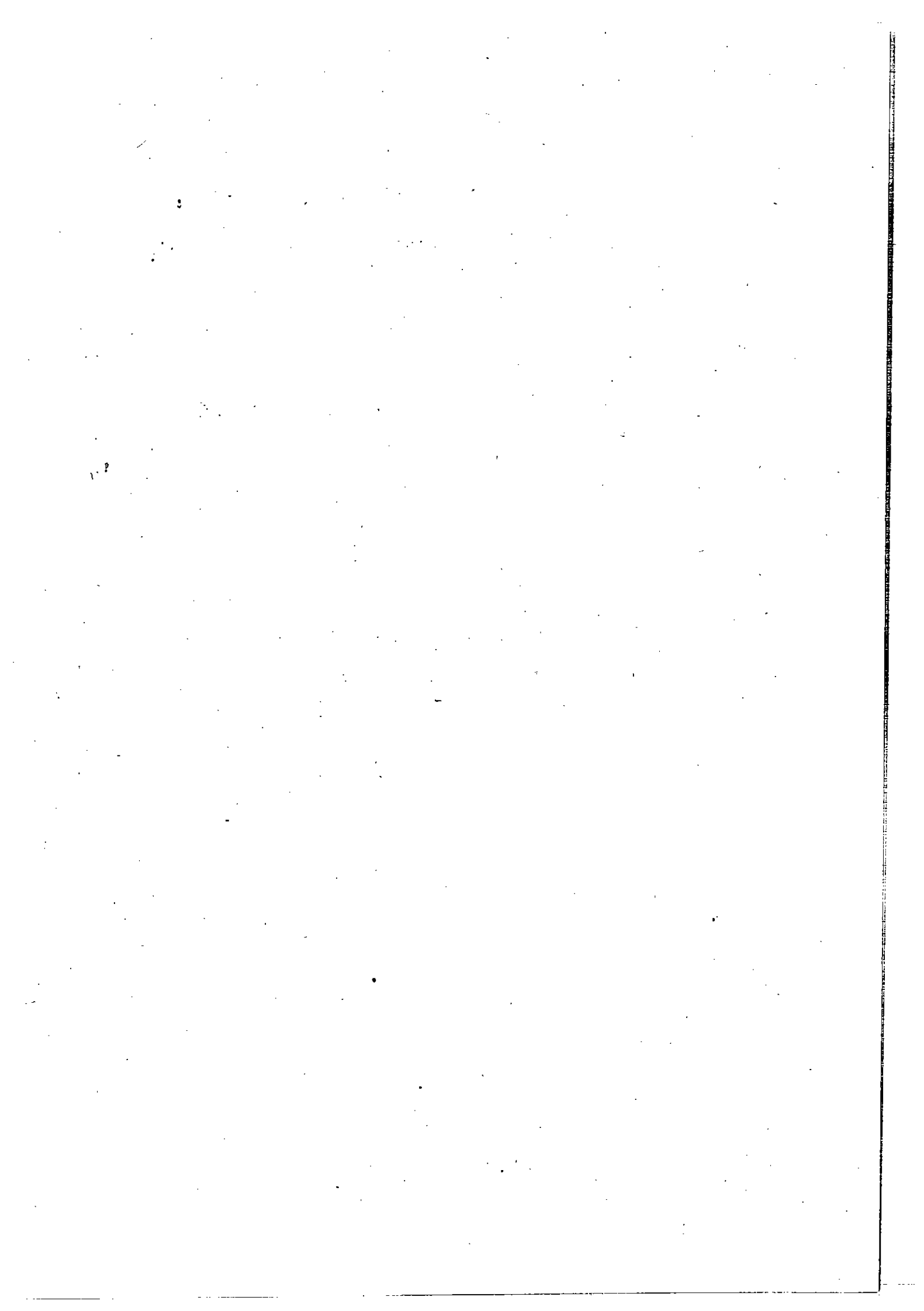
इकाई 4 में आप अपचयोपचय अनुमापन विधियों का उपयोग करके फेरस आयरन का आकलन करना सीखेंगे, अर्थात्, परमैंगनेटोमिति तथा क्रोमेटोमिति द्वारा। इकाई 5 में हमने एक और अपचयोपचय अनुमापन की चर्चा की है, अर्थात्, आयोडोमिति जिसका उपयोग कॉपर के आकलन के लिए होता है। कॉपर के आकलन के लिए आप इसके अलावा एक और विधि सीखेंगे जो वर्णमिति के नियम पर आधारित है। इस पाठ्यक्रम की अंतिम इकाई अर्थात्, इकाई 6 में जल के विश्लेषण की चर्चा की गई है। इसमें आप जल के एक नमूने की अस्थायी, स्थायी व कुल कठोरता, क्षारता तथा विलेय ऑक्सीजन को ज्ञात करना सीखेंगे।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन तथा इसमें दिए गए प्रयोगों को करने के बाद आप:

- अपचयोपचय अनुमापनों व वर्णमिति के मूल नियम का वर्णन कर सकेंगे,
- परमैंगनेटोमिति व क्रोमेटोमिति द्वारा प्रतिशत आयरन का निर्धारण कर सकेंगे,
- आयोडोमिति व वर्णमिति द्वारा प्रतिशत कॉपर का निर्धारण कर सकेंगे,
- संकुलमिति के नियम को परिभाषित व इसका वर्णन कर सकेंगे तथा इस विधि का जल के अस्थायी, स्थायी व कुल कठोरता के निर्धारण में उपयोग कर सकेंगे,
- अम्ल-क्षारक अनुमापन विधि द्वारा जल की क्षारता का निर्धारण कर सकेंगे तथा
- विकलर ऐंजाइड विधि को परिभाषित व इसका वर्णन कर सकेंगे तथा इस विधि का जल के नमूने में विलेय ऑक्सीजन के आकलन में उपयोग कर सकेंगे।





## इकाई 4 आयरन का आकलन

### इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 4.2 उपचयन-अपचयन : अपचयोपचय विभव
- 4.3 अपचयोपचय अनुमापन  
अपचयोपचय अनुमापन वक्र  
अपचयोपचय सूचक
- 4.4 प्रयोग 5 : दिए गए लोह-चूर्ण विलयन में परमैंगनेटोमिति द्वारा प्रतिशत आयरन (लोहे) का निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम
- 4.5 प्रयोग 6 : दिए गए लोह-चूर्ण विलयन में क्रोमेटोमिति द्वारा प्रतिशत आयरन (लोहे) का निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकलन  
परिणाम
- 4.6 बोध प्रश्नों के उत्तर

### 4.1 प्रस्तावना

इकाई 2 और 3 में आपने अम्ल-क्षारक अनुमापनों के सिद्धान्तों व उनके अनुप्रयोगों के विषय में सीखा था। अनेक वैश्लेषिक निर्धारणों में एक अन्य प्रकार के महत्वपूर्ण अनुमापन का उपयोग होता है नामतः अपचयोपचय अनुमापन। ये अनुमापन उपचयन-अपचयन अभिक्रियाओं पर आधारित हैं जैसा कि इनके नाम से भी विदित होता है। अपचयोपचय अनुमापन अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रॉन के स्थानान्तरण से सम्बन्धित हैं। ये अम्ल-क्षारक अनुमापनों से भिन्न हैं जिनमें अनुमापन अभिक्रिया में एक दुर्बल विद्युत्-अपघट्य (जल या दुर्बल अम्ल) का अवियोजित (undissociated) अणु बनता है। अपचयोपचय अनुमापन अभिक्रिया में इलेक्ट्रॉनों का अपचायक (reducing agent) से उपचायक (oxidising agent) में स्थानान्तरण होता है। इस इकाई में हम ऐसे अनुमापनों की चर्चा करेंगे जिसमें अपचयोपचय अनुमापनों से सम्बन्धित कुछ मूल संकल्पनाओं और अभिक्रियाओं से संबंधित सिद्धान्तों को समझाने का प्रयास किया गया है। वैश्लेषिक अपचयोपचय अनुमापनों में भिन्न-भिन्न प्रकार के उपचायकों और अपचायकों का उपयोग होता है। विभिन्न प्रकार के अपचयोपचय अनुमापनों के नाम उनमें विद्यमान उपचायक या अपचायक पर निर्भर करते हैं। इनमें जिन दो प्रकार के अनुमापनों के आधार पर आप इस इकाई के दो प्रयोगों को करेंगे वे हैं: परमैंगनेटोमिति (permanganometry) जिसमें पोटैशियम परमैंगनेट ( $\text{KMnO}_4$ ) का उपयोग होता है तथा क्रोमेटोमिति (chromatometry) जिसमें पोटैशियम डाइक्रोमेट ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) का उपयोग होता है। अगली इकाई में आप एक दूसरे प्रकार के अपचयोपचय अनुमापन को करेंगे, नामतः आयोडोमिति (iodometry) जिसमें आयोडीन का इस्तेमाल होता है।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन तथा प्रयोगों को करने के बाद आप:

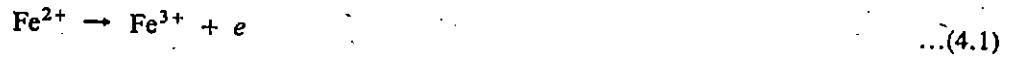
- उपचयन, अपचयन तथा अपचयोपचय अनुमापनों को परिभाषित कर सकेंगे,
- अपचयोपचय अनुमापनों में अपचयोपचय विभव के महत्व का दर्शन कर सकेंगे,

- अपचयोपचय अनुमापन वक्रों की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न प्रकार के अपचयोपचय सूचकों के इस्तेमाल का वर्णन कर सकेंगे,
- दिए गए विलयन में आयरन के आकलन के लिए अपचयोपचय अनुमापन विधियों अर्थात्, परमैंगनेटोमिति व क्रोमेटोमिति का वर्णन कर सकेंगे,
- परमैंगनेटोमिति व क्रोमेटोमिति के नियम की व्याख्या कर सकेंगे, तथा
- दिए गए विलयन में परमैंगनेटोमितीय व क्रोमेटोमितीय विधियों द्वारा प्रतिशत आयरन का परिकलन कर सकेंगे।

## 4.2 उपचयन-अपचयन : अपचयोपचय विभव

इस भाग में हम संक्षेप में उपचयन व अपचयन अभिक्रियाओं के सिद्धान्त का पुनरावर्तन करेंगे।

उपचयन वह प्रक्रिया है जिसमें एक परमाणु या एक आयन अपने एक या अधिक इलेक्ट्रॉन खोता है, उदाहरणार्थ :



दूसरी तरफ, अपचयन वह प्रक्रिया है जिसमें परमाणु या आयन एक या अधिक इलेक्ट्रॉन लेता है, उदाहरणार्थ :



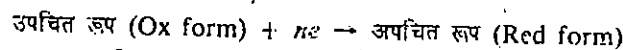
उपचायक इलेक्ट्रॉन लेकर अपचित (reduced) हो जाता है, उदाहरणार्थ, समीकरण 4.2 में  $\text{Cl}_2$  और अपचायक इलेक्ट्रॉन खोकर उपचित (oxidised) हो जाता है, उदाहरणार्थ, समीकरण 4.1 में  $\text{Fe}^{2+}$ .

भिन्न-भिन्न उपचायकों व अपचायकों की प्रबलता भिन्न-भिन्न होती है। एक उपचायक दूसरे अधिक प्रबल उपचायक की उपस्थिति में अपचायक की तरह कार्य कर सकता है। नीचे दी गई अभिक्रिया, उपचायक (I) + अपचायक (II) → अपचायक (I) + उपचायक (II) के लिए हम देखते हैं कि इसमें उपचायक-अपचायक का एक युग्म है और दोनों स्पीशीज़ में से कोई भी उपचायक या अपचायक की तरह कार्य कर सकती है। ऐसी अभिक्रिया की दिशा का निर्धारण उपचायक व अपचायक के अपचयोपचय विभव (redox potential) की तुलना द्वारा किया जाता है। अपचयोपचय विभव, अभिकर्मक (reagent) की उपचयन अथवा अपचयन की शक्ति का मात्रात्मक अभिलक्षण होता है। आइए अपचयोपचय विभव के महत्व को समझने का प्रयत्न करें। किसी निकाय जिसमें उपचायक व उसका अपचयन उत्पाद दोनों विद्यमान हों, उनके तथा इलेक्ट्रॉनों के बीच एक साम्यावस्था होगी। यदि एक निष्क्रिय इलेक्ट्रोड, जैसे कि प्लैटिनम, को किसी ऐसे निकाय में रखा जाए उदाहरणार्थ, एक ऐसे निकाय जिसमें  $\text{Fe}^{3+}$  व  $\text{Fe}^{2+}$  आयन हों, तो यह एक निश्चित विभव दर्शाता है जो कि साम्यावस्था की स्थिति को सूचित करता है। यदि यह निकाय उपचायक की तरह कार्य करता है ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ) तब यह प्लैटिनम इलेक्ट्रोड से इलेक्ट्रॉन लेता है तथा उसको घनावेशित कर देता है। दूसरी तरफ, यदि इस निकाय के अपचयन गुण हैं ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ), तब यह धातु को इलेक्ट्रॉन देगा जिसके फलस्वरूप धातु पर ऋण आवेश आ जाता है। इस प्रकार विभव का परिमाण (magnitude) निकाय के उपचयन अथवा अपचयन गुणों का माप होगा। धातु और विलयन के बीच या धातु की विभिन्न उपचयन अवस्थाओं के बीच के इस विभव को मापना काफी कठिन है। इसके लिए ऐसी निकाय को मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड (SHE) से जोड़ देते हैं; अर्थात्, हम एक गैल्वैनी सेल बनाते हैं तथा उसका विद्युत-वाहक बल (electromotive force, emf) मापते हैं। ऐसी सेल का विद्युत-वाहक बल दिए गए निकाय व SHE, जिसका विभव 0.00V मान लिया जाता है, का विभवांतर होता है यह विद्युत-वाहक बल (emf) अपचयोपचय विभव कहलाता है।

मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के विभव को शून्य मान लिया जाता है, ठीक उसी तरह जैसे बर्फ के पिघलने के ताप को सेल्सियस स्केल पर शून्य माना जाता है।

यह ध्यान में रखना चाहिए कि एक शुद्ध उपचायक या एक शुद्ध अपचायक के विलयन में हमेशा उनके क्रमशः अपचयन या उपचयन उत्पाद विद्यमान रहते हैं। उदाहरणार्थ,  $\text{Fe}^{2+}$  अपचायक के विलयन में हमेशा थोड़े  $\text{Fe}^{3+}$  आयन विद्यमान रहते हैं तथा  $\text{MnO}_4^-$  उपचायक के विलयन में हमेशा  $\text{Mn}^{2+}$  आयन विद्यमान रहते हैं। इसलिए, अकेले उपचायक या अपचायक विभवों के बजाय उपचयन-अपचयन युग्मों के अपचयोपचय विभवों को मापना ही अधिक सही होता है, जैसे,  $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ , इत्यादि।

एक साधारण अपचयन अभिक्रिया,



के लिए अपचयन विभव, E, नेन्स्ट समीकरण द्वारा दिया जाता है:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \dots(4.3)$$

इस समीकरण में,

R = गैस स्थिरांक (= 8.314 जूल/मोल-के-1)

$T$  = परम ताप (Absolute temperature, के)

$F$  = फेराडे स्थिरांक (= 96,500 कूलॉम)

$E^0$  = मानक अपचयोपचय विभव (standard redox potential)

$n$  = दिए या लिए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या

जब  $[Ox] = [Red]$  होता है तो समीकरण 4.3 में लॉग पद शून्य के बराबर हो जाता है तथा निकाय का विभव मानक विभव (standard potential) कहलाता है। यह दिए गए निकाय के लिए विशिष्ट होता है। 300 के पर, समीकरण 4.3 में  $R$ ,  $T$  तथा  $F$  के मान रखकर हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगी,

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \dots(4.4)$$

रासायनिक अभिक्रिया तथा विलयन का विभव ज्ञात करके, हम नेन्ट समीकरण का उपयोग उपचित तथा अपचित रूपों की आपेक्षिक सांद्रताओं के मूल्यांकन के लिए कर सकते हैं तथा यदि हमें दोनों रूपों की सांद्रताएँ ज्ञात हो तब विलयन के विभव का परिकलन किया जा सकता है।

### बोध प्रश्न 1

नीचे दी गई अर्ध-अभिक्रियाओं के लिए समीकरणों को लिखिए :

1. हाइड्रोजन अणु का हाइड्रोजन आयनों में उपचयन :

.....

2. सल्फाइड आयनों का सल्फर में उपचयन :

.....

3. क्लोरीन अणु का क्लोराइड आयनों में अपचयन :

.....

4. क्यूप्रस आयनों का क्यूप्रिक आयनों में उपचयन :

.....

5. ऑक्सीजन अणु का ऑक्साइड आयनों में अपचयन :

.....

## 4.3 अपचयोपचय अनुमापन

आप जानते हैं कि अपचयोपचय अनुमापन टाइट्रेंट तथा अनुमापक के बीच उपचयन-अपचयन अभिक्रियाओं पर आधारित होते हैं। इनमें, अंत्य बिंदु को अपचयोपचय सूचक के वर्ण परिवर्तन द्वारा अथवा विभवमापी (potentiometer) का इस्तेमाल करके प्राप्त डाटा का ग्राफ खींचकर ज्ञात किया जा सकता है। इस भाग में हम पहले अपचयोपचय अनुमापन वक्रों की चर्चा करेंगे तथा उसके बाद अपचयोपचय सूचकों के विषय-भं बताएँगे। इन संकल्पनाओं से आपको ज्ञात होगा कि अपचयोपचय सूचक तथा जेभवमितीय विधियाँ किस प्रकार कार्य करती हैं।

### 4.3.1 अपचयोपचय अनुमापन वक्र

समीकरण 4.4 से हम देखते हैं कि किसी अभिक्रिया का विभव उपचित/अपचित रूपों की आपेक्षिक सांद्रताओं पर निर्भर करता है। अपचयोपचय अनुमापन के दौरान विलयन का विभव भी बदलता रहता है क्योंकि उपचित और अपचित रूपों की सांद्रता बदलती रहती है। ऐसी अवस्था में जब दोनों में से एक रूप लुप्त हो जाता है, अर्थात्, अंत्य बिंदु पर विभव, जो कि धीरे-धीरे बदल रहा होता है, तीव्र परिवर्तन दर्शाता है। यहाँ आप अम्ल-क्षारक अनुमापनों का पुनःस्मरण कर सकते हैं, जिनमें  $pH$  या चालकता अंत्य बिंदु पर

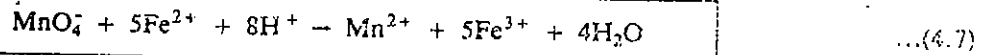
तीव्र परिवर्तन दर्शाती है। हम सिद्धान्ततः अनुमापन के दौरान विश्व में परिवर्तन का अध्ययन करने की कोशिश करेंगे जो अपचयोपचय अनुमापन वक्र कहलाते हैं। आइए, इसे फेरस आयरन व पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन के बीच अनुमापन का उदाहरण देकर सबझाएँ जो कि इस प्रकार के पहले प्रकार भी सम्बन्धित है।

**फेरस सल्फेट - पोटैशियम परमैंगनेट अनुमापन के लिए अपचयोपचय अनुमापन वक्र**

$\text{FeSO}_4$  के  $\text{KMnO}_4$  के साथ अम्लीय माध्यम में अनुमापन से परमैंगनेट आयन फेरस आयनों को फेरिक आयनों में उपचयित कर देते हैं और स्वयं टिसंयोजी मैंगनीज आयनों में अपचयित हो जाते हैं। इसकी आयनी अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं :



समीकरण 4.5 व 4.6 के योग से निम्न समीकरण प्राप्त होती है,



इस निकाय में दो अपचयोपचय युग्म हैं, अर्थात्,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  और  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ । क्योंकि दोनों अभिक्रियाएँ साम्यावस्था दर्शाती हैं, इसलिए अनुमापन की हर एक अवस्था में विलयन में सब की सब स्पीशीज़ विद्यमान होती हैं। अनुमापन की किसी भी अवस्था में सिद्धान्ततः विलयन के विश्व के परिकलन के लिए हम नेचर्ट समीकरण का उपयोग कर सकते हैं। इसके लिए समीकरण 4.3 में  $R$ ,  $T$  तथा  $n$  के मान रखते हुए दोनों युग्मों में से किसी के भी मानक अपचयोपचय विभव का उपयोग किया जा सकता है।  $n$  के मान समीकरण 4.5 व 4.6 से प्राप्त किए जा सकते हैं।

इस प्रकार,

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \dots(4.8)$$

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad \dots(4.9)$$

फिर भी,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  युग्म को तुल्यता बिंदु से पहले के क्षेत्र में तथा  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  युग्म को तुल्यता बिंदु के बाद वाले क्षेत्र में इस्तेमाल करना अधिक सरल होता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि इन परिस्थितियों में संगत आयनों की मात्रा का परिकलन अधिक आसान होता है।

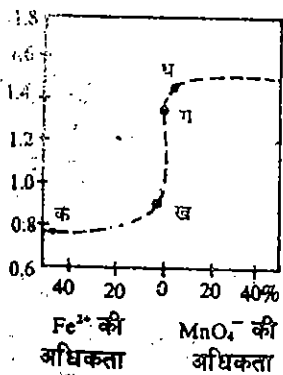
अनुमापन शुरू करने से पहले विलयन में केवल फेरस आयन होते हैं।  $\text{KMnO}_4$  डालने के बाद  $\text{MnO}_4^-$  आयन कुछ फेरस आयनों को फेरिक आयनों में उपचयित कर देते हैं तथा उससे  $\text{Fe}^{3+}$  तथा  $\text{Fe}^{2+}$  आयनों के बीच कुछ विभव उत्पन्न होता है, चित्र 4.1 में बिंदु क। जैसे-जैसे हम और अधिक परमैंगनेट डालते हैं,  $\text{Fe}^{3+}$  आयनों की मात्रा अधिक और  $\text{Fe}^{2+}$  आयनों की मात्रा कम होती जाती है जिससे विभव भी धीरे-धीरे बढ़ता जाता है (समीकरण 4.8)। तुल्यता बिंदु से बिल्कुल थोड़ा पहले अन्य बिंदु को प्राप्त करने के लिए जितना  $\text{KMnO}_4$  आवश्यक है उससे लगभग 0.1 सेमी<sup>3</sup> कम होने पर लगभग सारे फेरस आयन उपचयित हो जाते हैं और विभव  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  निकाय के लिए, दी गई परिस्थितियों में अधिकतम के लगभग बराबर होता है; चित्र 4.7 में बिन्दु ख।

तुल्यता बिंदु पर विभव को निम्नलिखित सामान्य समीकरण द्वारा दिया जाता है ; चित्र 4.1 में बिंदु ग :

$$E = \frac{bE^{\circ'} + aE^{\circ''}}{a + b} \quad \dots(4.10)$$

इसमें  $E^{\circ'}$  तथा  $E^{\circ''}$  क्रमशः उपचयक तथा अपचयक के मानक विभव हैं और  $a$  तथा  $b$  संगत रससमीकरणमितीय गुणांक (stoichiometric coefficient) हैं। दिए गए उदाहरण में  $E^{\circ'} = 0.77$ ,  $E^{\circ''} = 1.51$ ,  $b = 1$ ,  $a = 5$  तथा  $E = 1.387\text{V}$  हैं।

तुल्यता बिंदु के एकदम बाद,  $\text{Fe}^{2+}$  की मात्रा बहुत ही कम होती है तथा इसका परिकलन करना कठिन हो जाता है। ऐसे में  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  युग्म द्वारा विभव का परिकलन किया जा सकता है क्योंकि इस अवस्था में  $\text{MnO}_4^-$  व  $\text{Mn}^{2+}$  आयनों की मात्रा का भूल्यांकन ज्यादा आसान होता है। इस अवस्था में विभव,  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  युग्म के लिये निम्नतम के लगभग बराबर होता है, चित्र 4.1 में बिंदु घ। इसके बाद और अधिक परमैंगनेट डालने से  $\text{MnO}_4^-$  तथा  $\text{Mn}^{2+}$  की आपेक्षिक मात्राओं में ही परिवर्तन होता है और विलयन के विभव में धीरे-धीरे परिवर्तन होता है। एक ही समान मोलरता के 100 सेमी<sup>3</sup>  $\text{FeSO}_4$  विलयन



चित्र 4.1 : फेरस सल्फेट - पोटैशियम परमैंगनेट अनुमापन के लिए अपचयोपचय अनुमापन वक्र

तथा परमैंगनेट विलयन के बीच अनुमापन के दौरान परिकलित अपचयोपचय विभव सारणी 4.1 में दिया गया है। यह अनुमापन  $[H^+] = 1M$  में किया गया है। आपने देखा होगा कि  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  युग्म के विभव निर्धारण के लिए समीकरण 4.9 में एक पद  $[H^+]$  है।  $[H^+]$  की सांद्रता  $1M$  ली जाती है जिससे हमें आवश्यक समीकरण में केवल  $MnO_4^-$  व  $Mn^{2+}$  की मात्राओं की ही आवश्यकता हो। फिर भी, यहाँ यह बताना आवश्यक है कि हाइड्रोजन आयन की सांद्रता का उपचायक विभव पर काफी प्रभाव होता है जैसे कि  $MnO_4^-$  के उपचयन में। उदाहरण के लिए pH 6 पर ऐसा पाया गया है कि परमैंगनेट का उपचयन विभव उस  $1M$  अम्लीय विलयन जिसका pH=0 है, से 0.6 वोल्ट कम होता है। इस तथ्य का काफी उपयोग है, जैसे, हैलाइडों का संगत हैलोजन में आंशिक उपचयन (fractional oxidation) में। pH=2 या 6 पर आयोडाइड परमैंगनेट द्वारा आयोडीन में उपचित हो जाता है, जबकि ब्रोमाइड व क्लोराइड पर कोई प्रभाव नहीं होता है। लगभग pH=3 (एसिटिक अम्ल) पर, ब्रोमाइड उपचित हो जाता है, लेकिन क्लोरीन अब भी अप्रभावित रहती है। क्लोराइड का उपचयन केवल काफी अधिक हाइड्रोजन आयन सांद्रता पर ही होता है।

सारणी 4.1 : 0.1 M FeSO<sub>4</sub> के 100 सेमी<sup>3</sup> विलयन का 0.02 M KMnO<sub>4</sub> के विलयन के साथ  $[H^+] = 1M$  पर अनुमापन के समय अपचयोपचय विभव में परिवर्तन

KMnO <sub>4</sub> का आयतन सेमी <sup>3</sup>	अधिकता (सेमी <sup>3</sup> )		$[Fe^{3+}]$ $[Fe^{2+}]$	$[MnO_4^-]$ $[Mn^{2+}]$	परिकलन	अपचयोपचय विभव, E (V)
	FeSO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>				
50	50	-	50:50=1	-	$E=0.77 + 0.059 \log 1$	0.770
91	9	-	91:9=10	-	$E=0.77 + 0.059 \log 10$	0.829
99	1	-	99:1=100	-	$E=0.77 + 0.059 \log 100$	0.888
99.9	0.1	-	99.9:0.1 = 1,000	-	$E=0.77 + 0.059 \log 1,000$	0.947
100 (तुल्यता बिंदु)	-	-	-	-	$E = \frac{0.77 + 5 \times 1.51}{5 + 1}$	1.387*
100.1	-	0.1	-	0.1:100 =0.001	$E=1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.001$	1.475
101.0	-	1.0	-	1:100=0.01	$E=1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.01$	1.487
110.0	-	10	-	10:100=0.1	$E=1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.1$	1.498
150	-	50	-	50:100=0.5	$E=1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.5$	1.507

\*विभव का यह मान दर्शाता है कि तुल्यता बिंदु वक्र के ठीक मध्य में नहीं होता है जबकि उदासीनीकरण विधि द्वारा प्राप्त अनुमापन वक्रों में ऐसा होता है।

अपचयोपचय निकाय का अपचयोपचय विभव, तनुता (dilution) के प्रति अप्रभावित रहता है। ऐसा इसलिए है क्योंकि तनुता उपचित तथा अपचित दोनों स्पीशीज को बराबर प्रभावित करती है। यह सही भी है क्योंकि नेन्ट समीकरण में भी दोनों रूपों की आपेक्षित (relative) न कि निरपेक्ष (absolute) सांद्रताओं की आवश्यकता होती है। दूसरी तरफ, वास्तविक विभव परिकलित विभव से थोड़ा भिन्न होता है क्योंकि  $[H^+]$  आयन परिकलन में सम्मिलित होते हैं और इनकी सांद्रता तनुता पर निर्भर करती है। लेकिन यह त्रुटि सामान्य निष्कर्षों को प्रभावित नहीं करती है इसलिए उपेक्षणीय (neglected) है।

अपचयोपचय अनुमापन वक्रों के बारे में उपरोक्त व्याख्या आपको अभिक्रिया में हो रहे विभव परिवर्तन को बताने के लिए की गई है। चूँकि आप अंत्य बिंदु ज्ञात करने के लिए केवल सूचक विधि का उपयोग करेंगे इसलिए, आपको ऐसे वक्र खींचने की आवश्यकता नहीं होगी। फिर भी, इन अनुमापनों में विभवमापी (pH मापी) की सहायता से विलयन का विभव वास्तव में मापा जा सकता है। ऐसी स्थिति में, ग्राफ खींचकर वक्र प्राप्त करना होता है तथा व्युत्पन्न वक्र (derivative curve) का उपयोग करके तुल्यता बिंदु को ज्ञात करना होता है जैसा कि अम्ल-क्षारक अनुमापनों के लिए किया गया था।

### 4.3.2 अपचयोपचय सूचक

आपने पढ़ा है कि अनुमापन के समय कैसे विभव परिवर्तन होता है तथा किस प्रकार तुल्यता बिंदु पर विभव में तीव्र परिवर्तन होता है। जैसा कि पहले बताया गया है कि यह तीव्र परिवर्तन वैसा ही है जैसा कि अम्ल-क्षारक अनुमापनों के समय होता है। आपने एक अम्ल-क्षारक सूचक का उपयोग किया था जो अंत्य बिंदु के संगत तीव्र pH परिवर्तन क्षेत्र पर वर्ण परिवर्तन दर्शाता है। वैसे ही अपोपचय अनुमापनों में हमें

ऐसी रासायनिक स्पीशीज़ की आवश्यकता है जो उस विशिष्ट क्षेत्र में वर्ण परिवर्तन दर्शाए जो अन्य बिंदु पर तीव्र विभव परिवर्तन के संगत हो। यह रासायनिक पदार्थ जो विलयन के विभव के निश्चित मान पर वर्ण परिवर्तन दर्शाता है, उपचयन-अपचयन अथवा अपचयोपचय सूचक कहलाता है।

अपचयोपचय सूचक वह पदार्थ हैं जो उत्क्रमणीयतः उपचित अथवा अपचित होते हैं और इनके उपचित अथवा अपचित रूपों के भिन्न-भिन्न वर्ण होते हैं।

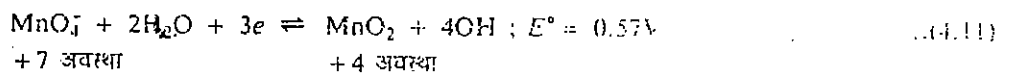
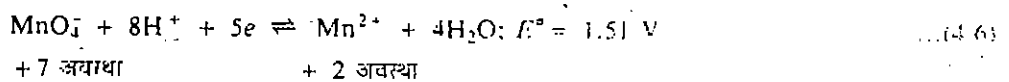
अपचयोपचय अनुमापनों में सूचकों का उपयोग तीन प्रकार से होता है। इनकी चर्चा हम संक्षेप में इकाई 1 में कर चुके हैं। आइए यहाँ उनका पुनःस्मरण करें। कुछ अनुमापनों में तुल्यता बिंदु पर अभिक्रिया कर रही एक स्पीशीज़ अपना वर्ण परिवर्तन दर्शाती है जिसे स्वयं सूचक (self indicator) कहते हैं, उदाहरणार्थ, वे अनुमापन जिनमें  $KMnO_4$  का उपयोग होता है। कभी-कभी सूचक को विलयन के अन्दर डालने की आवश्यकता होती है जैसे अम्ल-क्षारक अनुमापनों में फ़ीनॉलफ्थेलिन या मेथिल ऑरेंज अथवा क्रोमेटोमिति में डाइफेनिलऐमीन। ऐसे सूचक आंतरिक सूचक (internal indicator) कहलाते हैं। एक और तरीके से, एक ऐसा अभिकर्मक लिया जा सकता है जो आयन के निर्धारण के लिए बिंदु संपरीक्षण अभिसर्गक (spontaneous reagent) की तरह उपयोग में लाया जा सकता है। ऐसे सूचकों को विलयन के अंदर न डालकर बरतन के इस्तेमाल किया जाता है। अनुमापन की विभिन्न अवस्थाओं में, अभिक्रिया मिश्रण की एक बूँद निकाल ली जाती है और उसे पोर्सिलेन-प्लेट में रखे सूचक के साथ मिलाकर अनुमापन की विभिन्न अवस्थाओं की जाँच की जाती है। पोटेशियम फेरितायनाइड, बाह्य सूचक (external indicator) का एक उदाहरण है। बिना  $Fe^{2+}$  आयन का डाइक्रोमेट के साथ अनुमापन में उपयोग किया जाता है। उपचयन — अपचयन अभिक्रियाओं, अपचयोपचय विभव तथा अपचयोपचय सूचकों के विषय में अध्ययन के बाद अगले चरण में कि अपचयोपचय अनुमापन को वास्तव में कैसे किया जाता है।

#### 4.4 प्रयोग 5 : दिए गए लोह-दूर्ण विलयन में परमैंगनेटोमिति द्वारा प्रतिशत आयरण (लोहे) का निर्धारण

जैसा कि पहले बताया गया है कि पोटेशियम परमैंगनेट एक अच्छा उपचायक है। इसका कई अनुमापनों निर्धारणों में उपयोग होता है जिनमें यह विधि परमैंगनेटोमिति कहलाती है। इस निर्धारणों में फेरस आयरण का अनुमापनी निर्धारण काफी महत्वपूर्ण है। फेरस तवण का जब  $KMnO_4$  व गम्य अनुमापन करने है तब यह फेरिक तवण में परिवर्तित हो जाता है। अज्ञात विलयन में आयरण की मात्रा को अनुमापन में आवश्यक  $KMnO_4$  विलयन के आयतन तथा मोलरता द्वारा आसानी से परिकलन किया जाता है। अपने प्रयोग में आप इसी कार्य के लिए  $K_2Cr_2O_7$  का उपयोग करेंगे।

##### 4.4.1 नियम

पोटेशियम परमैंगनेट एक अच्छा उपचायक है तथा किसी उपयुक्त अपचायक की उपस्थिति में अपचित हो जाता है, उदाहरणार्थ, इस प्रयोग में  $Fe^{2+}$  अपचायक की उपस्थिति में। इसका अपचयन अम्लीय, अल्कलीय या क्षारीय माध्यम में किया जा सकता है। अम्लीय माध्यम में परमैंगनेट आयन  $MnO_4^-$ ,  $Mn^{2+}$  आयन में अपचित हो जाता है जैसा कि समीकरण 4.6 में दिखाया गया है। उदासीन व क्षारीय माध्यमों में यह  $MnO_2$  देता है जैसा कि समीकरण 4.7 में दिया गया है।



परमैंगनेट की उपचयन की प्रवृत्ति माध्यम पर निर्भर करती है। यह किसी विशिष्ट माध्यम में मैंगनीज की उपचयन अवस्था में परिवर्तन से संबंधित है।

पोटेशियम परमैंगनेट अनुमापनों की सामान्यतः अम्लीय माध्यम में किया जाता है। जैसा परमैंगनेट आयन की उदासीन या क्षारीय माध्यम की तुलना में अम्लीय माध्यम में उच्च उपचायक शक्ति के कारण है। जब अम्लीय माध्यम में भूरे वर्ण का  $MnO_2$  बनता है जो अन्य विद्यु की प्रचयन प्रारंभ व क्षय रचना करता है।

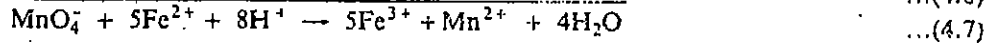
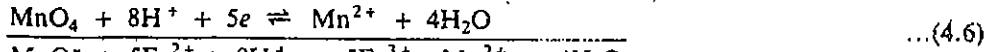
जब परमैंगनेट आयन का अपचयन होता है तब फेरस आयन  $Fe^{2+}$  का फेरिक आयन  $Fe^{3+}$  में उपचयन हो जाता है।



समीकरण 4.5 तथा 4.6 की जोड़कर अम्लीय माध्यम में अनुमापन के लिए पूर्ण ज्ञायकी समीकरण प्राप्त किया जा सकता है। दोनों समीकरणों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या वान संतुलन निम्न प्रयोग में दिखाया जाता है।



आयन का आकलन



समीकरण 4.7 से हम देखते हैं कि पोटैशियम परमैंगनेट का एक मोल फेरस आयनों के पांच मोलों से अभिक्रिया करता है। इसलिए, समीकरण 1.8 में  $p$  और  $q$  का मान रखकर मोलरताओं को नीचे दी गई समीकरण द्वारा सम्बन्धित कर सकते हैं :

$$\frac{M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4}}{M_{\text{FeSO}_4} V_{\text{FeSO}_4}} = \frac{1}{5}$$

$$\Rightarrow 5M_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{FeSO}_4} V_{\text{FeSO}_4} \quad \dots(4.12)$$

अल्प विद्युत् पर  $\text{KMnO}_4$  की थोड़ी सी अधिकता से विलयन गुलाबी वर्ण का हो जाता है और इस प्रकार  $\text{KMnO}_4$  स्वयं सूचक की तरह कार्य करता है।  $\text{KMnO}_4$  का विलयन स्थायी नहीं है, इसको कुछ समय रखने पर इसकी सांद्रता परिवर्तित हो जाती है। इसलिए इसको एक द्वितीयक मानक के साथ अनुमापन द्वारा मानकीकृत करना होगा। इसके लिए बड़ी संख्या में प्राथमिक मानक उपलब्ध हैं। इस प्रयोग में आप फेरस अमोनियम सल्फेट,  $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , या मोर-लवण (Mohr's salt) के मानक विलयन का उपयोग करेंगे। मोर-लवण फेरस सल्फेट की तुलना में अधिक उपयुक्त है क्योंकि इसकी (मोर-लवण) ज्यादा अच्छी निधानी-आयु (shelf-life) होती है। लेकिन दोनों के लिए आयनी समीकरण समान होती है, अर्थात्, समीकरण 4.7। दिए गए  $\text{KMnO}_4$  विलयन की मोलरता प्राप्त करने के लिए आप समीकरण 4.12 का उपयोग कर सकते हैं जो कि वास्तव में मोलरता समीकरण है।

## बोध प्रश्न 2

$\text{KMnO}_4$  व  $\text{FeSO}_4$  विलयन के बीच तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  की उपस्थिति में अनुमापन के लिए रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

(संकेत : इस अभिक्रिया के दो चरण होते हैं।)

## बोध प्रश्न 3

$\text{KMnO}_4$  को प्राथमिक मानक की तरह उपयोग में क्यों नहीं ला सकते हैं ?

## 4.4.2 आवश्यकताएँ

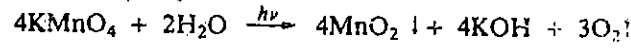
उपकरण		रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (50 सेमी <sup>3</sup> )	-1	फेरस अमोनियम सल्फेट,
पिपेट (20 सेमी <sup>3</sup> )	-1	$\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FAS)
शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> )	-2	यह मोर-लवण (Mohr's salt) भी कहलाता है।
परख नली	-1	सल्फ्यूरिक अम्ल (1M)
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> )	-1	
वीकर (250 सेमी <sup>3</sup> )	-1	
मोल बातल	-1	
काँप (छांटों)	-1	
आसुत जल के लिए धावन बातल	-1	
ब्यूरेट स्टैंड	;	



**दिए गए विलयन**

**लोह-चूर्ण विलयन (Iron-filings solution) :** यह विलयन 1.2 ग्राम लोह-चूर्ण को लगभग 20 सेमी<sup>3</sup> तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में घोलकर बनाया जाता है।  $Fe^{2+}$  के  $Fe^{3+}$  में वायु से उपचयन को रोकने के लिए इस विलयन में जिन्क का एक छोटा टुकड़ा डाला जाता है। इस विलयन को फिर एक 1 डेसी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में डाल दिया जाता है और विलयन के आयतन को आसुत जल से तनु करके फ्लास्क के चिन्ह तक पूरा कर लेते हैं।

**पोटेशियम परमैंगनेट विलयन (= M/250) :** इस विलयन को बनाने के लिए 0.65 ग्रा पोटेशियम परमैंगनेट को आसुत जल में घोलकर विलयन को और आसुत जल डालकर तनु किया जाता है जिससे उसका 250 सेमी<sup>3</sup> आयतन प्राप्त हो जाए। इस विलयन को अधिक दिन रखने के लिए ऐंबर वर्ण की बोतल में अदीप्त स्थान में रखा जाता है, क्योंकि प्रकाश की उपस्थिति में  $KMnO_4$  का विद्योजन शीघ्रता से होने लगता है जैसा नीचे दी गई अभिक्रिया में दिखाया गया है :



$KMnO_4$  एक स्वयं सूचक है, इसलिए इस प्रयोग में किसी अन्य सूचक की आवश्यकता नहीं है।

**4.4.3 कार्य-विधि**

जैसा कि ऊपर बताया गया है आपको लगभग M/250 का विलयन दिया गया है तथा लोह-चूर्ण से बनाया गया फेरस सल्फेट का विलयन भी दिया गया है जिसका आपको आकलन करना है। आप अपने प्रयोग को आरंभ मानक फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन के साथ  $KMnO_4$  विलयन के मानकीकरण से कर सकते हैं।

**मानक फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन बनाने की विधि (सान्द्रता = M/50)**

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान प्राप्त कर लें। फिर इतना लगभग 1.956 ग्राम मोर-लवण के साथ सही-सही तोलें। लवण को एक काँच की कीप द्वारा 250 सेमी<sup>3</sup> क्षमता की आयतनी फ्लास्क में डाल दें। लवण को तोल-बोतल से निकालने के बाद बोतल का ठीक-ठीक द्रव्यमान प्राप्त कर लें। दोनों द्रव्यमानों का अंतर मोर-लवण की वास्तविक मात्रा बताता है। इन मानों को अपनी प्रेक्षण पुस्तिका में लिख लें। आयतनी फ्लास्क में डाले गए मोर-लवण में तनु  $H_2SO_4(1M)$  का लगभग 10 सेमी<sup>3</sup> और आसुत जल का 50 सेमी<sup>3</sup> डालें। लवण को अच्छी तरह घोल लें, यदि आवश्यक हो तो और जल डालें। अंत में और आसुत जल सावधानी-पूर्वक डालकर विलयन का आयतन चिन्ह तक प्राप्त कर लें।

**पूर्वावधान :** यदि विलयन धूरे वर्ण में परिवर्तित हो जाए तो इसका अर्थ है कि डाला गया अम्ल पर्याप्त नहीं है। इस विलयन को फेंक दें। अधिक  $H_2SO_4$  का उपयोग करके विलयन दोबारा बना लें।

**अनुमापन**

**पोटेशियम परमैंगनेट विलयन का मानकीकरण**

ब्यूरेट में डाला गया  $KMnO_4$  विलयन डालकर आधानी (स्टैंड) में क्लैम्प की सहायता से खड़ा कर दें। ब्यूरेट पाठ्यांक को पढ़कर प्रेक्षण सारणी-I में लिख लें। पिपेट की सहायता से फेरस अमोनियम सल्फेट का 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में डालें। विलयन में तनु  $H_2SO_4$  का लगभग 10-15 सेमी<sup>3</sup> डालें। इसके लिए एक परखनली लें और इसमें आधे से थोड़ा अधिक  $H_2SO_4$  भरें।  $H_2SO_4$  के इस स्तर पर चिन्ह लगा लें ताकि हर अनुमापन में आप उसी समान मात्रा ही डालें।

थोड़ी थोड़ी मात्रा में धीरे-धीरे  $KMnO_4$  का विलयन डालते हुए फेरस अमोनियम सल्फेट (FAS) के विलयन का अनुमापन करें।  $KMnO_4$  विलयन के डालने से जो गुलाबी वर्ण प्राप्त हुआ है वह फ्लास्क को हिलाने पर लुप्त हो जाएगा। अनुमापन तब तक करते रहें जब तक की स्थायी गुलाबी वर्ण का विलयन प्राप्त न हो जाए। ब्यूरेट पाठ्यांक को इस समय भी प्रेक्षण सारणी-I में लिख लें। दोनों पाठ्यांकों का अंतर अनुमापन में आवश्यक  $KMnO_4$  के आयतन को बताता है।

उपरोक्त अनुमापन को तब तक करें जब तक कि दो सुसंगत फलांक (concordant readings) प्राप्त न हो जाएं। वचे हुए फेरस अमोनियम सल्फेट को न फेंके क्योंकि इसका उपयोग आप प्रयोग 6 में करेंगे।

**दिए गए लोह-चूर्ण विलयन का मानकीकृत  $KMnO_4$  विलयन के साथ अनुमापन**

इस अनुमापन को ठीक उसी प्रकार करें जैसा कि ऊपर बताया गया है। इसमें मोर-लवण के विलयन के स्थान पर आप दिए गए लोह-चूर्ण विलयन का उपयोग कीजिए। पाठ्यांकों को प्रेक्षण सारणी-II में लिख लें।

**बोध प्रश्न 4**

क्या आप उस अपचयोपचय अनुमापन में अस्थिर माध्यम बनाने के लिए  $H_2SO_4$  के स्थान पर HCl का

पोटेशियम परमैंगनेट के विलयन में ऊपर का भविष्य देखना सुविधाजनक होता है।

HNO<sub>3</sub> का उपयोग कर सकते हैं जिनमें KMnO<sub>4</sub> एक उपचार्क के रूप में प्रयोग होता है ? अपने उत्तर को स्पष्ट कीजिए।

#### 4.4.4 प्रश्न

गोल कील का लवण द्रव्यमान =  $m_1$  = ग्राम  
 गोल + फेरस अमोनियम सल्फेट का द्रव्यमान =  $m_2$  = ग्राम  
 ( लवण को फ्लास्क में डालने से पहले )  
 गोल का द्रव्यमान ( लवण को फ्लास्क में डालने के बाद ) =  $m_3$  = ग्राम  
 फेरस अमोनियम सल्फेट का द्रव्यमान =  $m_2 - m_3 = m_1$  = ग्राम  
 फेरस अमोनियम सल्फेट का गोल द्रव्यमान = 392.15 ग्राम गोल<sup>-1</sup>  
 फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन का बनाया गया आयतन =  $V = 250$  सेमी<sup>3</sup>  
 फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन की मोलरता ( $M$ )  

$$= \frac{m \times 1000}{\text{गोल द्रव्यमान} \times 250} \text{ मोल डेसी}^{-3}$$

$$= \frac{m \times 4}{392.15} \text{ मोल डेसी}^{-3}$$

$$= \dots \dots \dots \text{ मोल डेसी}^{-3}$$

#### प्रश्न सारणी I

फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन में पोटेशियम परमैंगनेट विलयन के बीच अनुपात

क्र० संख्या	FAS विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यंक		KMnO <sub>4</sub> का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

#### प्रश्न सारणी II

सोटा-पूर्ण हो बनाए गए फेरस आयरन विलयन में पोटेशियम परमैंगनेट विलयन के बीच अनुपात

क्र० संख्या	फेरस आयरन विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यंक		KMnO <sub>4</sub> विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

#### 4.4.5 परिकलन

पोटेशियम परमैंगनेट की सांद्रता का आकलन

FAS विलयन की मोलरता =  $M = \dots \dots \dots$  मोल डेसी<sup>-3</sup>

FAS का लिया गया आयतन =  $V_1 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

KMnO<sub>4</sub> का प्रयुक्त आयतन (सारणी-I से) =  $V_2 = \dots \dots \dots$  सेमी<sup>3</sup>

KMnO<sub>4</sub> विलयन की मोलरता =  $M_2 = ?$

निम्न मोलरता समीकरण (समीकरण 4.12) का उपयोग करके,

$$M_1 V_1 = 5 M_2 V_2$$

$$\text{KMnO}_4 \text{ विलयन की मोलरता} = M_2 = \frac{M_1 V_1}{5 V_2}$$

$$= \dots \dots \dots \text{ मोल डेसी}^{-3}$$

लोह चूर्ण से बनाए गए फेरस आयरन विलयन की सांद्रता का आकलन

$\text{KMnO}_4$  की मोलरता =  $M_3 = M_2 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

$\text{KMnO}_4$  का प्रयुक्त आयतन =  $V_3 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>

$\text{Fe}^{2+}$  विलयन का लिया गया आयतन =  $V_4 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

फेरस आयरन विलयन की मोलरता =  $M_4 = ?$

निम्न मोलरता समीकरण का उपयोग करते हुए,

$$M_4 V_4 = 5M_3 V_3$$

फेरस आयरन विलयन की मोलरता

$$= M_4 = \frac{5M_3 V_3}{V_4}$$

= मोल डेमी<sup>-3</sup>

लोह-चूर्ण में प्रतिशत आयरन का निर्धारण

लोह-चूर्ण से बनाए गए विलयन के 1 डेमी<sup>3</sup> में

आयरन का द्रव्यमान

= विलयन की मोलरता × आयरन का मोलर द्रव्यमान

$$= M_4 \times 55.85 \text{ ग्रा}$$

$$= m_4 = \text{ग्रा}$$

$$\text{लोह-चूर्ण में प्रतिशत आयरन} = \frac{\text{लोह-चूर्ण में आयरन का आकलित द्रव्यमान}}{\text{लोह-चूर्ण का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{m_4}{1.2} \times 100$$

$$= \dots\dots\dots \%$$

#### 4.4.6 परिणाम

लोह-चूर्ण के नमूने में प्रतिशत आयरन =  $\dots\dots\dots$  %। इस मान की तुलना आप उक्त वास्तविक मान से कर सकते हैं जिसे आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

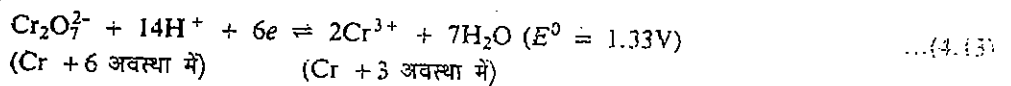
### 4.5 प्रयोग 6 : दिए गए लोह-चूर्ण विलयन में क्रोमेटोमिति द्वारा प्रतिशत आयरन (लोहे) का निर्धारण

आपने परमैंगनेटोमिति में दिए गए विलयन में  $\text{Fe}^{2+}$  आयन के आकलन के लिए पोटैशियम परमैंगनेट का उपचायक के रूप में उपयोग किया है। क्रोमेटोमिति में इसी तरह के आकलन के लिए पोटैशियम डाइक्रोमेट का उपयोग किया जाता है। डाइक्रोमेट केवल अम्लीय माध्यम में एक उपचायक की तरह कार्य करता है। क्रोमेटोमिति का सामान्य सिद्धांत परमैंगनेटोमिति के सिद्धांत के समान ही है। इन दोनों में एकमात्र अंतर यह है कि  $\text{KMnO}_4$  स्वयं सूचक का कार्य करता है जबकि क्रोमेटोमिति में सूचक की आवश्यकता होती है।

इस भाग में इस प्रयोग से संबंधित समीकरण तथा विभव दिए गए हैं। इसके साथ ही सूचक में होने वाले वर्ण परिवर्तन की रसायन का भी वर्णन किया गया है।

#### 4.5.1 नियम

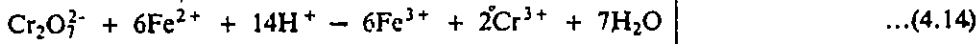
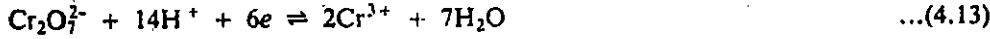
पोटैशियम डाइक्रोमेट एक उपचायक है और अम्लीय माध्यम में निम्न आर्द्ध-अभिक्रिया के अनुसार अभिक्रिया करके उपचयन उत्पाद के रूप में क्रोमियम (III) देता है।



जब  $\text{Fe}^{2+}$  का डाइक्रोमेट के साथ अनुमापन करते हैं तब यह  $\text{Fe}^{3+}$  में उपचित हो जाता है। जैसा निम्न समीकरण में दिया गया है :



समीकरण 4.13 तथा 4.5 को जोड़कर तथा उनके बीच इलेक्ट्रॉनों का संतुलन कर अनुमापन की संपूर्ण आयनी समीकरण को प्राप्त किया जा सकता है :



समीकरण 4.14 में हम देखते हैं कि पोटैशियम डाइक्रोमेट का एक मोल Fe(II) के 6 मोल से विलयन में अभिक्रिया करता है। इसलिए, समीकरण 1.8 में  $p$  व  $q$  के मानों को रखकर मोलरताओं को निम्न समीकरण द्वारा संबंधित कर सकते हैं :

$$\frac{M_1 V_1}{M_2 V_2} = \frac{6}{1}$$

$$\text{अथवा } M_1 V_1 = 6M_2 V_2 \quad \dots(4.15)$$

इसमें  $M_1$  तथा  $M_2$  क्रमशः आयरन (II) और पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयनों की मोलरताएँ तथा  $V_1$  व  $V_2$  उनके आयतन प्रदर्शित करते हैं।

जैसा कि आप जानते हैं कि गुणक (factor) 6 यह दर्शाता है कि पोटैशियम डाइक्रोमेट का प्रत्येक मोल आयरन (II) के 6 मोलों से मात्रात्मक अभिक्रिया करता है।

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  का एक मोल = Fe(II) के 6 मोल।

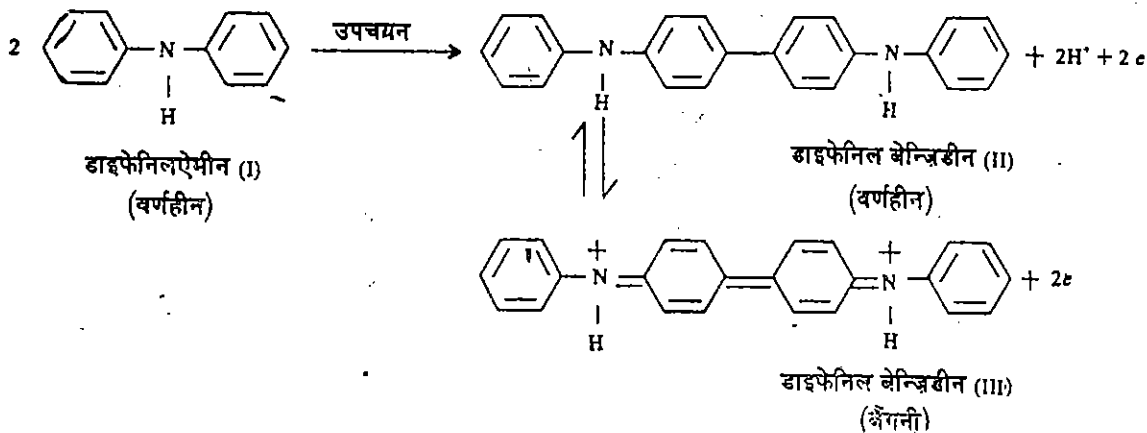
पोटैशियम डाइक्रोमेट HCl को उपचयित नहीं करता है जबकि  $\text{KMnO}_4$  इसको  $\text{Cl}_2$  में उपचयित कर देता है। इसलिए  $\text{KMnO}_4$  को धातु आयनों के आकलन में उपचायक के रूप में उन विलयनों में इस्तेमाल नहीं किया जा सकता है जिनको HCl का उपयोग करके बनाया जाता है। जबकि ऐसे विलयनों में  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  का उपयोग किया जा सकता है। चूंकि धातुओं को अक्सर उनके खनिजों से HCl के साथ निक्षालन (leaching) द्वारा प्राप्त किया जाता है इसलिए इनके आकलन के लिए क्रोमेटोमिति ही बेहतर तकनीक है।

### सूचक

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  के तनु विलयन का हल्का नारंगी वर्ण होता है और अनुमापन उत्पाद, Cr (III) हरे वर्ण का होता है। इसलिए, अंत्य बिंदु पर  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  की एक बूँद की अधिकता विलयन को एक स्पष्ट वर्ण देने के लिए पर्याप्त नहीं है जैसा  $\text{KMnO}_4$  के उपयोग में संभव था! इसके अलावा, Cr (III) आयनों का हरा वर्ण भी बाधा उत्पन्न करता है, इसलिए,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  का स्वयं सूचक के रूप में उपयोग नहीं हो सकता है।

इसलिए एक अपचयोपचय सूचक का उपयोग आवश्यक है। इस अनुमापन में उपयोगी डाइफेनिलऐमीन एक ऐसा आंतरिक अपचयोपचय सूचक है। लेकिन, चूंकि यह जल में अल्प विलेय है इसलिए, इसकी जगह डाइफेनिलऐमीन सल्फोनिक अम्ल के सोडियम लवण का उपयोग किया जा सकता है। यह सोडियम लवण जल में विलेय है। ये सूचक अपचित रूप में वर्णहीन होते हैं तथा उपचयन पर गहरे वर्ण का प्रदर्शन करते हैं उदाहरणार्थ, डाइफेनिलऐमीन के साथ गहरा नीला-बैंगनी वर्ण, सोडियम डाइफेनिलऐमीन सल्फोनेट के साथ लाल-बैंगनी वर्ण।

0.73V से कम विभव पर, आयरन +2 अवस्था में होता है तथा सूचक रूप I में होता है जो वर्णहीन है। अनुमापन के दौरान जब  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  में परिवर्तित हो जाता है तब विभव धीरे-धीरे बढ़ने लगता है (समीकरण 4.8)। तुल्यता बिंदु पर सभी फेरस आयन उपचित हो जाते हैं और जैसा कि पहले बताया गया है कि इस अवस्था में विभव में तीव्र परिवर्तन होता है। विलयन के अपचयोपचय विभव में यह बढ़ोतरी सूचक के रूप II में उपचयन के लिए पर्याप्त है। रूप II शीघ्र ही रूप III में परिवर्तित हो जाता है जिसका विशिष्ट वर्ण होता है और जो अंत्य बिंदु दर्शाता है। सूचक के विषय में उपरोक्त विवरण को निम्न तरीके से दर्शाया जा सकता है।



**बोध प्रश्न 5**

(क)  $K_2Cr_2O_7$  व  $FeSO_4$  विलयन के बीच तनु  $H_2SO_4$  की उपस्थिति में अनुमापन के लिए रासायनिक अभिक्रिया कीजिए। (संकेत : यह अभिक्रिया दो चरणों में होती है।)

.....

.....

.....

(ख)  $K_2Cr_2O_7$  केवल अम्लीय माध्यम में ही क्यों उपधायक की भूमिका अभिक्रिया करता है, व्याख्या कीजिए।

.....

.....

.....

**बोध प्रश्न 6**

नीचे दिए गए सही कथन में  $\sqrt{\quad}$  तथा गलत में  $\times$  का चिन्ह लगाइए।

$KMnO_4$  की तुलना में  $K_2Cr_2O_7$  उत्तम है क्योंकि :

- i)  $K_2Cr_2O_7$  शुष्क अवस्था तथा विलयन दोनों में  $KMnO_4$  से अधिक स्थायी होता है।
- ii)  $K_2Cr_2O_7$  का विलयन गहरा वर्ण का नहीं होता है।
- iii)  $K_2Cr_2O_7$  अतप्त  $HCl$  द्वारा अपचित नहीं होता है जब तक कि  $2M$  सांद्रता का अम्ल न दिया जाए।
- iv)  $K_2Cr_2O_7$  को आसानी से तोला जा सकता है।

**4.5.2 आवश्यकताएँ**

**उपकरण**

**रासायनिक तत्व**

ब्यूट (50 सेमी <sup>3</sup> )	-1	फैसल अयोनियम सल्फेट, FAS (10% विलयन)
पिपेट (20 सेमी <sup>3</sup> )	-1	तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (1M)
शंखवाकार फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> )	-1	सैल्फ्यूरिक अम्ल (95%)
बीकर (250 सेमी <sup>3</sup> )	-1	
तोल बोतल	-1	
कीप (पोटी)	-1	
आपतनी फ्लास्क (250 सेमी <sup>3</sup> )	-1	
आसुत जल के लिए धावन बोतल	-1	
ब्यूट स्टैंड	-1	

**दिए गए विलयन**

**लोह-पूर्ण विलयन :** जैसा कि पिछले प्रयोग में किया गया था, 1.2 ग्राम लोह-पूर्ण को लगभग 20 सेमी<sup>3</sup> तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में घोलकर इस विलयन को प्राप्त किया जाता है। इस विलयन में  $Fe^{2+}$  का  $Fe^{3+}$  में वायु से उपधयन रोकने के लिए जिन्क का एक छोटा टुकड़ा डाला जाता है। इस विलयन को 1000 सेमी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में डाला जाता है। फिर इसमें और अधिक आसुत जल डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लिया जाता है।

**पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन ( $\approx M/300$ ) :** इस विलयन को बनाने के लिए 0.245 ग्राम पोटेशियम डाइक्रोमेट को पहले थोड़ा आसुत जल में डाला जाता है और फिर विलयन में और अधिक आसुत जल डालकर उसे 250-सेमी<sup>3</sup> बना लिया जाता है।

**डाइफेनिलऐमीन (1%) :** यह विलयन सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल में बनाया जाता है। इसकी जगह सोडियम डाइफेनिलऐमीन सल्फोमेट का 0.2% जलीय विलयन भी दिया जा सकता है।

**4.5.3 कार्य-विधि**

जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि पोटेशियम डाइक्रोमेट को प्राथमिक मानक के रूप में इस्तेमाल कर सकते हैं। इसका अर्थ यह है कि डाइक्रोमेट की सही-सही मात्रा को तोलकर, आसुत जल में घोलकर तथा

त आयतन का विलयन बनाकर मानक विलयन प्राप्त किया जा सकता है। फिर भी, इस प्रयोग के लिए जो  $K_2Cr_2O_7$  का विलयन दिया गया है, आप को मानक फेरस अमोनियम सल्फेट तवण के विलयन (जिसे प्रयोग 5 के लिए बनाया था) के साथ अनुमापन द्वारा इसकी मोलरता ज्ञात करनी है।

**नुमापन**

**पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन का मानकीकरण**

मानक फेरस अमोनियम सल्फेट का 20 सेमी<sup>3</sup> विलयन पिपेट की सहायता से एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार भास्क में लें। इसमें तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (1M) का 20 सेमी<sup>3</sup>, फॉस्फोरिक अम्ल का 5 सेमी<sup>3</sup> तथा 5-10 से सूचक के विलयन की डालें। अनुमापन पर विलयन का वर्ण पहले हल्का हरा, फिर धूसर नीला-हरा तथा अंत में सूचक के उपचित रूप में स्थायी गहरा नीला-बैंगनी हो जाता है। अनुमापन के आयतन को प्रेक्षण सारणी में लिख लें।

एही-सही मान ज्ञात करने के लिए अनुमापन को तब तक करते रहें जब तक दो सुसंगत फलांक प्राप्त न हो जाएँ। इन प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी I में लिख लें।

**दिए गए आयतन (II) के विलयन का मानकीकृत  $K_2Cr_2O_7$  विलयन के साथ अनुमापन**

इस अनुमापन को भी ठीक वैसे ही करें जैसे इससे पहले वाले को किया है। इसमें फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन की जगह दिए गए आयतन (II) का विलयन लें। इस अनुमापन से प्राप्त प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी II में लिख लें।

**4.5.4 प्रेक्षण**

फेरस अमोनियम सल्फेट के विलयन की मोलरता (M) = ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>  
(प्रयोग 5 में परिकलित)

**प्रेक्षण सारणी I**

फेरस अमोनियम सल्फेट तथा पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	FAS का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		$K_2Cr_2O_7$ का आयतन (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

**प्रेक्षण सारणी II**

संशुद्ध से बनाए गए आयतन (II) तथा पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	फेरस आयतन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		$K_2Cr_2O_7$ का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

**4.5.5 परिकलन**

$K_2Cr_2O_7$  की सांद्रता का आकलन

FAS विलयन की मोलरता =  $M_1$  = ..... मोल डेमी<sup>-3</sup>

FAS विलयन का लिया गया आयतन =  $V_1$  = 20 सेमी<sup>3</sup>

$K_2Cr_2O_7$  विलयन का प्रयुक्त आयतन =  $V_2$  = ..... सेमी<sup>3</sup>  
(सारणी I से)

$K_2Cr_2O_7$  विलयन की मोलरता =  $M_2$  = ?

मोलरता समीकरण,  $M_1V_1 = 6 M_2V_2$  का उपयोग करके

$K_2Cr_2O_7$  की मोलरता

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{6V_2}$$

$$= \text{मोल डेमी}^{-3}$$

सोह-घूर्ण से बनाए गए आयरन (II) के विलयन की सांद्रता का आकलन

$$K_2Cr_2O_7 \text{ विलयन की मोलरता} = M_3 = M_2 = \dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

$$K_2Cr_2O_7 \text{ विलयन का प्रयुक्त आयतन} = V_3 = 20 \text{ सेमी}^3$$

$$\text{आयरन (II) विलयन का लिया गया आयतन} = V_4 = \dots 20 \text{ सेमी}^3$$

$$\text{आयरन (II) विलयन की मोलरता} = M_4 = ?$$

$$\text{मोलरता समीकरण, } M_4 = \frac{6M_3 V_3}{V_4} \text{ का उपयोग करके,}$$

$$Fe(II) \text{ की मोलरता} = \dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

सोह-घूर्ण में प्रतिशत आयरन का आकलन

लोह चूर्ण से बनाए गए

1000 सेमी<sup>3</sup> (1डेमी<sup>3</sup>) विलयन में

आयरन का द्रव्यमान

$$= \text{विलयन की मोलरता} \times \text{आयरन का मोलर द्रव्यमान}$$

$$= M_4 \times 55.85$$

$$= m_4 \text{ ग्राम}$$

$$= \dots \text{ग्राम}$$

लोह चूर्ण में प्रतिशत आयरन

$$= \frac{\text{लोह-चूर्ण का आकलित द्रव्यमान}}{\text{लोह-चूर्ण का द्रव्यमान}} \times 100$$

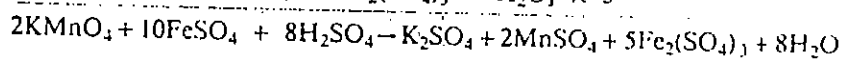
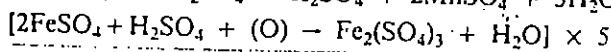
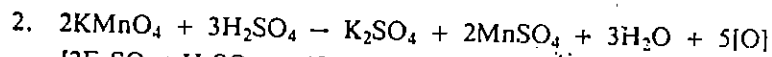
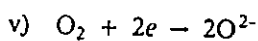
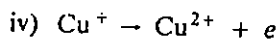
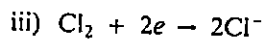
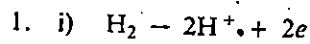
$$= \frac{m_4}{1.2} \times 100 = \dots \%$$

#### 4.5.6 परिणाम

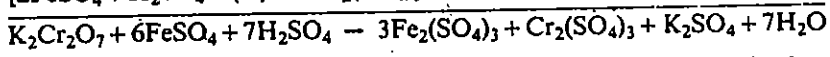
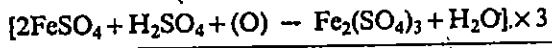
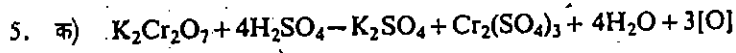
$$\text{लोह-चूर्ण के नमूने में प्रतिशत आयरन} = \dots \%$$

ऊपर दिए गए मान की तुलना वास्तविक मान से की जा सकती है जिसे आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं। चूंकि आपने परमैंगनेटोमिति तथा क्रोमेटोमिति दोनों प्रयोगों में एक ही आयरन के विलयन का उपयोग किया है, इसलिए आप दोनों प्रयोगों से प्राप्त परिणामों की आपस में तुलना कर सकते हैं। यदि आपने सही-सही तोला है तथा अनुमापन त्रुटि अधिक नहीं है तो दोनों परिणाम करीब-करीब समान होने चाहिए। यदि दोनों परिणामों में अधिक अंतर हो तो इसके कारणों पर अपने परामर्शदाता के साथ विचार करें।

#### 4.6 बोध प्रश्नों के उत्तर



3.  $\text{KMnO}_4$  शुद्ध नहीं होता है तथा इसमें हमेशा इसके अपचयन उत्पाद होते हैं जैसे  $\text{MnO}_2$ ; इसके अलावा जल में उपस्थित अपचायक इसका आसानी से वियोजन करता है।
4.  $\text{HCl}$  एक अपचायक की भाँति कार्य करता है और स्वयं  $\text{Cl}_2$  में उपचित हो जाता है; चूँकि  $\text{HNO}_3$  एक उपचायक की भाँति कार्य करता है तथा  $\text{KMnO}_4$  से प्रतियोगी अभिक्रिया दर्शाता है इसलिए  $\text{HCl}$  या  $\text{HNO}_3$  को  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के स्थान पर उपयोग में नहीं लाया जा सकता है।



(ख) क्षार की उपस्थिति में पोटैशियम डाइक्रोमेट अभिक्रिया करके क्रोमेट लवण बनाता है और उपचायक की भाँति कार्य नहीं करता है।

6. 1.  $\checkmark$   
 2.  $\times$   
 3.  $\checkmark$   
 4.  $\times$



## इकाई 5 कॉपर का आकलन

### इकाई की रूपरेखा

- 5.1 प्रस्तावना
  - उद्देश्य
- 5.2 आयोडीमिति तथा आयोडोमिति
  - सूचक
  - सोडियम थायोसल्फेट का मापकीकरण
- 5.3 प्रयोग 7 : दिए गए विलयन में प्रतिशत कॉपर का आयोडोमितीय विधि द्वारा निर्धारण
  - नियम
  - आवश्यकताएँ
  - कार्य-विधि
  - प्रेक्षण
  - परिकलन
  - परिणाम
- 5.4 वर्णमिति
  - बियर-लेम्बर्ट का नियम
  - वर्णमापी का नियम
- 5.5 प्रयोग 8 : दिए गए विलयन में प्रतिशत कॉपर का वर्णमितीय विधि द्वारा निर्धारण
  - नियम
  - वर्णमापी
  - वर्णमितीय मापन के लिए वर्णमापी का अंशमोपन
  - आवश्यकताएँ
  - कार्य-विधि
  - प्रेक्षण
  - अंशमोपन वक्र
  - परिकलन
  - परिणाम
- 5.6 बोध प्रश्नों के उत्तर

### 5.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में दो अपचयोपचय अनुमापनों, नामतः परमैंगनेटोमिति तथा क्रोमेटोमिति, का उपयोग करके आपने लोह-चूर्ण के नमूने में फेरस आयरन,  $Fe^{2+}$  की मात्रा का आकलन किया था। इस इकाई में, दिए गए एक नमूने में हम कॉपर की मात्रा का आकलन करेंगे। इसमें भी आप दो प्रयोग करेंगे, इनमें से एक अपचयोपचय अभिक्रिया पर आधारित है अर्थात्, आयोडोमिति जबकि दूसरा वर्णमापी निर्धारण पर आधारित है। आयोडोमितीय अनुमापनों में  $I_2/I^-$  अपचयोपचय अभिक्रिया का उपयोग होता है तथा सूचक के रूप में स्टार्च का इस्तेमाल करके अंत्य बिंदु ज्ञात किया जाता है। दूसरी तरफ, वर्णमिति, विश्लेषण की एक ऐसी विधि है जो किसी अज्ञात विलयन की वर्ण उन्नता (colour intensity) की एक मानक विलयन (अर्थात् एक निश्चित ज्ञात सांद्रता का विलयन) की वर्ण उन्नता से तुलना पर आधारित है। क्यूप्रिक आयनों,  $Cu^{2+}$ , के आयोडोमितीय एवं वर्णमितीय निर्धारण के सिद्धांत, प्रयोगों की विस्तृत कार्य-विधियों के साथ दिए गए हैं।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन तथा प्रयोगों को करने के बाद आप:

- आयोडोमिति एवं आयोडोमिति को परिभाषित कर सकेंगे तथा उनके बीच अंतर बता सकेंगे,
- आयोडोमिति में अपचयोपचय अभिक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे,
- आयोडोमिति में सूचक के उपयोग का वर्णन कर सकेंगे तथा दिए गए सोडियम थायोसल्फेट विलयन को मानकीकृत कर सकेंगे,

- $\text{Cu}^{2+}$  आयनों के आकलन के लिए आयोडोमितीय विधि का उपयोग कर सकेंगे,
- बियर-लैम्बर्ट के नियम को बता सकेंगे,
- वर्णमिति के नियम का वर्णन कर सकेंगे,
- वर्णमापी एवं उसके अंशशोधन की व्याख्या कर सकेंगे, और
- $\text{Cu}^{2+}$  आयनों के आकलन के लिए वर्णमितीय विधि का उपयोग कर सकेंगे।

## 5.2 आयोडीमिति तथा आयोडोमिति

आयोडीन एक मंद उपचायक है और एक उपयुक्त अपचायक की उपस्थिति में आयोडाइड आयनों,  $\text{I}^-$ , में निम्न समीकरण के अनुसार अपचित हो जाता है :



दूसरी तरफ, कई उपचायक  $\text{I}^-$  आयनों का  $\text{I}_2$  में उपचयन कर सकते हैं। वास्तव में इन दोनों अभिक्रियाओं का विश्लेषणात्मक रसायन में उपयोग होता है। वे अनुमापन जिनमें अपचायकों के आकलन के लिए  $\text{I}_2$  का अनुमापक (titrant) के रूप में उपयोग होता है, आयोडोमितीय अनुमापन कहलाते हैं। चूंकि  $\text{I}_2$ , पोटैशियम परमैंगनेट और पोटैशियम डाइक्रोमेट की तुलना में अत्यंत मंद उपचायक है इसलिए इसकी अनुप्रयोज्यता (applicability) सीमित है। इसके अलावा यह वाष्पशील प्रकृति की होती है और जल में इसकी विलेयता भी बहुत कम होती है।

कभी-कभी जिस उपचायक का निर्धारण करना होता है उसे पोटैशियम आयोडाइड, KI, के आधिक्य (excess) में मिश्रित करके कुछ समय के लिए रख दिया जाता है। अभिक्रिया के समय मुदत हुई आयोडीन का एक अपचायक के मानक विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है उदाहरणार्थ, सोडियम थायोसल्फेट,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , के साथ। ऐसे अनुमापन आयोडोमितीय अनुमापन कहलाते हैं। चूंकि  $\text{Cu}^{2+}$  आयन उपचायक की भाँति व्यवहार दर्शाकर  $\text{Cu}^+$  आयनों में अपचित हो जाते हैं, इसलिए उनके निर्धारण के लिए आयोडोमितीय विधि का उपयोग किया जाता है। आदर्श रूप में, आयोडोमितीय अनुमापन में उपचायक के अनुमापन के लिए KI का अनुमापक की तरह इस्तेमाल होना चाहिए। ऐसी अभिक्रिया में अनुमापन होने के साथ-साथ आयोडाइड से अधिक से अधिक आयोडीन मुक्त होती रहती है। ऐसे अनुमापन का अंत्य बिंदु वह अवस्था होगी जब आयोडीन मुक्त होना बन्द हो जाएगी। ऐसे अंत्य बिंदु को सूचक की सक्षयता से सात करना असंभव है। स्टार्च का उपयोग भी केवल आयोडीन के "प्रकट होने" (just appearance) या "लुप्त होने" (just disappearance) की स्थिति को दर्शा सकता है किन्तु मुक्त हो रही आयोडीन के रुकने को नहीं।

आयोडोमितीय अनुमापनों का उपयोग उपचायकों के आकलन में होता है जबकि आयोडोमितीय अनुमापनों का उपयोग उपचायकों के लिए होता है।

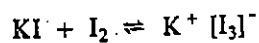
आयोडोमिति : आयोडीन के साथ अनुमापन

आयोडोमिति : रसायनिक अभिक्रिया से उत्पन्न आयोडीन के साथ अनुमापन

ऐसी स्थिति में अंत्य बिंदु निर्धारण के लिए एक परोक्ष विधि (indirect method) का उपयोग आवश्यक हो जाता है। उपचायक (जिसका निर्धारण करना हो) की ज्ञात मात्रा के विलयन को माप कर KI के विलयन के आधिक्य व अम्ल में मिश्रित किया जाता है। इस विलयन को फिर अभिक्रिया के संपूर्ण होने के लिए पाँच मिनट तक अदीप्त (dark) स्थान में रख दिया जाता है और स्टार्च का सूचक के रूप में इस्तेमाल करके मुक्त आयोडीन का सोडियम थायोसल्फेट के मानक विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है। इसमें निम्न अभिक्रिया होती है:



KI के आधिक्य का इस्तेमाल इसलिए करना होता है क्योंकि  $\text{I}_2$  की जल में विलेयता अत्यधिक कम है। आयोडीन, KI के साथ एक अस्थायी संकुल (complex) बनाती है जो जल में शीघ्र विलेय होता है।



वास्तव में ऐसा जलीय विलयन जिसमें KI होता हो, आयोडीन मुख्यतः ट्राइआयोडाइड आयन,  $\text{I}_3^-$ , के रूप में विद्यमान रहती है और उसमें  $\text{I}_3^-$  आयन तथा  $\text{I}_2$  के बीच साम्यावस्था होती है। अनुमापन के समय, जैसे-जैसे  $\text{I}_2$  इस्तेमाल होती है वैसे-वैसे अधिक  $\text{I}_3^-$  आयन विद्योजित होकर  $\text{I}_2$  देते हैं जो थायोसल्फेट के साथ अभिक्रिया करती है। इसके अलावा, ऐसे अनुमापन को कम तापमान पर करना चाहिए क्योंकि  $\text{I}_2$  वाष्पशील होती है और उच्च तापमान पर सूचक, स्टार्च अपनी सुग्राहिता (sensitivity) खो देता है।

### बोध प्रश्न 1

$\text{I}_2$  के अनुमापक के रूप में उपयोग की दो सीमाएँ दीजिए।

### 5.2.1 सूचक

नियमानुसार  $KMnO_4$  की भाँति आयोडीन को एक स्वयं सूचक के रूप में इस्तेमाल किया जा सकता है क्योंकि आयोडीन की एक बूँद विलयन को फीका पीला वर्ण प्रदान करती है। चूँकि आयोडीन द्वारा दर्शाया वर्ण काफी हल्का होता है, इसलिए इसको अंत्य बिंदु दर्शाने के उपयोग में लाना मुश्किल हो जाता है। स्टार्च के साथ आयोडीन एक नीले वर्ण का अधिचूषक संकुल (adsorption complex) बनाती है। स्टार्च के इस गुण का लाभ एक सूचक के रूप में उन अनुमापनों में उठाया जाता है जिनमें आयोडीन के साथ अभिक्रिया होती है।

स्टार्च के इस्तेमाल से अंत्य बिंदु निर्धारण से सुग्राहिता बढ़ जाती है।

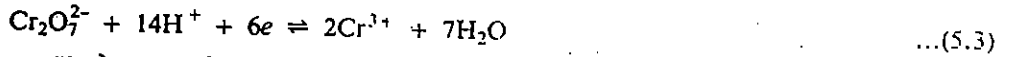
आयोडोमितीय निर्धारण में,  $I_2$  का  $S_2O_3^{2-}$  के साथ अनुमापन किया जाता है और अंत्य बिंदु पर,  $S_2O_3^{2-}$  आयनों की सिर्फ एक बूँद डालने से स्टार्च-आयोडीन संकुल का नीला वर्ण लुप्त हो जाना चाहिए। ऐसे अनुमापनों में, स्टार्च को अंत्य बिंदु के ठीक थोड़ा सा पहले डालना चाहिए अर्थात् जब  $I_2$  की थोड़ी सी मात्रा रह गई हो और विलयन का वर्ण हल्का तृण-पीत (straw yellow) हो। यदि स्टार्च को पहले डाल दिया जाए अर्थात् जब आयोडीन काफी मात्रा में विद्यमान हो तब स्टार्च-आयोडीन संकुल बहुत अधिक मात्रा में प्राप्त होता है। इस संकुल की  $S_2O_3^{2-}$  से अभिक्रिया धीरे-धीरे होती है और ऐसा संभव है कि हम विलयन में आवश्यकता से अधिक अनुमापक डाल दें अर्थात् अधिक अनुमापन (over titration) हो जाए।

### 5.2.2 सोडियम थायोसल्फेट का मानकीकरण

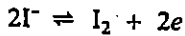
जैसा कि पहले बताया गया है कि आयोडोमिति में हम मुक्त हुई आयोडीन का मानकीकृत सोडियम थायोसल्फेट के विलयन के साथ अनुमापन करते हैं। यद्यपि सोडियम थायोसल्फेट,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , को रसायनतः शुद्ध रूप में प्राप्त किया जा सकता है, फिर भी सही-सही तोलकर थायोसल्फेट का मानक विलयन नहीं बनाया जा सकता है। ऐसा इसलिए है कि थायोसल्फेट, वायु में उपस्थित  $O_2$  तथा जल में घुली हुई  $CO_2$  के साथ अभिक्रिया करता है। इसके अलावा कुछ सूक्ष्मजीव (microorganism) भी थायोसल्फेट का अपघटन करते हैं।

सोडियम थायोसल्फेट के मानकीकरण के लिए कई उपचायक उपलब्ध हैं। सामान्यतः इसके लिए पोटैशियम डाइक्रोमेट का उपयोग किया जाता है।

अम्लीय माध्यम में  $Cr_2O_7^{2-}$  आयन का Cr (III) में अपचयन होता है जैसा कि निम्न समीकरण में दिया गया है :



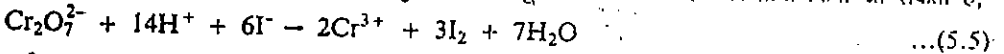
तथा KI से प्राप्त आयोडाइड आयनों का  $I_2$  में उपचयन हो जाता है:



इलेक्ट्रॉन संतुलन के लिए, उपरोक्त समीकरण को 3 से गुणा करके हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगी,



समीकरण 5.3 और 5.4 का योग करके अनुमापन की संपूर्ण आयनी समीकरण को प्राप्त किया जा सकता है,

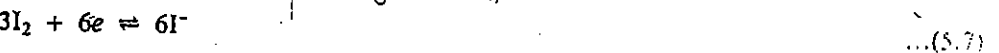


समीकरण 5.5 से हमें पता चलता है कि पोटैशियम डाइक्रोमेट का एक मोल पोटैशियम आयोडाइड के 6 मोलों के साथ अभिक्रिया करके आयोडीन के 3 मोल को मुक्त करता है।

इस तरह मुक्त आयोडीन सोडियम थायोसल्फेट के विलयन के साथ निम्न तरह से अभिक्रिया करती है,



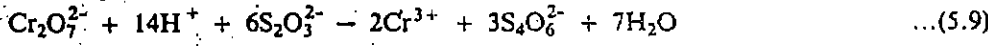
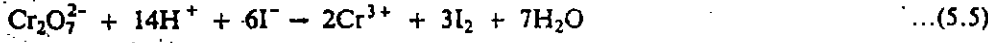
चूँकि  $Cr_2O_7^{2-}$  आयोडीन के 3 मोल को मुक्त करता है,



इसलिए 5.6 तथा 5.7 का योग करके मुक्त आयोडीन के सोडियम थायोसल्फेट के साथ अनुमापन के लिए संपूर्ण आयनी समीकरण प्राप्त किया जा सकता है,



समीकरण 5.5 तथा 5.8 का योग करके पोटैशियम आयोडाइड के आधिक्य उपस्थिति में हो रहे पोटैशियम डाइक्रोमेट व सोडियम थायोसल्फेट के बीच अनुमापन के लिए नेट रासायनिक अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है,



समीकरण 5.9 से हम देखते हैं कि पोटैशियम डाइक्रोमेट का एक मोल, सोडियम थायोसल्फेट के 6 मोलों के तुल्य है। इसलिए, समीकरण 1.8 में  $p$  तथा  $q$  के मानों को रखते हुए, मोलरताओं को निम्न संबंध द्वारा संबंधित किया जा सकता है।

$$\frac{M_1 V_1}{M_2 V_2} = \frac{6}{1}$$

$$\text{अथवा } M_1 V_1 = 6M_2 V_2$$

यहाँ  $M_1$  तथा  $M_2$  क्रमशः सोडियम थायोसल्फेट व पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयनों की मोलरताएँ हैं और  $V_1$  तथा  $V_2$  क्रमशः सोडियम थायोसल्फेट व पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयनों के आयतन हैं।

गुणनखंड 6 यह दर्शाता है कि  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  का एक मोल,  $\text{I}_2$  के 3 मोल मुक्त करता है जो सोडियम थायोसल्फेट के 6 मोलों के तुल्य है।

### 5.3 प्रयोग 7 : दिए गए विलयन में प्रतिशत कॉपर का आयोडोमितीय विधि द्वारा निर्धारण

कई बार किसी दिए गए नमूने में कुछ धातुओं, उदाहरणार्थ, Fe, Cu, इत्यादि, की मात्रा ज्ञात करने में वैश्लेषिक रसायनिक को समस्याओं का सामना करना पड़ता है। ये धातुएँ अयस्क या मिश्र धातु के रूप में होती हैं। आइए हम देखें कि दिए गए नमूने में Cu का ऐसा आकलन किस प्रकार किया जा सकता है। हम इसे आयोडोमितीय अनुमापन द्वारा कर सकते हैं। जैसा कि पहले कहा गया है कि परमैंगनेटोमिति व क्रोमेटोमिति के समान, यह अनुमापन भी अपचयोपचय अभिक्रिया पर आधारित है।

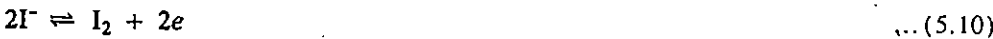
दिए गए नमूने में Cu की मात्रा के निर्धारण के लिए इसके ज्ञात द्रव्यमान से उपयुक्त रासायनिक अभिक्रिया द्वारा घोल तैयार किया जाता है जिससे क्यूप्रिक या कॉपर (II) आयनों,  $\text{Cu}^{2+}$ , का विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन का KI के आधिक्य की उपस्थिति में सोडियम थायोसल्फेट के मानक विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है। KI से अभिक्रिया करने के बाद  $\text{Cu}^{2+}$  आयन अपचित होकर क्यूप्रस या कॉपर (I) आयन,  $\text{Cu}^+$ , देते हैं और  $\text{I}^-$  आयनों के उपचयन से  $\text{I}_2$  की तुल्य मात्रा मुक्त करते हैं। फिर यह मुक्त की गई आयोडीन,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  आयनों से मात्रात्मकतः अभिक्रिया करके  $\text{I}^-$  आयनों में अपचित हो जाती है। इस विधि की अभिक्रियाएँ व समीकरण अगले उपभाग में दी गई हैं।

#### 5.3.1 नियम

KI के आधिक्य की उपस्थिति में, अम्लीय माध्यम में  $\text{Cu}^{2+}$  और  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  के बीच अभिक्रिया में  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  का टेट्राथायोनेट आयन,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , में उपचयन तथा  $\text{Cu}^{2+}$  का  $\text{Cu}^+$  में अपचयन होता है।  $\text{Cu}^{2+}$  और KI के बीच अभिक्रिया को निम्न प्रकार से दर्शाया जाता है,



समीकरण 5.10 तथा 5.11 का योग करके तथा  $\text{Cu}^{2+}$  और पोटैशियम आयोडाइड के बीच अभिक्रिया को संतुलित करके निम्न समीकरण प्राप्त होगी,



हम देखते हैं कि  $\text{Cu}^{2+}$  के दो मोल पोटैशियम आयोडाइड के दो मोलों से अभिक्रिया करते हैं तथा जैसा कि पहले भी बताया गया है कि मुक्त की गई आयोडीन, सोडियम थायोसल्फेट से निम्न प्रकार से अभिक्रिया करती है :



पोटेशियम आयोडाइड के आधिक्य की उपस्थिति में किए गए कॉपर (II) व सोडियम थायोसल्फेट के अनुमापन की नेट रासायनिक अभिक्रिया को समीकरण 5.12 और 5.8 का योग करके प्राप्त किया जा सकता है,



समीकरण 5.13 में हम देखते हैं कि कॉपर (II) के दो मोल सोडियम थायोसल्फेट के दो मोलों के तुल्य हैं। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि कॉपर (II) का एक मोल सोडियम थायोसल्फेट के एक मोल के तुल्य है।

इसलिए, समीकरण 1.8 में  $p$  और  $q$  के मान रखकर मोलरताओं को निम्न संबंध से संबंधित किया जाता है :

$$\frac{M_3V_3}{M_4V_4} = \frac{1}{1}$$

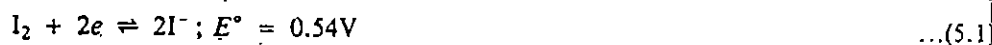
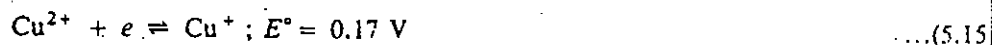
$$\text{अथवा } M_3V_3 = M_4V_4$$

इसमें  $M_3$  तथा  $M_4$  क्रमशः सोडियम थायोसल्फेट तथा Cu(II) विलयनों की मोलरताएँ और  $V_3$  एवं  $V_4$  क्रमशः उनके आयतन दर्शाते हैं।

उपरोक्त चर्चा के अनुसार,  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों का आयोडोमितीय निर्धारण निम्नलिखित अभिक्रिया पर आधारित है:



जबकि क्यूप्रिक आयन क्यूप्रस आयनों में अपचित होते हैं और आयोडाइड आयन आयोडीन में उपचित होते हैं।  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  और  $\text{I}_2/\text{I}^-$  युग्मों के मानक अपचयन विभवों,



को देखने से पता चलता है कि समीकरण 5.14 में दर्शाई गई अभिक्रिया विपरीत दिशा में होनी चाहिए अर्थात्  $\text{I}_2$  द्वारा  $\text{Cu}^+$  का  $\text{Cu}^{2+}$  में उपचयन होना चाहिए, लेकिन वास्तव में अभिक्रिया समीकरण 5.14 के अनुसार होती है। अभिक्रिया के समय प्राप्त CuI की जल में विलेयता अत्यधिक कम होती है। इसलिए, अपचित रूप,  $\text{Cu}^+$  की सांद्रता काफी कम हो जाती है और  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  की तुलना में  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  युग्म का विभव अधिक हो जाता है। यही तथ्य वास्तविक अभिक्रिया की व्याख्या करता है।

## बोध प्रश्न 2

KI के आधिक्य की उपस्थिति में होने वाले Cu(II) तथा थायोसल्फेट के अनुमापन में होने वाली रासायनिक समीकरणों को लिखिए।

(संकेत : इस अभिक्रिया के दो चरण होते हैं)

.....

.....

.....

## 5.3.2 आवश्यकताएँ

### उपकरण

- ब्यूरेट (50 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- पिपेट (20 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- बीकर (250 सेमी<sup>3</sup>) - 2
- कीप (छोटी) - 1
- आयतनी फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- मापक सिलिंडर (10 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- परखनली
- आसुत जल के लिए धावन बोतल - 1
- तोल बोतल - 1
- आयतनी फ्लास्क (1000 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- ब्यूरेट स्टैंड - 1

### रासायनिक द्रव्य

- पोटेशियम डाइक्रोमेट
- तनु सल्फ्यूरिक अम्ल
- पोटेशियम आयोडाइड
- स्पेशल ऐसीटिक अम्ल
- पोटेशियम थायोसायनेट
- आसुत जल

## दिए गए विलयन

आपकी जानकारी के लिए इन विलयनों को बनाने की विधि दी गई है। आपके लिए ये विलयन परामर्शदाता द्वारा बनाए जाएंगे।

### कॉपर की तार से $Cu^{2+}$ आयनों का विलयन बनाने की विधि

इस विलयन को बनाने के लिए कॉपर की तार लेते हैं। यदि यह मलिन (tarnished) हो गई हो तो इसे पहले एमरी वस्त्र से साफ किया जाता है अथवा तनु सल्फ्यूरिक अम्ल से खंगाल कर जल से अच्छी तरह धो लेते हैं और तोलने से पहले अच्छी तरह सुखा लेते हैं। 1.5 ग्रा तार को तोलकर एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में डाला जाता है। इसमें 6M नाइट्रिक अम्ल का 5-10 सेमी<sup>3</sup> डाला जाता है। यदि शुरू में अभिक्रिया मंद हो तो सांद्रित नाइट्रिक अम्ल की कुछ बूँदें डाल दी जाती हैं। यदि अभिक्रिया बहुत तेजी से होने लगती है तब फ्लास्क के ऊपर एक छोटी वाच-ग्लास रख दी जाती है। विलयन को कम ज्वाला पर गर्म करके कॉपर की तार को घोला जाता है। जब सारा कॉपर घुल जाता है तब विलयन को लगभग 50 सेमी<sup>3</sup> जल से तनु करके उसे 10 मिनट के लिए उबाला जाता है जिससे नाइट्रोजन के ऑक्साइड निकल जाते हैं। फिर 4 ग्रा यूरिया डालकर विलयन को 5 मिनट तक उबाला जाता है। विलयन को सामान्य ताप पर ठण्डा करके 1 : 3 अमोनिया विलयन से उदासीनीकृत किया जाता है। इसके लिए अमोनिया को ध्यानपूर्वक तब तक डाला जाता है जब तक  $Cu(OH)_2$  का हल्का स्थायी नीले वर्ण का अवक्षेप प्राप्त न हो जाए। यदि अमोनिया डालने पर विलयन गहरे नीले वर्ण का प्राप्त हो तो उसे उबाल कर अमोनिया को निकाल लिया जाता है। उसके बाद विलयन में बूँद-बूँद करके ग्लेशन ऐसीटिक अम्ल तब तक डाला जाता है जब तक कि पूरा का पूरा अवक्षेप घुल न जाए। इस विलयन को एक 1000 सेमी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में डाला जाता है तथा और अधिक आसुत जल डालकर विलयन को फ्लास्क के चिन्ह तक पूरा कर लिया जाता है। फ्लास्क को अच्छी तरह हिलाकर एक समांगी विलयन प्राप्त किया जाता है।

### सोडियम थायोसल्फेट का विलयन ( $\approx M/50$ )

यह विलयन आसुत जल के 1 डेसी<sup>3</sup> में लगभग 5 ग्रा सोडियम थायोसल्फेट क्रिस्टलों को घोलकर बनाया जाता है। इसमें 0.2 ग्रा सोडियम बाइकार्बोनेट, एक परिरक्षक (preservative) डालकर एक साफ बोटल में रख लिया जाता है। सोडियम थायोसल्फेट का विलयन अस्थायी होता है। ऑक्सीजन तथा विलीन  $CO_2$  के अलावा यह वायु में पाए जाने वाले बैक्टीरिया के साथ अभिक्रिया करके सल्फर मुक्त करता है। यदि विलयन में आविलता (turbidity) नजर आए तो उसे फेंक देना चाहिए।

### स्टार्च का विलयन

बीकर में लगभग 150 सेमी<sup>3</sup> आसुत जल डालकर उबाला जाता है। इसके उबालने के दौरान, लगभग 0.5 ग्रा से 1 ग्रा तक विलेय स्टार्च (soluble starch) को लगभग 10 सेमी<sup>3</sup> आसुत जल में घोलकर व हिलाकर एक पैस्ट बनाया जाता है। इस पैस्ट को उबल रहे जल में डालकर हिलाया जाता है तथा कुछ और मिनटों तक उबानकर ठण्डा कर लिया जाता है। यह विलयन करीब-करीब निर्मल होना चाहिए। इसको डाट वाली बोटल में रखा जाता है। स्टार्च का विलयन इसे इस्तेमाल करने से थोड़ा पहले ही बनाना चाहिए।

### पोटेशियम आयोडाइड का विलयन

यह विलयन आसुत जल के 100 सेमी<sup>3</sup> में 5.0 ग्रा KI को घोलकर प्राप्त किया जाता है।

## 5.3.3 कार्य-विधि

### पोटेशियम डाइक्रोमेट का मानक विलयन ( $M/300$ ) बनाने की विधि

0.245 ग्रा पोटेशियम डाइक्रोमेट को पहले बतायी गयी विधि द्वारा सही-सही तोलें। इसे काँच के कीप द्वारा 250 सेमी<sup>3</sup> क्षमता के आयतनी फ्लास्क में डालें। फिर पोटेशियम डाइक्रोमेट को फ्लास्क में आसुत जल में घोल लें। अधिक आसुत जल से विलयन को फ्लास्क के चिन्हित चिन्ह तक बना लें।

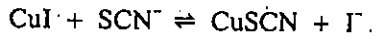
### सोडियम थायोसल्फेट के विलयन का मानकीकरण

पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन का 20 सेमी<sup>3</sup> की पिपेट द्वारा एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। इसमें 10 सेमी<sup>3</sup> तनु सल्फ्यूरिक अम्ल और 1 ग्रा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट डालकर ध्यानपूर्वक हिलाइए जिससे कार्बन डाइऑक्साइड उत्पन्न हो जाए। सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट द्वारा विलयन में उत्पन्न  $CO_2$  वायु को विस्थापित करती है और वायु द्वारा आयोडाइड का उपचयन रोकती है। अभिक्रिया,  
 $4I^- + O_2 \rightarrow 4H^+ = 2I_2 + 2H_2O$ , प्रकाश, ऊष्मा एवं अम्लों द्वारा उत्तेजित होती है। फिर

विलयन में 0.5 ग्राम पोटेशियम आयोडाइड अथवा KI के 5% विलयन का 10 सेमी<sup>3</sup> डालकर फ्लास्क को हिलाएँ। फ्लास्क को एक वाच-ग्लास से ढककर एक अदीप्त (dark) जगह पर 5 मिनट के लिए छोड़ दें। इस विलयन का ब्यूरेट में लिए गए सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ तब तक अनुमापन करें जब तक आयोडीन का हल्का फ्रीका पीला वर्ण प्राप्त न हो जाए। अब इसमें 2 सेमी<sup>3</sup> स्टार्च विलयन डालें और तब तक अनुमापन करें जब तक अनुमापक की कंवल एक बूँद अधिक डालने पर स्टार्च-आयोडीन संकुल का नीला वर्ण लुप्त न हो जाए। अंत में विलयन का वर्ण क्रोमियम (III) आयनों की उपस्थिति के कारण हरा हो जाता है। अनुमापन से पहले व बाद में ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी I में लिख लें। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फलाकों (concordant readings) के प्राप्त होने तक दोहराएँ।

### कॉपर (II) के विलयन का अनुमापन

सोडियम थायोसल्फेट के विलयन के मानकीकरण के बाद आप  $Cu^{2+}$  आयनों के विलयन का अनुमापन कर सकते हैं। इसके लिए, कॉपर विलयन का 20 सेमी<sup>3</sup> एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट की सहायता से लें। इसमें 0.5 ग्राम पोटेशियम आयोडाइड या 10 सेमी<sup>3</sup> KI के 5% विलयन का डालें। इनको घोलने के लिए फ्लास्क को अच्छी तरह हिलाएँ। इस विलयन का ब्यूरेट में लिए गए मानकीकृत सोडियम थायोसल्फेट के विलयन के साथ अनुमापन करें। जब आयोडीन का भूरा वर्ण फ्रीका पीला हो जाए तब उसमें स्टार्च के विलयन का 2 सेमी<sup>3</sup> डाल दें। ऐसी अवस्था में विलयन का वर्ण गहरा नीला हो जाता है। फ्लास्क को लगभग 15 सेकंड तक हिलाने के बाद थोड़ा-थोड़ा सोडियम थायोसल्फेट का विलयन डालते हुए अनुमापन को पूरा करें। अनुमापन के समय प्राप्त  $CuI$ , अपनी सतह पर  $I_2$  का अवशोषण करता है जिसके परिणामस्वरूप  $I_2$  की  $Na_2S_2O_3$  अनुमापक के साथ अभिक्रिया बहुत मंद होती है। इसलिए, अंत्य बिंदु के काफी करीब, जब वर्ण हल्का नीला हो जाता है, तब 1 ग्राम पोटेशियम थायोसायनेट,  $KSCN$  डालें। इस अवस्था में डाला गया पोटेशियम थायोसायनेट  $CuI$  से अभिक्रिया करके  $CuSCN$  बनाता है। इस प्रकार यह सतह पर से आयोडीन को विस्थापित करके अभिक्रिया के लिए उपलब्ध कराने का कार्य करता है।



लेकिन यदि थायोसायनेट को अनुमापन के समय इससे पहले डाल दिया जाए तब यह आयोडीन द्वारा धीरे-धीरे सल्फेट में उपचित हो जाता है। अंत्य बिंदु पर, विलयन का नीला वर्ण लुप्त हो जाता है और थोड़ी देर रखने के बाद अवक्षेप सफेद या हल्का धूसर वर्ण का हो जाता है। कुछ समय के बाद अंत्य बिंदु पर अवक्षेप बिल्कुल सफेद हो जाना चाहिए। ब्यूरेट पाठ्यांकों को प्रेक्षण सारणी II में लिख लें। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फलाकों के प्राप्त होने तक दोहराएँ।

### बोध प्रश्न 3

आयोडोमितीय अनुमापनों के समय स्टार्च को अनुमापन के समापन के लिए डाला जाता है। क्यों ?

.....

.....

.....

### बोध प्रश्न 4

पोटेशियम डाइक्रोमेट का टाइट्रैंड के रूप में उपयोग करते हुए सोडियम थायोसल्फेट के मानकीकरण में सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट या सोडियम बाइकार्बोनेट क्यों डाला जाता है ?

.....

.....

.....

### 5.3.4 प्रेक्षण

तोल बोतल का द्रव्यमान =  $m_1$  = .....

तोल बोतल + पोटेशियम डाइक्रोमेट क्रिस्टल का द्रव्यमान =  $m_2$  = .....

तोल बोतल का द्रव्यमान ( $K_2Cr_2O_7$  दूसरे पात्र में डालने के बाद) =  $m_3$  = .....

$K_2Cr_2O_7$  का तोला गया द्रव्यमान =  $m_2 - m_3 = m$  = .....

पोटेशियम डाइक्रोमेट का मोलर द्रव्यमान = 294.19 ग्रा मोल<sup>-1</sup>

$K_2Cr_2O_7$  का बनाया गया आयतन (V) = 250 सेमी<sup>3</sup>

$$K_2Cr_2O_7 \text{ विलयन की मोलरता} = M_1$$

$$= \frac{m \times 4}{\text{मोलर द्रव्यमान}} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

$$= \frac{m \times 4}{294.19} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

प्रेक्षण सारणी I

पोटेशियम डाइक्रोमेट व सोडियम थायोसल्फेट विलयन के बीच अनुमापन

क्रम सं०	$K_2Cr_2O_7$ विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		$Na_2S_2O_3$ विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

प्रेक्षण सारणी II

सोडियम थायोसल्फेट व कॉपर की तार से बनाए गए कॉपर (II) के विलयन के बीच अनुमापन

क्रम सं०	Cu (II) विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		$Na_2S_2O_3$ विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

5.3.5 परिकलन

सोडियम थायोसल्फेट विलयन की सांद्रता का आकलन

$K_2Cr_2O_7$  विलयन की मोलरता =  $M_1 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

$K_2Cr_2O_7$  विलयन का आयतन =  $V_1 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

$Na_2S_2O_3$  विलयन का प्रयुक्त आयतन =  $V_2 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>  
(सारणी I से)

$Na_2S_2O_3$  विलयन की मोलरता =  $M_2 = ?$

निम्न मोलरता समीकरण का उपयोग करते हुए,

$$6M_1V_1 = M_2V_2$$

$$Na_2S_2O_3 \text{ विलयन की मोलरता} = M_2 = \frac{6M_1V_1}{V_2}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

कॉपर की तार से बनाए गए कॉपर (II) विलयन की सांद्रता का आकलन

$Na_2S_2O_3$  विलयन की मोलरता =  $M_3 = M_2 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

$Na_2S_2O_3$  विलयन का प्रयुक्त आयतन =  $V_3 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>

Cu(II) विलयन का लिया गया आयतन =  $V_4 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

Cu(II) विलयन की मोलरता =  $M_4 = ?$

मोलरता समीकरण  $M_4V_4 = M_3V_3$  का उपयोग करते हुए, Cu(II) विलयन की मोलरता

$$= M_4 = \frac{M_3V_3}{V_4} = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$



**कॉपर की तार में कॉपर की मात्रा का निर्धारण**

कॉपर की तार से बनाए गए विलयन = विलयन की मोलरता × कॉपर का परमाण्विक द्रव्यमान के 1 डेमी<sup>3</sup> में कॉपर का द्रव्यमान =  $M_4 \times 63.5 = m_4$  ग्रा डेमी<sup>-3</sup>

$$\begin{aligned} \text{प्रतिशत Cu} &= \frac{m_4}{1.5} \times 100 \\ &= \dots\dots\dots \% \end{aligned}$$

**5.3.6 परिणाम**

कॉपर के दिए गए तार में प्रतिशत कॉपर = ..... % ! इस मान की तुलना आप वास्तविक मान से कर सकते हैं जो आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं !

**5.4 वर्णमिति**

किसी दिए गए विलयन की सांद्रता ज्ञात करने के लिए वर्णमिति, वर्ण की तीव्रता के मापन पर आधारित है। वर्ण की तीव्रता उन सब स्पीशीज़ की सांद्रता पर निर्भर करती है जिनके कारण वर्ण उत्पन्न होता है, जैसे - आयन, अणु या संकुल। विलयन का वर्ण किसी स्पीशीज़, जिसका निर्धारण करना है, की अपनी नेत्र क्षमता (intrinsic capacity) के कारण हो सकती है अथवा उस स्पीशीज़ द्वारा किसी उपयुक्त अभिकर्मक के साथ बनाए संकुल के कारण।

यदि किसी सेल में रखे रंगीन विलयन में से उचित तरंग-दैर्घ्य (wavelength) का प्रकाश गुजारा जाए तब अवशोषी स्पीशीज़ की सांद्रता और अवशोषण करने वाले माध्यम की मोटाई (thickness) पर निर्भर करते हुए प्रकाश का एक अंश अवशोषित होता है और बाकी प्रकाश पारगत (transmitted) हो जाता है। यद्यपि विलयन से कुछ प्रकाश परावर्तित (reflected) भी होता है, इसकी मात्रा बहुत कम होती है तथा निर्णय में प्रयोग करके इसको विलोप करते हैं। हम कह सकते हैं,

$$I_0 = I_a + I_t$$

जिसमें,

$I_0$  = आपतित प्रकाश (incident light) की तीव्रता

$I_a$  = अवशोषित प्रकाश की तीव्रता

$I_t$  = पारगत प्रकाश की तीव्रता

आपतित व पारगत विकिरण के बीच संबंध को सबसे अच्छी तरह, बैन्बर्ट एवं डियर नियमों द्वारा दिया जाता है जो  $I_0$  को क्रमशः माध्यम की मोटाई व सांद्रता से संबंधित करते हैं। आइए पहले के दोनों नियम समझें।

**लैम्बर्ट नियम**

इस नियम के अनुसार, जब एक प्रकाश किरण पुंज (light beam) को किसी माध्यम विलयन में गुजारा जाता है तब आपतित प्रकाश के बराबर अंश, बराबर मोटाई की परतों द्वारा अवशोषित होते हैं अथवा हम यह कह सकते हैं कि अवशोषी माध्यम की मोटाई के साथ तीव्रता में अवकल (differential) कमी, आपतित प्रकाश के समानुपाती होती है। गणितीय रूप में,

$$\frac{-dI}{dI} = kI$$

जिसमें,

$k$  = अनुपातिकता स्थिरांक (proportionality constant)

$l$  = मोटाई

इसे पुनर्व्यवस्थित करके हमें निम्न समीकरण प्राप्त होती है,

$$\int \frac{-dI}{I} = \int k dl$$

इसका समाकलन (integrate) करके तथा यह मानते हुए कि जब

$$I = I_0, l = 0,$$

$$\log_e \frac{I}{I_0} = -kI$$

$$\text{अथवा } \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{kI}{2.303}$$

$$\frac{k}{2.303} = K$$

$\log_{10} \frac{I_0}{I}$  "अवशोषणांक" (absorbance) कहलाता है जबकि  $K(k/2.303)$  अवशोषण गुणांक (absorption coefficient) कहलाता है।

### बियर नियम

इस नियम के अनुसार माध्यम की सांद्रता के अंकगणितीय रूप में कम होने के साथ-साथ प्रकाश किरण पुंज की तीव्रता चरघातांकीय तरीके से कम होती है। हम कह सकते हैं कि सांद्रता के फलन के रूप में प्रकाश की तीव्रता में अवकल कमी, आपतित प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होती है।

$$\frac{-dI}{dc} = k'I$$

पुनर्व्यवस्थित करके,

$$\frac{-dI}{I} = k'dc$$

इसका समाकलन करके तथा यह मानते हुए कि जब  $c = 0$ ,  $I = I_0$ ,

$$\log_e I/I_0 = -k'c$$

$$\text{अथवा } \log_{10} I_0/I = \frac{k'c}{2.303} = k'c$$

$\log I_0/I = A$ , अर्थात्, अवशोषणांक

$k' = \text{अवशोषण गुणांक}$

आप देख सकते हैं,  $K = k'$

### 5.4.1 बियर-लैम्बर्ट का नियम

उपरोक्त उचित दोनों नियमों को संयोजित करने से हमें बियर-लैम्बर्ट नियम प्राप्त होता है जिसके अनुसार दिए गए अवशोषी माध्यम द्वारा अवशोषित प्रकाश का अंश, माध्यम की मोटाई के समानुपाती होता है। लैम्बर्ट एवं बियर के नियमों के समान गणितीय व्यंजक को भिन्न प्रकाश से लिखा सकते हैं,

$$A = \epsilon cl$$

... (5.16)

जिसमें,

$l = \text{माध्यम की मोटाई}$

$c = \text{मोल/डेसीमें सांद्रता}$

$\epsilon = \text{मोलर अवशोषण गुणांक}$

मोलर अवशोषण गुणांक (molar absorption coefficient),  $\epsilon$ ,  $1M$  की सांद्रता वाले उस विलयन का अवशोषण होता है जिसे 1 सेमी मोटाई के कुंज में रखा गया है। अवशोषण को प्रकाशिक घनत्व (Optical density, OD), भी कहते हैं।

समीकरण 5.16 के अनुसार, किसी निश्चित पथ लंबाई के पात्र में रखे विलयन का अवशोषण या OD, सांद्रता के समानुपाती होता है। यदि किसी विलयन के अवशोषण व सांद्रता के बीच र्खींचा गया आलेख रैखीय (linear) हो तब हम यह कह सकते हैं कि विलयन बियर-लैम्बर्ट नियम का अनुसरण करता है। तब विलयन इस नियम का अनुसरण एक पर्याप्त सांद्रता परास (considerable concentration range) तक करते हैं और इसकी ऊपरी सीमा भिन्न निकायों पर निर्भर करती है। अधिक सांद्रता पर अनियमितताएँ आई जाती हैं जो रंगीन विलेय में होने वाले परिवर्तन के कारण होती हैं। ये विलेय अधिक सांद्रता पर संगुणन (association) दर्शा सकते हैं। इसलिए ज्ञात सांद्रता वाले कई मानकों का अंशशोधन वक्र (calibration curve) बनाना उचित होता है।

ऐसे कई यंत्र हैं जिन पर वर्णमितीय निर्धारण किया जा सकता है। हम एक साधारण यंत्र का इस्तेमाल करेंगे जिसे वर्णमापी (colorimeter) कहते हैं। यंत्र एवं इसके इस्तेमाल के निर्देश, निर्देश पुस्तिका में दिए गए हैं। आपके परामर्शदाता भी आपको इसके बारे में समझाएंगे। इस यंत्र के मूल नियम को यहाँ संक्षेप में दिया जा रहा है। इसके अध्ययन से पहले नीचे दिए गए बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

### बोध प्रश्न 5

नीचे दिए गए कथनों में से सही कथन के सामने  $\surd$  का चिन्ह तथा गलत के सामने  $\times$  का चिन्ह लगाइए।

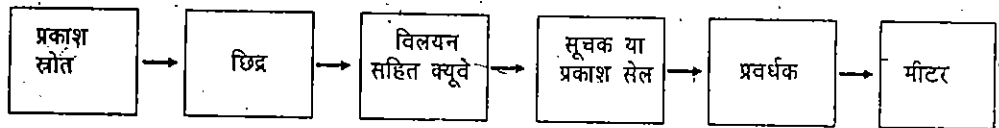
- किसी पदार्थ की पारगमता उसके अवशोषण के कम होने से बढ़ती है।
- किसी पदार्थ का अवशोषण उसकी सांद्रता के बढ़ने के साथ-साथ कम होता है।
- पदार्थ का अवशोषण उसकी लंबाई पर निर्भर नहीं करता है।
- पदार्थ में वायु का बुलबुला उसके अवशोषण के मान को प्रभावित नहीं करेगा।

### 5.4.2 वर्णमापी का नियम

सामान्यतः हम किसी वर्ण की तीव्रता अपनी आँखों से देखकर निर्धारित करते हैं, अर्थात् हम वर्ण का दृश्य आकलन (visual estimation) करते हैं। हम दो वर्णों की तुलना कर सकते हैं और एक गागुली चुट्टि के साथ गहरे व हल्के वर्ण में अंतर बता सकते हैं। लेकिन दृश्य (VISUALLY) तरीके से वर्ण का मात्रात्मक निर्धारण करना कठिन है। इसके लिए हमें एक मापने वाले यंत्र की आवश्यकता होती है। प्रकाश-विद्युत वर्णमापी एक ऐसा यंत्र है, जो परोक्ष आकलन ही करता है। यह वर्ण का मापन नहीं करता है अपितु यह प्रकाश की उस मात्रा को भी मापता है जो विलयन में से गुजरने के बाद बाहर आती है। प्रकाश की प्रारंभिक तीव्रता ज्ञात करके हम अवशोषित प्रकाश की मात्रा ज्ञात कर सकते हैं।

वर्णमापी में प्रकाश का एक स्रोत, विलयन रखने के लिए एक सेल/क्यूवेट (cuvette), विलयन द्वारा पारगमित विकिरण के प्रग्रहण (capture) के लिए एक प्रकाश-विद्युत सेल तथा प्रकाश सेल की प्रतिक्रिया को देखने के लिए एक मापन युक्ति होती है।

वर्णमापी का आरेख चित्र 5.1 में दिया गया है। जो वर्णमापी आप इस्तेमाल करेंगे उसमें तीन प्रकाश उत्सर्जक डायोड (light emitting diodes, LEDs) होते हैं। ये भिन्न-भिन्न वर्ण का प्रकाश उत्सर्जित करते हैं। अवशोषी माध्यम के वर्ण पर निर्भर करते हुए आप इनमें से किसी एक का उपयोग करेंगे। स्रोत से प्रकाश को एक छिद्र में से गुजारा जाता है जिससे हमें एक पतली किरण प्राप्त होती है, जो उस सेल पर जाती है जिसमें विलयन रखा गया है। कुछ प्रकाश अवशोषित हो जाता है और बाकी पारगमित होता है। पारगमित प्रकाश, प्रकाश सेल पर जाता है जहाँ विद्युत धारा (current) उत्पन्न होती है तथा जिसका परिमाण (magnitude) उस पर पड़ रहे प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होता है। इस धारा संकेत का उपयुक्त प्रवर्धन (amplification) करके ऐमीटर द्वारा माप लिया जाता है। मीटर पर दर्शाया गया विक्षेपण (deflection) प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होता है। अपतित प्रकाश की तीव्रता क्यूवेट में केवल आसुत जल डालकर मापी जाती है जब कोई प्रकाश अवशोषित नहीं होता है और संपूर्ण प्रकाश सेल पर पड़ता है। यदि पदार्थ का विलयन जल की जगह किसी और विलायक में बनाया गया हो तब शुद्ध विलायक को संदर्भ (reference) के रूप में इस्तेमाल करना चाहिए। दो पाठ्यों का अंतर अवशोषित प्रकाश की मात्रा बताता है।



चित्र 5.1 वर्णमापी का आरेखीय चित्र

### 5.5 प्रयोग 8 : दिए गए विलयन में प्रतिशत कॉपर का वर्णमितीय विधि द्वारा निर्धारण

पिछले प्रयोगों में आपने सूचक अनुमापनी विधि द्वारा कॉपर का आकलन किया है। इस प्रयोग में आप उसी कार्य के लिए वर्णमापी यंत्र का इस्तेमाल करेंगे। वर्णमितीय निर्धारण तभी संभव है जब विलयनों के वर्ण बहुत

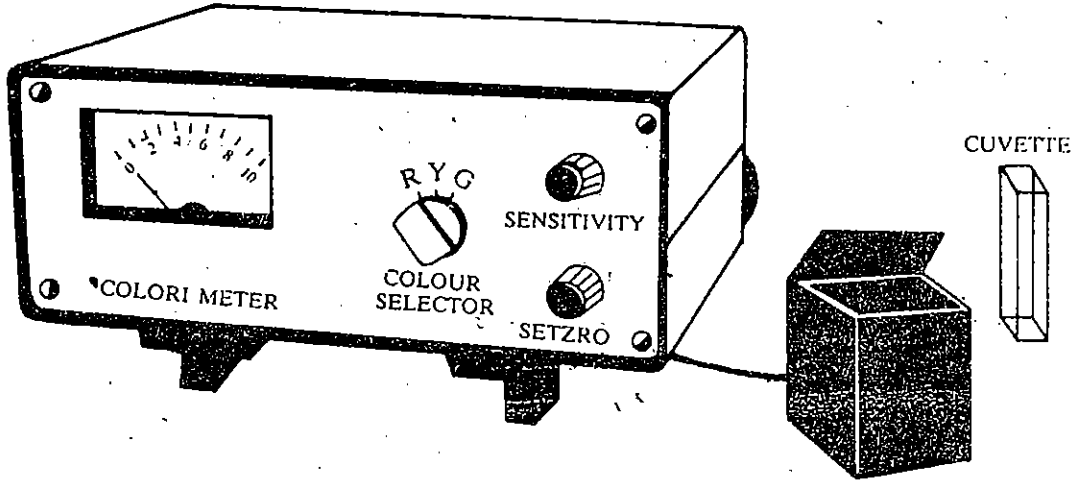
गहरे नहीं होते हैं। अत्यधिक तनु विलयनों के लिए भी ऐसे निर्धारणों का उपयोग किया जा सकता है, जबकि आयतनी विधियाँ ऐसे में काम नहीं करती हैं। कम समय में होने के कारण इन विधियों का काफी उपयोग है। आप इस प्रयोग को करने के बाद वर्णमिति के उपयोग का महत्व जान जाएँगे। आप बियर-लैम्बर्ट नियम का पहले ही अध्ययन कर चुके हैं जिस पर ये वर्णमितीय निर्धारण आधारित होते हैं। अब आप इस प्रयोग के नियम, यंत्र व उसका अंशशोधन, विस्तृत कार्य-विधि और अंशशोधन वक्र को आलेखित करने के तरीके के विषय में अध्ययन करेंगे।

### 5.5.1 नियम

दिए गए विलयन में कॉपर का वर्णमितीय निर्धारण एक साधारण नियम पर आधारित है। जैसा कि आप जानते हैं कि कॉपर लवणों का नीला-वर्ण, जलयोजित (hydrated)  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों के कारण होता है। वर्ण की तीव्रता को विलयन में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों की सांद्रता के माप के रूप में इस्तेमाल किया जा सकता है। इस प्रयोग में आप ज्ञात मगर भिन्न-भिन्न  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों की मात्रा वाले कई विलयन बनाएँगे और सांद्रता एवं अवशोषण के बीच अंशशोधन वक्र बनाने के लिए वर्णमापी द्वारा इनका अवशोषण मापेंगे। अज्ञात विलयन की सांद्रता इस अंशशोधन वक्र द्वारा निर्धारित की जाती है।

### 5.5.2 वर्णमापी

जिस वर्णमापी पर आप यह प्रयोग करेंगे उसे चित्र 5.2 में दिखाया गया है।



चित्र 5.2 : वर्णमापी

#### नियंत्रणों की व्याख्या

**पावर स्विच:** यह एक SPST टॉगल स्विच है जो यंत्र के पिछले हिस्से पर स्थित होता है और यंत्र को चलाता या बंद करता है। जब यह चालू हालत में हो और यंत्र को मेन्स (220 V) से जोड़ दिया जाए तब उपकरण के अगले हिस्से में स्थित LED दीप्त (glow) होने लगेगा।

**वर्ण वरणकारी (Colour selector):** यह एक ऐसा घूर्णी वरणकारी (rotary selector) है जो सेल-होल्डर में एक विशेष LED को दीप्त करता है तथा प्रवर्धक परिपथ (amplifier circuit) में एक विशिष्ट समानान्तर प्रतिरोधक (parallel resistor) लाता है। इसकी तीन स्थितियाँ होती हैं, R; Y तथा G जो क्रमशः लाल, पीला तथा हरा वर्ण दर्शाती हैं।

**शून्य स्थिति (set zero):** इस घुंड़ी का इस्तेमाल मीटर पाठ्यांक को शून्य में लाने के लिए तब किया जाता है जब संदर्भ विलयन को सेल-होल्डर में डाला जाता है।

**सुग्राहिता (sensitivity):** इस घुंड़ी का उपयोग मीटर की सुग्राहिता को ठीक करने के लिए दिया जाता है।

**षट्-पिन प्लग (six pin plug):** यह यंत्र के पिछले हिस्से में दायीं ओर स्थित होता है। सेल होल्डर के षट्-पिन सॉकेट को इस प्लग में लगाते हैं। (LED और LDR के तारों को सॉकेट से जोड़ा जाता है।)

वर्णमापी के इस्तेमाल से पहले आपको इसे दिए गए तरीके से अंशशोधित करना होगा और रैखिकता (linearity) की जाँच के लिए एक ग्राफ खींचना होगा।

### 5.5.3 वर्णमितीय मापन के लिए वर्णमापी का अंशशोधन

#### आवश्यकताएँ

उपकरण	सामग्रिक द्रव्य
क्यूवे के साथ वर्णमापी	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ब्यूरेट - 1	
परखनली - 10	
परखनली स्टैंड - 1	

पूर्वविधान : कार्बनिक विलायकों, जैसे क्लोरोफॉर्म, ऐसीटोन, आदि के लिए कभी भी प्लास्टिक क्यूवे का उपयोग न करें।

- एक साफ व सूखा क्यूवे लेकर उसमें आसुत जल या संदर्भ विलयन डाल लें। ध्यान दें कि क्यूवे की दो तरफ समतल होती हैं तथा दो तरफ धारीदार होती हैं। इनमें से एक समतल वाली तरफ में एक से चिन्ह लगा लें और इस चिन्हित तरफ को इस तरह सेल-होल्डर में डालें कि यह होल्डर के अंदर LEDs के सामने हो।
- क्यूवे को हमेशा एक तरीके से ही अंदर डालें। सेल-होल्डर के ड्रकन को बंद कर दें।
- सेट शून्य वाली धुंडी का इस्तेमाल करके मीटर पाठ्यांक को शून्य पर ले आएं।
- क्यूवे को निकाल लें, इसमें रखे संदर्भ विलयन को केंद्र लें और क्यूवे को साफ करके सुरक्षा में।
- 8% कॉपर सल्फेट का 100 सेमी<sup>3</sup> संग्रह विलयन (stock solution) बनाएं। क्यूवे में संदर्भविलयन डाल दें। जिस तरह चरण 1 में क्यूवे को सेल-होल्डर में डाला गया था उसी तरह फिर से डालें। सेल-होल्डर के ड्रकन को बंद कर दें।
- वरणकारी को R पर लाएं। (कॉपर सल्फेट विलयन का अधिकतम अवशोषण प्रकाश के लाल क्षेत्र में होता है। किसी अज्ञात विलयन के लिए वह LED चुनिंदा विमर्श अधिकतम मीटर पाठ्यांक प्राप्त होता है। सुग्राहिता धुंडी की सहायता से मीटर पाठ्यांक को लगभग स्केल के अंत तक लाएं। (माना 0.9 पर)।
- आसुत जल (या संदर्भ विलयन) के साथ शून्य पर पाठ्यांक प्राप्त करने के लिए चरण 1 को दोबारा करें।

#### रैखिकता की जाँच

- दस साफ व सूखी परखनलियाँ लीजिए और उनमें  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  संग्रहविलयन का क्रमशः 10.0, 9.0, 8.0, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0 और 1.0 सेमी<sup>3</sup> डाल दें। प्रत्येक परखनली में आवश्यक आसुत जल डालकर विलयन का कुल आयतन 10.0 सेमी<sup>3</sup> बना लें।
- अंशशोधन के लिए इस्तेमाल किया गया क्यूवे फिर से लें। प्रत्येक विलयन के लिए मीटर पाठ्यांक को पढ़ लें जो अवशोषण के समानुपाती होता है। विलयन डालने से पहले क्यूवे को अच्छा प्रकार धो लें। यह भी ध्यान दें कि इस पूरे मापन के दौरान सेट शून्य व सुग्राहिता धुंडियों को न छेड़ा जाए।
- मीटर पाठ्यांकों व परखनलियों में लिए गए संग्रह विलयन के आयतन के बीच एक ग्राफ खींचें। इससे एक रैखिक ग्राफ प्राप्त होने की अपेक्षा की जाती है क्योंकि  $\text{CuSO}_4$  का विलयन इस सांद्रता में वियर-लेम्बर्ट नियम का अनुसरण करता है। (रैखिक ग्राफ यह भी दर्शाता है कि समांतर प्रतिरोधक का मान लाल LED के लिए सही है।)

### 5.5.4 आवश्यकताएँ

#### उपकरण

वर्णमापी	- 1
आयतनी फ्लास्क (100 सेमी <sup>3</sup> )	- 1
परखनली	- 15
परखनली स्टैंड	- 1
मापक सिलिन्डर	- 1
वीकर	- 1
ब्यूरेट (50 सेमी <sup>3</sup> )	- 1
ब्यूरेट स्टैंड	- 1

#### दिए गए विलयन

$\text{Cu}^{2+}$  आयन का विलयन : इसे कॉपर की तार से उसी प्रकार बनाया जाता है जैसे आयोडोमिति प्रयोग में बनाया गया था। लेकिन यहाँ कॉपर की तार का द्रव्यमान 1.7 ग्राम होता है और विलयन का आयतन 100 सेमी<sup>3</sup> होता है।

कॉपर नाइट्रेट का संग्रहविलयन (10% m/V) : यह विलयन 10 ग्राम  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  को जल में घोलकर तथा विलयन के आयतन को 100 सेमी<sup>3</sup> बनाकर प्राप्त किया जाता है।

### 5.5.5 काथे-विधि

प्रयोग शुरू करने से पहले आपको भिन्न-भिन्न सांद्रता के कॉपर नाइट्रेट के विलयन उसी तरह बनाने होंगे जैसे आपने यंत्र की रैखिकता की जाँच के लिए बनाए थे।

इसके लिए छः परखनलियाँ लेकर उनमें 1-6 तक की संख्या लिख लें। इन परखनलियों में ब्यूरेट की सहायता से  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  का संग्रहविलयन और आसूत जल निम्न सारणी के अनुसार डालें:

क्र.सं.	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ संग्रहविलयन का आयतन	आसूत जल का आयतन	% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1	0	10	0
2	2	8	2
3	4	6	4
4	6	4	6
5	8	2	8
6	10	0	10

इस प्रकार आपको छह विलयन प्राप्त होंगे जिनमें  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  की सांद्रता 0-10% तक होती है। अज्ञात विलयन में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों के आकलन से पहले सांद्रता और यंत्र के मीटर पाठ्यांक के बीच एक अंशशोधन वक्र खींचना होगा। इसके लिए क्यूवे को अच्छी तरह साफ करके तथा विलयन से खंगालकर इसमें विलयन 1 भरें। क्यूवे को यंत्र के क्यूवे होल्डर में रख दें। और मीटर पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी I में लिख लें। इस विलयन को क्यूवे से निकालकर विलयन 2 से खंगाल लें। इस विलयन को क्यूवे में डालकर फिर से मीटर पाठ्यांक को सारणी में लिख लें। अन्य विलयनों के साथ भी यही कार्य-विधि दोहराएँ। ग्राफ शीट में अंशशोधन वक्र खींचें।

क्यूवे को दोबारा धोएँ और इसमें वह विलयन डालें जिसकी सांद्रता का निर्धारण करना हो। क्यूवे को क्यूवे होल्डर में रखकर मीटर पाठ्यांक लिखें। अंशशोधन वक्र का उपयोग करके इस पाठ्यांक के संगत सांद्रता को माप लीजिए।

### 5.5.6 प्रेक्षण

#### प्रेक्षण सारणी I

कॉपर नाइट्रेट की सांद्रता के फलन के रूप में मीटर पाठ्यांक

क्र.सं.	प्रतिशत $m/v$ में $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ की सांद्रता	मीटर पाठ्यांक
1	0	—
2	2	—
3	4	—
4	6	—
5	8	—
6	10	—
अज्ञात	—	—

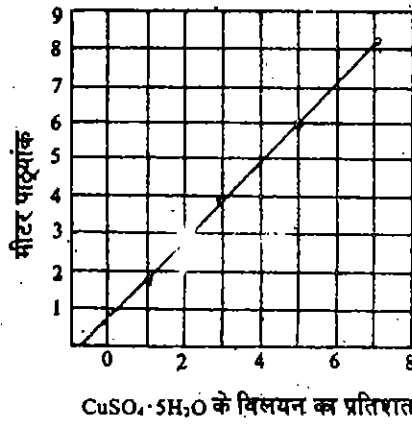
### 5.5.7 अंशशोधन वक्र

नमूने के लिए पाठ्यांक (सारणी II) और इन पाठ्यांकों से उत्पन्न अंशशोधन वक्र ग्राफ द्वारा चित्र 5.3 में आपकी मदद के लिए दर्शाया गया है। इसे ध्यानपूर्वक देखें, यह आपके द्वारा लिखे गए पाठ्यांकों से ग्राफ खींचने में सहायक होगा।

#### सारणी II

कॉपर सल्फेट की सांद्रता के रूप में मीटर पाठ्यांक

क्र.सं.	% $m/v$ में $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ की सांद्रता	मीटर पाठ्यांक
1	2	1.8
2	4	3.9
3	6	6.10
4	8	8.05



चित्र 5.3 : सारणी II के पाठ्यांकों के आधार पर अंशोचन वक्र का नमूना

इसको देखकर अब आप सारणी I में लिखे प्रेक्षणों का ग्राफ खींचें।

### 5.5.7 परिकलन

ग्राफ द्वारा कॉपर नाइट्रेट विलयन की मात्रा x% है = ..... %

$$\rightarrow \frac{x \times 53.5}{187.5} \Rightarrow Z \text{ ग्रा Cu/100 सेमी}^3$$

कॉपर की तार का द्रव्यमान = 1.7 ग्रा/100 सेमी<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \text{प्रतिशत Cu} &= \frac{Z}{1.7} \times 100 = P\% \\ &= \dots\dots\dots \% \end{aligned}$$

### 5.5.8 परिणाम

दिए गए कॉपर विलयन में प्रतिशत कॉपर = ..... % इस मान की तुलना आप उस सही मान से कर सकते हैं जिसे आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

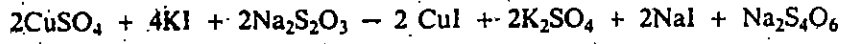
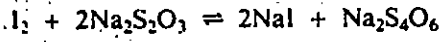
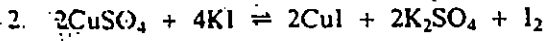
इस इकाई में आपने दिए गए विलयन में कॉपर का प्रतिशत निर्धारण दो विधियों द्वारा किया है। जैसा कि आप जानते हैं कि इनमें से एक, अनुमापनी, सूचक विधि है और दूसरी, वर्णमितीय, जो यंत्रिय विधि है। आप इन दो विधियों के उपयोग के बाद इनकी अच्छी प्रकार से तुलना कर सकते हैं। यह तुलना आप निम्न पहलुओं को ध्यान में रखकर कर सकते हैं :

- |             |  |
|-------------|--|
| क) यथार्थता | कौन सी विधि यथार्थ है ? सामान्यतः यंत्रिय विधियाँ अधिक यथार्थ होती हैं क्योंकि अनुमापनी विधियों में कुछ त्रुटियाँ संभव हैं, उदाहरणार्थ, वर्ण विभेदन (distinguish) में त्रुटि और इसके कारण अंत्य विन्दु ज्ञात करने में त्रुटि, इत्यादि। |
| ख) सुगमता   | यंत्रिय विधि अधिक सुगम होती है।  |
| ग) समय      | यह आप स्वयं ही जाँच सकते हैं और हमें पूरा विश्वास है कि आप यह पाएँगे कि यंत्रिय विधि कम समय लेती है।   |
| घ) लागत     | विशेष तौर पर इस प्रयोग के लिए KI इतना महंगा पड़ता है कि हम इसे उपयोग में नहीं लाना चाहेंगे। इसके विपरीत आप बहुत कम लागत का यंत्र इस्तेमाल कर रहे हैं इसलिए लागत के हिसाब से भी यंत्रिय विधि अच्छी समझी जाती है।                        |

उपरोक्त पहलुओं के आधार पर आप इन प्रयोगों की चर्चा अपने परामर्शदाता के साथ कर सकते हैं।

## 5.6 बोध प्रश्नों के उत्तर

- $I_2$  जल में लगभग अविलेय होती है।
  - $I_2$  की प्रकृति वाष्पशील होती है और यह पात्र में से थोड़े समय में ही लुप्त हो जाती है। इसलिए थोड़े-थोड़े दिन के बाद इसके सानकीकरण की आवश्यकता होती है।



3. आयोडीन-स्टार्च संकुल का वियोजन बहुत कम होता है। यदि आयोडीन की अधिक मात्रा स्टार्च पर अवशोषित हो जाए तो विसरित (diffused) अंत्य बिंदु प्राप्त होगा।
4. सोडियम बाइकार्बोनेट उस विलयन में  $\text{CO}_2$  उत्पन्न करता है जिसमें  $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  और अम्ल होता है। इस तरह वह इसमें उपस्थित वायु को विस्थापित करता है। नहीं तो विलयन में उपस्थित वायु आयोडाइड को आयोडीन में उपचयित करके अनुमापन में त्रुटि उत्पन्न कर सकती है।
5. I)            II) ×        III) ×        IV) ✓



## इकाई 6 जल का विश्लेषण

### इकाई की रूपरेखा

- 6.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 6.2 प्रयोग 9: जल की संपूर्ण कठोरता का संकुलभिति द्वारा निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकल्पन  
परिणाम
- 6.3 प्रयोग 10: जल की स्थायी और अस्थायी कठोरता का निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकल्पन  
परिणाम
- 6.4 प्रयोग 11 : जल की क्षारता का निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकल्पन  
परिणाम
- 6.5 प्रयोग 12 : दिए गए जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन (DO) का निर्धारण  
नियम  
आवश्यकताएँ  
कार्य-विधि  
प्रेक्षण  
परिकल्पन  
परिणाम
- 6.6 शोध प्रश्नों के उत्तर

### 6.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपको कॉपर के निर्धारण के लिए आयोडोमितीय और वर्णमितोय विधियों के बारे में बताया गया था। इस इकाई में आप पहले जल के नमूने की कठोरता और क्षारता के लिए विश्लेषण करेंगे तथा उसके बाद उसमें विलीन ऑक्सीजन (DO) ज्ञात करेंगे।

जैसा कि आप जानते हैं कि जल जीवन के लिए सबसे महत्वपूर्ण पदार्थों में से एक है। जीवन के प्रत्येक रूप के लिए यह अनिवार्य है। कृषि के लिए आवश्यक होने के अलावा जल के कई औद्योगिक उपयोग हैं। जलवण या मीठे जल (fresh water) के घटते हुए स्रोतों के सामने, पीने और पुनर्निर्माण कार्यों के लिए शुद्ध तथा साफ जल की तीव्रता से बढ़ती हुई आवश्यकताएँ पर्यावरण शास्त्रियों के लिए चिंता का विषय बनी हुई हैं।

नगरपालिका द्वारा जल उपलब्धि मुख्यतः दो स्रोतों – भू-पृष्ठ जल (surface water) जो नदियों, झीलों, झरनादि से लिया जाता है तथा भूमि जल (ground water) जो कुओं, भू-वैधन-छिद्रों (bore-holes) इत्यादि से प्राप्त किया जाता है या इन दोनों स्रोतों को मिलकर उपलब्ध कराया जाता है। भू-पृष्ठ जल को

तुलना में भूमि जल पीने योग्य जल का अधिक अच्छा स्रोत है क्योंकि इसमें अधिकतर उपस्थित बैक्टीरिया भूमि में जल के रिसने के साथ-साथ निस्पंदन (filtration) द्वारा खत्म हो जाते हैं।

प्रकृति में पाए जाने वाले जल में विलेय कार्बनिक और अकार्बनिक अपद्रव्य तथा निलंबित ठोस तथा गैस होती हैं। जल में उपस्थित अपद्रव्यों (impurities) का रासायनिक एवं भौतिक व्यवहार जल के विश्लेषण में प्रयुक्त कार्य-विधियों का आधार बनाता है।

विलेय अकार्बनिक अपद्रव्यों में सोडियम, पोटेशियम, कैल्शियम और मैग्नीशियम के क्लोराइड, सल्फेट, कार्बोनेट तथा बाइकार्बोनेट मुख्य हैं। इनके अलावा प्राकृतिक जल में विलीन ऑक्सीजन और कार्बन डाइऑक्साइड भी होती है।

वह जल जिसमें भारी धातुओं, मुख्यतः कैल्शियम और मैग्नीशियम, के लवण पाए जाते हैं, कठोर जल (hard water) कहलाता है। कठोर जल घर अथवा उद्योग में उपयोग के अनुकूल नहीं होता है। जल की कठोरता से साबुन का अवक्षेपण होता है जो इसकी धावन क्रिया (cleansing action) को कम कर देता है। इस तरह के जल को जब गर्म करते हैं तब विलीन ठोस अवक्षेपित हो जाते हैं। ये अवक्षेप बॉयलर प्लेट में निक्षेपित (deposit) हो जाते हैं और बॉयलर पाइपों में रूकावट पैदा करते हैं जब कठोर जल का भाप बनाने में उपयोग किया जाता है। आपने ध्यान दिया होगा कि चाय बनाने के लिए इस्तेमाल की जाने वाली केतली में ऐसे ही सख्त और सफेद निक्षेप पाए जाते हैं, जिन्हें परत (scale) कहते हैं।

जल में उपस्थित विलीन अपद्रव्यों की प्रकृति एवं सांद्रता ज्ञात करना आवश्यक है, ताकि पता चल सके कि वह जल नगरपालिका और औद्योगिक उपयोग के लिए उपयुक्त है या नहीं। उदाहरण के लिए, अधिक मैग्नीशियम की मात्रा वाला जल पीने योग्य नहीं होता है, इसी तरह अधिक आयरन की मात्रा वाले जल को कागज़ और कपड़ा उद्योग में उपयोग नहीं करना चाहिए। यदि जल में कार्बन डाइऑक्साइड तथा विलीन ऑक्सीजन की अधिक सांद्रता तथा उच्च लवणता (salinity) हो तब संक्षारण (corrosion) तेजी से होता है।

जल निकायों में विलीन ऑक्सीजन की सांद्रता कई कारकों पर निर्भर करती है, जैसे तापमान, लवणता तथा जैविक क्रियाशीलता। घरेलू मल जल (sewage) और औद्योगिक अपशिष्ट (wastes) भी प्रदूषण द्वारा भू-पृष्ठ जल में विलीन ऑक्सीजन की सांद्रता कम कर देते हैं। मल जल में कार्बनिक पदार्थ अत्यधिक मात्रा में होते हैं। इसमें नाइट्रेट और फ़ास्फेट भी होते हैं, जो शैवाल के विकास को बढ़ाते हैं। कार्बन डाइऑक्साइड और कार्बोनेट ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) की भी काफी अधिक मात्रा के कारण भी शैवाल पाए जाते हैं। बैक्टीरिया, मल जल में उपस्थित कार्बनिक पदार्थ का वियोजन करते हैं और इसके परिणामस्वरूप काफी अधिक मात्रा में ऑक्सीजन का उपयोग करते हैं, विशेष तौर पर निचली सतहों पर। इसके परिणामस्वरूप निचली सतहों पर पाई जाने वाली बड़ी मछलियाँ मर जाती हैं क्योंकि इनको जीवित रहने के लिए अधिक ऑक्सीजन की आवश्यकता होती है, जो उनको पर्याप्त में नहीं मिल पाती है। बैक्टीरिया की सक्रियता बढ़ने के कारण उत्पन्न विलीन ऑक्सीजन की मात्रा में कमी को सुपोषण (eutrophication) कहते हैं। इसलिए, प्राकृतिक जल के अध्ययन में विलीन ऑक्सीजन का निर्धारण बहुत महत्वपूर्ण है। जल की गुणता आँकने के लिए विभिन्न भौतिक और रासायनिक पैरामीटरों का उपयोग किया जाता है जैसे - pH, चालकता, संपूर्ण कठोरता, अस्थायी और स्थायी कठोरता, मैग्नीशियम कठोरता, क्षारता, विलीन ऑक्सीजन, रासायनिक ऑक्सीजन मांग (COD) तथा जैव ऑक्सीजन माँग (BOD) इत्यादि। इस इकाई में आप जल के नमूने में रासायनिक विधियों का उपयोग करके निम्नलिखित पैरामीटरों का निर्धारण करेंगे :

- v) संपूर्ण कठोरता
- i) अस्थायी तथा स्थायी कठोरता
- ii) क्षारता
- v) विलीन ऑक्सीजन

## द्देश्य

जल विश्लेषण प्रयोगों को करने के बाद आप :

- प्राकृतिक स्रोतों से प्राप्त जल में उपस्थित विभिन्न पदार्थों की सूची बना सकेंगे,
- अस्थायी तथा स्थायी कठोरता को परिभाषित कर सकेंगे,
- एथिलीन डाइएमीन टेट्राऐसीटिक अम्ल (EDTA) के साथ धातु आयनों के संकुल बनने की व्याख्या कर सकेंगे,
- संकुलमितीय अनुमापनों में उभयप्रतिरोधी (बफर) तथा तूचक के योगदान की चर्चा कर सकेंगे,
- संकुलमितीय अनुमापन का उपयोग करके जल में अस्थायी तथा स्थायी कठोरता का आकलन कर सकेंगे,
- जल की क्षारता को परिभाषित कर सकेंगे,

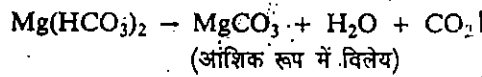
- संपूर्ण क्षारता अथवा मेथिल औरेंज क्षारता तथा फ्रीनॉलफ्थैलिन क्षारता का आकलन कर सकेंगे,
- जल में विलीन ऑक्सीजन के निर्धारण के लिए विकलर विधि के नियम को बता सकेंगे; तथा
- विकलर विधि द्वारा जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन का आकलन कर सकेंगे।

## 6.2 प्रयोग 9: जल की संपूर्ण कठोरता का संकुलमिति द्वारा निर्धारण

कठोर जल के कारण बॉयलर के जल की पाइपों तथा अन्य जल प्रानुकूलन (conditioning) उपकरणों में निक्षेप (deposit) अथवा शल्क (scales) बन जाते हैं।

घरेलू तथा औद्योगिक उपयोग के लिए जल की गुणता के निर्धारण के लिए जल की कठोरता का निर्धारण आवश्यक है। जैसा कि हमने पहले बताया है जल की कठोरता इसमें उपस्थित कैल्शियम और मैग्नीशियम लवणों के कारण होती है। जब हम कठोर जल में साधारण साबुन (सांश्लेषित अपमार्जक (detergent) नहीं डालते हैं तब एक अविलेय पदार्थ प्राप्त होता है जिसे सामान्यतः "साबुन मलफेन" (soap scum) कहते हैं। इसलिए कभी-कभी जल की कठोरता को साबुन उपभोग करने की क्षमता के रूप में भी परिभाषित किया जाता है। कठोरता दो प्रकार की होती है:

- अस्थायी कठोरता:** यह कैल्शियम तथा मैग्नीशियम के बाइकार्बोनेटों के कारण होती है। अस्थायी कठोरता को जल के उबालने से दूर किया जाता है, जिससे विलेय बाइकार्बोनेट वियोजित होकर अविलेय कार्बोनेट देते हैं, लेकिन  $MgCO_3$  आंशिक रूप में विलेय होता है।



- स्थायी कठोरता :** स्थायी कठोरता को स्थायी इसलिए कहा जाता है क्योंकि यह उबालने से दूर नहीं की जा सकती है। यह कैल्शियम और मैग्नीशियम के क्लोराइडों और सल्फेटों के कारण होती है। अस्थायी तथा स्थायी कठोरता मिलकर संपूर्ण कठोरता कहलाती है।

$$\text{संपूर्ण कठोरता} = \text{अस्थायी कठोरता} + \text{स्थायी कठोरता}$$

अस्थायी तथा स्थायी कठोरता को अलग-अलग ज्ञात करना आवश्यक है ताकि जल मृदुलन (softening) के लिए उपयुक्त विधि का पता लग सके।

जल की कठोरता को प्रति डेमी<sup>3</sup> जल में  $CaCO_3$  के मिश्र अथवा पीपीएम के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है।

कठोरता को  $CaCO_3$  के पीपीएम के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है, यद्यपि प्रयोग 9 में इस्तेमाल किए जल की कठोरता मैग्नीशियम अथवा अन्य धनात्मक आयनों के कारण हो सकती है।

कठोरता के लिए उत्तरदायी कुछ सामान्य लवणों के  $CaCO_3$  तुल्य जानना आवश्यक है।  $CaCO_3$  के 100 हिस्से:  $Ca(HCO_3)_2$  के 162  $CaCl_2$  के 111  $HgCl_2$  के 95  $CaSO_4$  के 136 तथा  $MgSO_4$  के 120 हिस्से के तुल्य होते हैं।

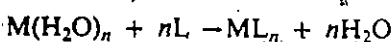
जल के नमूने की कठोरता का निर्धारण साबुन के विलयन के साथ अनुमापन द्वारा अथवा EDTA (एथिल डाइएमीन टेट्राएसीटिक अम्ल) के साथ संकुलमितीय अनुमापन द्वारा अथवा चालकतामितीय विधियों द्वारा किया जा सकता है। संकुलमितीय अनुमापन विधि यथार्थ, सरल तथा शीघ्र होने वाली है। पहले हम संकुलमितीय अनुमापनों के नियमों की चर्चा करेंगे।

### 6.2.1 नियम

संकुलमितीय अनुमापन में हम EDTA का संकुलन कर्मक (complexing agent) के रूप में उपयोग करते हैं, जो  $Ca^{2+}$  तथा  $Mg^{2+}$  जैसे धातु आयनों के साथ विलेय संकुल बनाता है। इस अनुमापन का अंतिम विं ऐरिओक्रोम ब्लैक टी सूचक द्वारा ज्ञात किया जाता है। चूंकि संकुल का स्थायित्व तथा सूचक का वर्ण परिवर्तन, pH परिवर्तन के प्रति सुग्राही (sensitive) होते हैं इसलिए जिस विलयन का अनुमापन करना है उसे pH = 10 के अमोनियम हाइड्रॉक्साइड-अमोनियम क्लोराइड उभयप्रतिरोधी विलयन द्वारा अच्छी तरह से उभयप्रतिरोधित (buffered) कर देना चाहिए। आइए EDTA की संकुलन क्रिया तथा धातु आयन सूचकों के कार्य की विस्तार से चर्चा करें।

### संकुलन अभिक्रिया

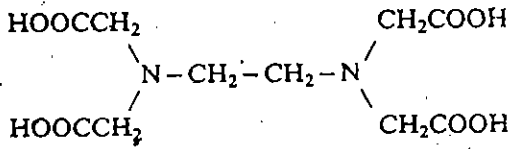
किसी धातु आयन के साथ संकुलन अभिक्रिया में एक या एक से अधिक उपसहसंयोजित (coordinated) विलायक अणुओं का दूसरे नाभिक स्नेही (nucleophilic) गुणों द्वारा प्रतिस्थापन होता है। केंद्रीय आयन से जुड़े गुणों को संलग्नी (ligands) कहते हैं। जलीय विलयन में इस अभिक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है:



जिसमें L = संलग्नी, उदाहरणार्थ, NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, EDTA.

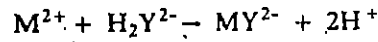
n = धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या तथा यह एकदंतुर (monodentate) संलग्नी की अधिकतम संख्या को दर्शाती है जो धातु आयन से बंधन बना सकते हैं।

इस प्रयोग में EDTA का संलग्नी के रूप में उपयोग किया गया है। EDTA की संरचना चित्र 6.1 में दी गई है। अपनी प्रबल संकुलन क्रिया तथा व्यावसायिक उपलब्धता के कारण EDTA का विश्लेषण में अत्यधिक अनुप्रयोग होता है।



चित्र 6.1 : EDTA की संरचना

EDTA को संक्षेप में निरूपित करने के लिए H<sub>4</sub>Y लिखा जाता है। EDTA अनुमापनों में सामान्यतः EDTA का डाइसोडियम लवण, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y उपयोग में लाया जाता है। जिसे सोडियम वर्सिनेट भी कहते हैं। सोडियम लवण स्थायी होता है तथा अत्यधिक शुद्ध डाइहाइड्रेट के रूप में प्राप्त हो सकता है और जल में विलेय होता है, जबकि EDTA स्वयं काफी हद तक अविलेय होता है। Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y विलयन में जल वियोजित होकर H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> आयन देता है। डाइसोडियम लवण धातु आयनों से 1 : 1 के अनुपात में अभिक्रिया करता है। धन आयनों जैसे M<sup>2+</sup> से अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :



उपरोक्त समीकरण से यह विदित है कि विलयन में धातु आयनों और हाइड्रोजन आयनों के बीच EDTA पर विद्यमान ऋणात्मक स्थानों के लिए हमेशा होड़ रहती है। धातु आयन तथा संलग्नी के बीच आवंध की प्रबलता और धातु आयन और हाइड्रोजन आयन की आपेक्षिक सांद्रताओं द्वारा साम्यावस्था स्थिति का निर्धारण होता है। दूसरे शब्दों में हम यह कह सकते हैं कि धातु - EDTA संकुल की स्थिरता विलयन के हाइड्रोजन आयन की सांद्रता या pH पर निर्भर करती है।

सारणी 6.1 में कुछ धातुओं के EDTA संकुलों की स्थिरता के लिए pH के न्यूनतम मान दिए गए हैं:

सारणी 6.1 : कुछ धातु - EDTA संकुलों की pH स्थिरता

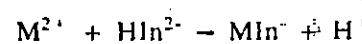
संकुल की स्थिरता के लिए न्यूनतम pH	कुछ धातु आयन
1-3	Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Bi <sup>3+</sup>
4-6	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zr <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Sb <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>
8-10	Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>

आप देख सकते हैं कि सामान्यतः क्षारीय मृदा धातुओं के साथ EDTA संकुल क्षारीय विलयनों में स्थायी होते हैं, जबकि त्रि-और चतुःसंयोजक धातु आयनों के संकुल अत्यधिक उच्च अम्लता के विलयनों में उपस्थित होते हैं। यही कारण है कि संकुलमितीय अनुमापनों द्वारा संपूर्ण बळोरता, अर्थात् Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> की मात्रा, ज्ञात करने के लिए pH = 10 की आवश्यकता होती है।

### धातु आयन सूचक

हम किसी धातु आयन के विलयन का EDTA के मानक विलयन के साथ सीधा अनुमापन कर सकते हैं। अंत्य बिंदु पर धातु आयन की सांद्रता अकस्मात् कम हो जाती है। सामान्यतः इसका पता धातु आयन सूचक के वर्ण परिवर्तन द्वारा लगाया जाता है, जो धातु आयन की सांद्रता में परिवर्तन पर अनुक्रिया करता है।

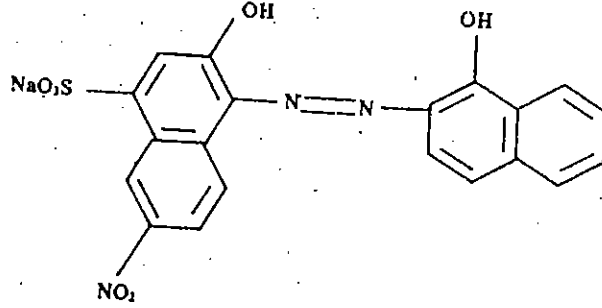
अंत्य बिंदु का निर्धारण चालकतामितीय, वर्णमितीय अथवा कभी-कभी विभवमितीय विधियों द्वारा भी किया जा सकता है। इस प्रयोग में हम धातु आयन सूचकों का उपयोग करेंगे तथा हम उनकी संक्षेप में चर्चा करेंगे। धातु आयन सूचक, धातु आयन के साथ एक संकुल बनाता है :



केंद्रीय धातु आयनों से जुड़ने वाले स्थानों की संख्या पर निर्भर करते हुए धातु आयन वर्गीकृत किया जा सकता है। एक संलग्नी - जिसमें बंधन का एक स्थान होता है, उदाहरणार्थ - थायलॉसिलो आयन, हैलाइड आयन, जल के अणु तथा अमोनिया। द्विदंतुर (bidentate) संलग्नी - जिसमें बंधन दो स्थान होते हैं उदाहरणार्थ ऑक्सेलिफोरेट। बहुदंतुर (polydentate) संलग्नी - जिसमें से अधिक बंधन के स्थान होते हैं, उदाहरणार्थ EDTA।

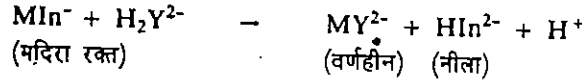
यहाँ  $HIn^{2-}$  सूचक को किसी खास pH पर दर्शाता है। फेर भी, धातु आयन-सूचक संकुल सामान्यतः धातु-EDTA संकुलों की तुलना में कम स्थायी होते हैं। सूचक अंत्य बिंदु पर धातु आयनों को मुक्त करता है तथा वर्ण में परिवर्तन दर्शाता है।

जल की कठोरता के निर्धारण में हम ऐरिओक्रोम ब्लैक टी अथवा सोलोक्रोम ब्लैक को सूचक के रूप में इस्तेमाल करते हैं। ऐरिओक्रोम ब्लैक टी, सोडियम 1-(1-हाइड्रॉक्सी, 2-नैफ्थिलऐजो)-6-नाइट्रो-2-नैफ्थॉल-4-सल्फोनेट होता है। इसकी संरचना चित्र 6.2 में दी गई है।



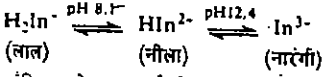
चित्र 6.2 : ऐरिओक्रोम ब्लैक टी की संरचना

धातु आयनों की उपस्थिति में ऐरिओक्रोम ब्लैक टी एक मदिरा रक्त संकुल बनाता है। अंत्य बिंदु पर जब धातु आयन पूरी तरह से EDTA के साथ संकुलित हो जाता है तब विलयन का वर्ण नीला हो जाता है, जो मुक्त सूचक का वर्ण होता है :



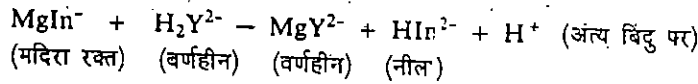
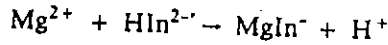
जहाँ  $H_2Y^{2-}$ , EDTA का डाइसोडियम लवण तथा  $HIn^{2-}$ , 10 pH के उभयप्रतिरोधी विलयन में ऐरिओक्रोम ब्लैक टी को दर्शाता है।

ऐरिओक्रोम ब्लैक टी के अम्ल-क्षारक गुण होते हैं, जिनको संक्षेप में निम्न प्रकार से दिखाया गया है :



चूँकि इसके सतत वर्ण के साथ उपयोगी धातु संकुल होते हैं, ऐरिओक्रोम ब्लैक टी केवल परास (pH 8.1-12.4) पर ही उपयोगी होता है।

चूँकि  $Ca/Mg-EDTA$  संकुल 8-10 pH पर स्थायी होते हैं इसलिए EDTA अनुमापन द्वारा जल की कठोरता के निर्धारण में अनुमापन के समय उपयुक्त उभयप्रतिरोधी विलयन जैसे,  $NH_4Cl/NH_4OH$  का उपयोग करके pH को 10 के मान पर रखना आवश्यक है। इस अनुमापन में कैल्शियम आयन, ऐरिओक्रोम ब्लैक टी के साथ पर्याप्त प्रबल संकुल नहीं बनाता है। यदि जल के नमूने में मैग्नीशियम आयन न हों अथवा अपर्याप्त हों तब अनुमापन फ्लास्क में  $Mg-EDTA$  संकुल डाला जाता है ताकि अंत्य बिंदु पर स्पष्ट वर्ण परिवर्तन प्राप्त हो सके। अनुमापन के समय होने वाले रासायनिक परिवर्तनों को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :



समीकरण 6.1 तथा 6.2 से यह स्पष्ट है कि EDTA के डाइसोडियम लवण का एक मोल  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  आयनों के एक मोल से अभिक्रिया करता है। इसलिए मोलरताओं को निम्न समीकरण द्वारा संबंधित किया जाता है :

$$\frac{M_1 V_1}{M_2 V_2} = \frac{1}{1}$$

$$\text{या } M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad \dots(6.3)$$

जहाँ  $M_1$  तथा  $M_2$  क्रमशः EDTA लवण तथा धातु आयन की मोलरताएँ हैं,  $V_1$  तथा  $V_2$  क्रमशः EDTA लवण तथा धातु-आयन विलयनों के आयतन हैं।

अगले भाग में हम आपको जल की संपूर्ण कठोरता के निर्धारण के लिए विस्तृत प्रायोगिक विधि तथा परिकल्पन की विधि बताएँगे। इससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्नों को हल कीजिए :

EDTA के साथ अनुभाषन से पहले जल के नमूने को pH 10 पर उपयुक्तरीति कर्षी विलय डाला है ?

**बोध प्रश्न 2**

ऐरिओक्रोम ब्लैक टी सूचक का उपयोग करके, जल के नमूने को EDTA के साथ अनुभाषन के समय  $Mg^{2+}$  आयन कर्षी प्रयुक्त करते हैं व्याख्या कीजिए।

**6.2.2 आवश्यकताएँ**

**उपकरण**

- ब्यूरेट (50 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- पिपेट (20 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- शंकाकार इलास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 2
- तोले बोतल - 1
- आयतनी फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- कीप - 1
- ब्यूरेट स्टैंड कर्षी के साथ - 1

**रासायनिक द्रव्य**

EDTA-का डाइसोडियम लवण

**दिए गए विलयन**

**जल का नमूना**

**NH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Cl उपयुक्तरीति विलयन, pH 10**

इस विलयन को तैयार करने के लिए 64 ग्राम NH<sub>4</sub>Cl को आसुत जल में घोलकर तथा उसमें अमोनिया विलयन (आणविक घनत्व 0.88) का 570 सेमी<sup>3</sup> डालने के बाद और आसुत जल डालकर 1 डेमी<sup>3</sup> तक तनु कर लिया जाता है।

**ऐरिओक्रोम ब्लैक टी (0.5 प्रतिशत द्रव्यमान/आयतन)**

0.50 ग्राम सूचक को तोलकर 100 सेमी<sup>3</sup> एथानॉल में घोल लिया जाता है।

**Mg-EDTA संघुलन (0.005 M)**

यह विलयन 0.01M EDTA के डाइसोडियम लवण तथा 0.01M MgCl<sub>2</sub> को रससमीकरणमिताय मात्राओं में मिलाकर बनाया जाता है। Mg-EDTA विलयन के एक हिस्से में pH 10 पर ऐरिओक्रोम ब्लैक टी की कुछ बूँदे डालने से मदिरा रक्त वर्ण आना चाहिए जिससे 0.01M EDTA विलयन को एक बूँद डालने से शुद्ध नीला तथा 0.01M MgCl<sub>2</sub> को एक बूँद डालने से मदिरा रक्त वर्ण में परिवर्तित हो जाना चाहिए।

**6.2.3 कार्य-विधि**

प्रायोगिक कार्य-विधि के निम्न चरण होते हैं :

**1) मानक 0.01 M EDTA विलयन बनाने की विधि**

जैसा कि पहले बताया गया है कि EDTA अपने डाइसोडियम डाइहाइड्रेट लवण (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · 2H<sub>2</sub>O) के रूप में उपलब्ध होता है। सबसे पहले आप अपने परामर्शदाता से पूर्व-निर्धारित EDTA का डाइसोडियम लवण लें। एक कांच की तोले बोतल का लगभग द्रव्यमान लें लें और लवण का लगभग 0.95 ग्राम बोतल में डालकर उसे सधी-सधी तोले लें। लवण को कीप की सहायता से एक 250 सेमी<sup>3</sup> की साफ आयतनी फ्लास्क में डाल दें। लवण को फ्लास्क में डालने के बाद तोले बोतल का सधी-सधी द्रव्यमान प्राप्त कर लें। संधी द्रव्यमानों के अंतर से EDTA लवण की वास्तविक मात्रा प्राप्त होगी। इन मात्राओं को अपनी अभ्यास पुस्तिका में लिखें जिससे EDTA के लिए गए द्रव्यमान द्वारा इसमें सधी-सधी संतुष्टता प्राप्त की जा सके। अब लवण

यदि जल अत्यधिक कठोर है तब उपयुक्तरीति विलयन डालने के बाद कैल्शियम कार्बोनेट का एक सफेद क्रिस्टलीय अवक्षेप प्राप्त हो सकता है। यह अनुभाषन के समय घुल जाना चाहिए। यह धीरे-धीरे भी घुल सकता है, लेकिन अन्य बिंदु तक पहुँचने से पहले इसे घुल जाना चाहिए।

जब जल के नमूने की क्षारता बहुत अधिक होती है तब जल के नमूने से CO<sub>2</sub> निकालने के लिए संधी HCl की कुछ बूँदों के साथ उबालना चाहिए। इसे ठंडा करके मेथिल रेड को कुछ बूँदे डालकर रक्त वर्ण के समाप्त होने तक NaOH के विलयन के साथ उदासीनीकृत करना चाहिए।

को विआयनित या आसृत जल में घोल लें। और अधिक आसृत जल डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लें तथा फ्लास्क को अच्छी तरह हिलाकर समांगी विलयन प्राप्त कर लें।

2) जल के नमूने का अनुमापन

- i) ब्यूरेट को EDTA लवण के विलयन से खंगालकर उसमें वह विलयन भरें और ब्यूरेट को स्टैंड पर क्लैप की सहायता से खड़ा करके लंबन पत्र (parallax card) लगा दें। ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी I में "प्रारंभिक पाठ्यांक" कॉलम के अंतर्गत लिख लें।
- ii) 20 सेमी<sup>3</sup> की पिपेट की सहायता से जल के नमूने का 60 सेमी<sup>3</sup> एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। उसमें 2 सेमी<sup>3</sup> उभयप्रतिरोधी विलयन, (0.5 सेमी<sup>3</sup> Mg-EDTA संकुल विलयन-अनिवार्य) तथा 5 बूँदे ऐरिओक्रोम ब्लैक टी सूचक की डाल दें। इस अवस्था में मिश्रण का वर्ण मदिरा रक्त होना चाहिए।
- iii) ब्यूरेट में लिए गए 0.01M EDTA के साथ अनुमापन शुरू कीजिए और साथ-साथ फ्लास्क को हिलाते रहें। अंत्य बिंदु पर मदिरा रक्त वर्ण बैंगनी से होते हुए स्पष्ट नीले वर्ण में परिवर्तित हो जाएगा। विलयन को अच्छी प्रकार हिलाते रहना चाहिए तथा अंत्य बिन्दु के करीब अनुमापक की थोड़ी-थोड़ी मात्रा डालनी चाहिए।
- iv) ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी I में अंतिम पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत लिख लीजिए। दो पाठ्यांकों का अंतर अनुमापन में प्रयुक्त EDTA लवण के विलयन का आयतन देता है। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फ्लांकों के प्राप्त होने तक दोहराएँ।

जल के नमूने आयतन इतना लें कि अनुमापन में प्रयुक्त EDTA लवण के विलयन का आयतन 10 सेमी<sup>3</sup> से कम न हो।

6.2.4 प्रेक्षण

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान =  $m_1 = \dots\dots\dots$  ग्राम

तोल बोतल + EDTA का द्रव्यमान =  $m_2 = \dots\dots\dots$  ग्राम  
(लवण को फ्लास्क में डालने से पहले)

तोल बोतल का द्रव्यमान =  $m_3 = \dots\dots\dots$  ग्राम  
(लवण को फ्लास्क में डालने के बाद)

EDTA की तोली गई मात्रा =  $m_2 - m_3 = m = \dots\dots\dots$  ग्राम  
EDTA के सोडियम लवण का

मोलर द्रव्यमान ( $M_m$ ) = 372.3 ग्राम मोल<sup>-1</sup>

लवण के विलयन का आयतन = 250 सेमी<sup>3</sup>

लवण के विलयन की मोलरता =  $M_1 = \frac{m \times 1000}{M_m \times 250}$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

=  $\frac{m \times 4}{372.3}$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

प्रेक्षण सारणी I

जल के नमूने तथा EDTA लवण के विलयन के बीच अनुमापन

क्र.सं.	जल के नमूने का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		EDTA लवण के विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	60			
2	60			
3	60			

6.2.5 परिकलन

जल के नमूने की अपूर्ण कठोरता का आकलन

EDTA लवण के विलयन की मोलरता =  $M_1 = \frac{m \times 4}{372.3}$

EDTA लवण के विलयन का प्रयुक्त आयतन =  $V_1 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>  
(सारणी I से)

जल के नमूने का आयतन =  $V_2 = 60$  सेमी<sup>3</sup>

जल के नमूने में  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  की मोलरता =  $M_2 = ?$

समीकरण 6.3 का उपयोग करके

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

जल के नमूने में  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  की मोलरता

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2} \text{ मोल डेसी}^{-3}$$

जल के नमूने की 1 डेसी<sup>3</sup> जल में  $\text{CaCO}_3$  के मिश्र के रूप में संपूर्ण कठोरता

$$= M_2 \times \text{CaCO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} \times 1000$$

$$\text{CaCO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 100.09$$

व्यावहारिक तौर पर  $\text{CaCO}_3$  का मोलर द्रव्यमान 100.00 लेते हैं। इससे परिकलन सरल हो जाता है। अब

जल के नमूने की संपूर्ण कठोरता

$$= M_2 \times 100 \times 1000$$

$$= \text{CaCO}_3 \text{ के } \dots\dots\dots \text{पीपीएम}$$

### 6.2.6 परिणाम

जल के नमूने की संपूर्ण कठोरता =  $\text{CaCO}_3$  के  $\dots\dots\dots$  पीपीएम। यदि जल की कठोरता  $\text{CaCO}_3$  के 300-500 मिग्रा डेसी<sup>-3</sup> से अधिक हो तो यह जल संपरण (supply) के लिए ठीक नहीं है तथा इससे साबुन की अधिक खपत होती है। यह गर्म करने के पात्रों और पाइपों के लिए भी उपयुक्त नहीं होता है। इन सब बातों को ध्यान में रखते हुए यह चर्चा कीजिए कि जो जल का नमूना आपको दिया गया है, वह उपयुक्त है अथवा नहीं।

## 6.3 प्रयोग 10 : जल की स्थायी तथा अस्थायी कठोरता का निर्धारण

प्रयोग 9 में आपने जल की संपूर्ण कठोरता अर्थात् अस्थायी + स्थायी कठोरता का निर्धारण किया। जैसे कि हमने पहले चर्चा की है कि यदि जल को थोड़े समय तक उबाला जाए तब अस्थायी कठोरता के लिए उत्तरदायी कैल्शियम तथा मैग्नीशियम के बाइकार्बोनेट अवक्षेपित हो जाते हैं और इन को निस्संदन द्वारा अलग किया जा सकता है। अब यदि आप इस निस्संदि जल का EDTA लवण के साथ अनुमापन करें तो इस से आपको केवल स्थायी कठोरता प्राप्त होगी। स्थायी कठोरता निर्धारित करने के बाद आप सरलता से संपूर्ण कठोरता से स्थायी कठोरता घटाकर अस्थायी कठोरता परिकलित कर सकते हैं।

इस प्रयोग में, पहले आप जल को उबाल कर अस्थायी कठोरता को निकाल देंगे और फिर दिए गए जल के नमूने का स्थायी कठोरता के लिए अनुमापन करेंगे। अंत में आप स्थायी और अस्थायी कठोरता का परिकलन करेंगे।

### 6.3.1 नियम

यहाँ फिर से आप EDTA अनुमापन विधि का उपयोग करेंगे। इसलिए इसका नियम प्रयोग 9 में दिए गए नियम की ही तरह से है।

### बोध प्रश्न 3

स्थायी और अस्थायी कठोरता को परिभाषित कीजिए तथा उनके लिए उत्तरदायी यौगिकों की सूची भी बनाइए।

.....

.....

.....

.....

.....



### 6.3.2 आवश्यकताएँ

आप प्रयोग 9 में इस्तेमाल किए गए उपकरणों, रासायनिक द्रव्यों तथा विलयनों का उपयोग इस प्रयोग में कर सकते हैं। इसके अतिरिक्त आपको 400 सेमी<sup>3</sup> के बीकर, 250 सेमी<sup>3</sup> के आयतनी फ्लास्क, 250 सेमी<sup>3</sup> का तथा निर्यदक पत्र की आवश्यकता होगी।

### 6.3.3 कार्य-विधि

1. प्रयोग 9 में जो गई विधि अनुसार पहले जल के नमूने की सफ़ाई और शुद्धता जांच कर लें। यदि जल जल का वही नमूना उपयोग में ला रहे हैं तब इस प्रयोग को करना भी आवश्यकता नहीं है।
2. उसी जल के नमूने का आयतनी फ्लास्क की सहायता से 250 सेमी<sup>3</sup> जल लें और इसको 250 सेमी<sup>3</sup> के एक बीकर में छाँड़ दें। इसको 30 मिनिट के लिए उबाल दें। जल को उबाला करके श्वेतमय फिल्टरिंग पत्र सं० 1 (Whatman filter paper no. 1) की सहायता से एक 250 सेमी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में छान लें। उबालने से अवशेषित मैग्नीशियम तथा कैल्शियम अवशेषित रूप में निकल जाते हैं। अब आयतनी फ्लास्क में उपस्थित जल के निश्चिंत नमूने में थोड़ा थोड़ा विनियोजक (EDTA) जल डालकर विलयन को चिन्ह तक बना लें। अब अस्थायी कठोरता दिखाने वाली है तथा इस निश्चिंत नमूने का स्थायी कठोरता के लिए EDTA लवण के साथ अनुमानन कर सकते हैं।
3. 20 सेमी<sup>3</sup> को डिपेट का इस्तेमाल करके निश्चिंत नमूने का 20 सेमी<sup>3</sup> एक 250 सेमी<sup>3</sup> की श्वेतमय फ्लास्क में लें। इसमें उभयप्रतिरोधी विलयन का 2 सेमी<sup>3</sup> डाल दें (Mg-EDTA मूल विलयन का 0.5 सेमी<sup>3</sup> - अजिवार्थी) और सूचक एरिओक्रोम ब्लैक टी की 5 बुँदे डाल दें। इस अवस्था में विलयन मंदिरा रक्त (wine red) वर्ण का होना चाहिए।
4. प्रयोग 9 के लिए बनाए गए EDTA लवण विलयन को क्यूरेट में लें। इसके प्रारंभिक आयतन का देखकर प्रेक्षण सारणी 1 में लिखें।
5. श्वेतमय फ्लास्क में लिए गए विलयन का EDTA के लवण के विलयन के साथ इसी तरह अनुमानन करें, जैसे संपूर्ण कठोरता के लिए किया गया था तथा प्रेक्षण सारणी 1 में अंतिम प्रत्यक्ष को भी लिखें। अंतिम तथा प्रारंभिक पाठ्याको का अंतर स्थायी कठोरता के निश्चिंत में प्रत्यक्ष है। इस कठोरता के विलयन का आयतन अज्ञात है। इस अनुमानन को कम से कम दो सुसंगत फ्लास्क में तथा दोहरे तक दोहराएँ।

### 6.3.4 प्रेक्षण

प्रेक्षण सारणी 1

EDTA के लवण के विलयन और जल के नमूने (उबालने के बाद) के बीच अनुमानन

क्र.सं.	जल के नमूने का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	क्यूरेट पाठ्यांक		EDTA के लवण के विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	60			
2	60			
3	60			

### 6.3.5 परिकलन

(क) जल के नमूने की स्थायी कठोरता

EDTA लवण के विलयन की मोलरता =  $M_1 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

(यदि आपने प्रयोग 9 में बनाए गए विलयन को इस्तेमाल किया है तब मोलरता का मान भी वही ले सकते हैं)

EDTA के विलयन का प्रयुक्त आयतन =  $V_1 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup> (सारणी 1 से)

जल के नमूने का आयतन =  $V_2 = 60$  सेमी<sup>3</sup>

जल के नमूने (उबालने के बाद) में  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  की मोलरता =  $M_2 = ?$

समीकरण 6.3 का उपयोग करके

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \text{ or } M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

जल के नमूने की 1 सेमी<sup>3</sup> जल में  $CaCO_3$  के मिमा के रूप में स्थायी कठोरता

$$= M_2 \times CaCO_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} \times 1000$$

$$= M_2 \times 100 \times 1000 = CaCO_3 \text{ के } \dots\dots\dots \text{पीपीएम}$$

## (ख) जल के नमूने की अस्थायी कठोरता

अस्थायी कठोरता = संपूर्ण कठोरता - स्थायी कठोरता  
(प्रयोग 9 से) (प्रयोग 10 से)  
= CaCO<sub>3</sub> के ..... पीपीएम

### 6.3.6 परिणाम

दिए गए जल के नमूने की स्थायी कठोरता = CaCO<sub>3</sub> के ..... पीपीएम  
दिए गए जल के नमूने की अस्थायी कठोरता = CaCO<sub>3</sub> के ..... पीपीएम

## 6.4 प्रयोग 11 : जल की क्षारता का निर्धारण

पिछले दो प्रयोगों में आपको संकुलमितीय अनुमापन विधियों की जानकारी दी गई थी। अब हम जल की क्षारता के आकलन के लिए अम्ल-क्षारक अथवा उदासीनीकरण अनुमापन विधि की दोबारा चर्चा करेंगे। जैसा कि आपको याद होगा, उदासीनीकरण अनुमापन की चर्चा इकाई 2 में की गई थी।

जल की क्षारता, उसके द्वारा एक प्रबल अम्ल को दिए गए pH तक उदासीनीकृत करने की मात्रात्मक क्षमता की माप होती है। अधिकतर भू-पृष्ठ जल की क्षारता मुख्यतः कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट तथा हाइड्रॉक्साइड आयनों के कारण तथा कभी-कभी बोरेटों, सिलिकेटों और फॉस्फेटों के कारण होती है। लेकिन प्रमुख कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट तथा हाइड्रॉक्साइड आयनों की सांद्रता की तरफ ही संकेत करती है।

गर्म करने पर कैल्शियम तथा मैग्नीशियम के बाइकार्बोनेट वाले क्षारीय जल पाइपों में शल्क (scales) के समान पपड़ी बनाते हैं और इस प्रकार तरल पदार्थों के बहाव में रुकावट पैदा करते हैं। अभिक्रिया में मुक्त कार्बन डाइऑक्साइड संक्षारक (corrosive) होती है।

क्षारता के मापों से जल तथा अपजल संयंत्र में डाले जाने वाले रासायनिक द्रव्यों की सही-सही मात्रा का पता चलता है, विशेष रूप से स्कंदन (coagulation) में, मृदुलन तथा अवायवीय पाचन (anaerobic digestion) के सक्रियात्मक नियंत्रण (operational control) में। स्वीकृत सांद्रता से आधिक्य में उपस्थित क्षारता का सिंचाई के लिए उपयुक्त जल के निर्धारण में महत्व होता है। जल में अधिक क्षारता पीपियों की जड़ों को नुकसान पहुँचा सकती है।

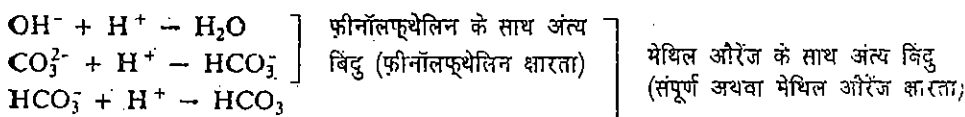
### 6.4.1 नियम

जैसा कि ऊपर बताया गया है, क्षारता के लिए मुख्यतः कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट तथा हाइड्रॉक्साइड आयन उत्तरदायी होते हैं। प्रयोग 4 की तरह, क्षारता का निर्धारण फीनॉलफ्थेलिन एवं मेथिल औरेंज सूचकों का उपयोग करके एक प्रबल अम्ल के मानक विलयन के साथ अनुमापन द्वारा किया जाता है। 8.3 से अधिक pH के जल में बाइकार्बोनेटों के अलावा, सामान्य (normal) कार्बोनेट तथा हाइड्रॉक्साइड भी उपस्थित होते हैं। अनुमापन में pH = 8.3 पर क्षारता, जल में उपस्थित हाइड्रॉक्साइड तथा आधी मात्रा में कार्बोनेट के कारण होती है। जैसा कि आप जानते हैं, इस pH पर कार्बोनेट परिवर्तित होकर बाइकार्बोनेट देता है। इस क्षारता को फीनॉलफ्थेलिन सूचक का इस्तेमाल करके प्राप्त किया जा सकता है। इसी कारण इसे फीनॉलफ्थेलिन क्षारता कहा जाता है।

फीनॉलफ्थेलिन क्षारता, क्षारता का वह अंश है जो अम्ल की उस मात्रा के तुल्य है जो जल के नमूने का pH 8.3 तक कम कर देता है।

अम्ल की वह मात्रा जो pH को 4.5 तक कम कर सकने के लिए आवश्यक हो वह संपूर्ण क्षारता या मेथिल औरेंज क्षारता को निर्धारित करती है।

जल के नमूने की संपूर्ण अथवा मेथिल औरेंज क्षारता को pH 4.5 के अंत्य बिंदु तक अनुमापन करके प्राप्त किया जा सकता है। इसके लिए उपयुक्त सूचक जैसे मेथिल औरेंज का उपयोग किया जाता है जो pH 4.5 पर वर्ण परिवर्तन दर्शाता है। संक्षेप में उन अभिक्रियाओं को जो क्षारता के अनुमापन के दौरान होती हैं निम्न तरह से लिखा जा सकता है।



क्षारता के परिणामों को भी CaCO<sub>3</sub> के रूप में लिखा जाता है। जैसा कि आप को पता है कि CaCO<sub>3</sub> का एक मोल HCl के दो मोल से उदासीनीकृत होता है, जिसे निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है -



इसलिए, क्षारता के लिए मोलरता समीकरण निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है,

$$M_{HCl} V_{HCl} = 2M_{CaCO_3} V_{CaCO_3} = 2M_{WS} V_{WS} \quad \dots(6.4)$$

यहाँ  $M_{WS}$  जल के नमूने की क्षारता की मापलता  $CaCO_3$  के रूप में है और  $V_{WS}$  जल के नमूने का आयतन है। ऊपर दिए गए समीकरण को हम फ़ीनॉलफ्थेलिन तथा मेथिल औरेंज क्षारता के आकलन में प्रयोग करते हैं। नमूने में थोड़ी मात्रा में 0.1 M सोडियम थायोसल्फेट का विलयन डाला जाता है, जिससे कि अल्प मात्रा में उपस्थित अवशिष्ट क्लोरीन समाप्त हो जाए। नहीं तो वह संपूर्ण क्षारता के निर्धारण के समय वर्ण परिवर्तन में बाधा डाल सकती है।

प्राथमिक रूप से क्षारता कार्बोनेट, बाइकार्बोनेट तथा हाइड्रोजेनसोल्फ़ाइट आयनों का सूचक है। इन आयनों की उपस्थिति को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है :

- कार्बोनेट आयन उपस्थित होता है, जब फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता शून्य न हो तथा संपूर्ण क्षारता से कम हो, तथा
- हाइड्रोजेनसोल्फ़ाइट आयन उपस्थित होता है यदि फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता संपूर्ण क्षारता के आधे से अधिक हो।
- बाइकार्बोनेट आयन उपस्थित होता है यदि फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता संपूर्ण क्षारता के आधे से कम हो।

### 6.4.2 आवश्यकताएँ

#### उपकरण

- ब्यूरेट (50 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- पिपेट (20 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- तौल बोतल
- आयतनी फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- कीप - 1
- ब्यूरेट स्टैंड क्लैप के साथ - 1

प्राथमिक द्रव्य  
सोडियम कार्बोनेट

#### दिए गए विलयन

#### जल का नमूना

#### हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (= M/50)

इस विलयन को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के 2 सेमी<sup>3</sup> को आसुत जल के 1 डेसी<sup>3</sup> में तनु करके बनाया जाता है, जिससे = M/50 का विलयन प्राप्त होता है।

#### फ़ीनॉलफ्थेलिन सूचक का विलयन

इस विलयन को 5 ग्रा फ़ीनॉलफ्थेलिन को एथेनॉल के 500 सेमी<sup>3</sup> में घोलकर तथा आसुत जल के 1 डेसी<sup>3</sup> द्वारा तनु करके बनाया जाता है।

#### मेथिल औरेंज सूचक का विलयन

इसे 0.5 ग्रा मेथिल औरेंज को आसुत जल के 1 डेसी<sup>3</sup> में घोलकर बनाया जाता है।

#### सोडियम थायोसल्फेट (0.1 M)

यह 2.48 ग्रा  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  को 100 सेमी<sup>3</sup> आसुत जल में घोलकर बनाया जाता है।

#### आसुत जल

इस प्रयोग के लिए 6.0 से अधिक pH वाले आसुत जल का उपयोग किया जाता है। यदि इसका pH कम है तो इसको कम से कम 15 मिनट तक उबालना चाहिए और फिर सामान्य ताप तक ठंडा करना चाहिए। सब मानक विलयनों को बनाने के लिए इसी जल का उपयोग करना चाहिए।

### 6.4.3 कार्य-विधि

जैसा कि ऊपर बताया गया है कि आपको लगभग M/50 का हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का विलयन दिया गया है। इस अम्ल की बिल्कुल सही सांद्रता ज्ञात करने के लिए  $Na_2CO_3$  के मानक विलयन के साथ अनुमापन कीजिए।

#### 1. सोडियम कार्बोनेट का मानक विलयन (M/100)

0.26-0.27 ग्रा  $Na_2CO_3$  (पहले ही निर्माण किया हुआ) को एक नॉल बोतल में मही-मही नॉल लें। इसे 250 सेमी<sup>3</sup> के एक सफ़े आयतनी फ्लास्क में डालें। बोतल को दुबारा घोलकर अंतर की विधि द्वारा लवण का सही-सही द्रव्यमान ज्ञात करें। इस विलयन को उसी समय उबाले तथा ठंडा किए गए आसुत जल के 100 सेमी<sup>3</sup> में घोलकर विलयन को आयतनी फ्लास्क के चिह्न तक पूरा कर लें। विलयन को पूर्णतः समांगी (homogenous) बनाने के लिए फ्लास्क को अच्छी प्रकार हिला लें।

2. HCl के विलयन का मानकीकरण

मानक  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  विलयन का 20 सेमी<sup>3</sup> पिपेट की सहायता से एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में डालें। इसमें 2-3 बूँदें मेथिल ऑरेंज की डाल दें। इस विलयन का वर्ण सूचक डालने से पीला हो जाता है। इसका ब्यूरेट में लिए गए HCl के साथ अनुमापन कीजिए। थोड़ा-थोड़ा HCl डालने के बाद फ्लास्क को हिलाते रहें। अंत्य बिंदु पर स्थायी लाल वर्ण का विलयन प्राप्त होगा। इन प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी I में लिख लें। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फ्लाकों के प्राप्त होने तक पुहराएँ।

3. जल के नमूने का HCl के विलयन के साथ अनुमापन

i) जल के नमूने का 60 सेमी<sup>3</sup> पिपेट की सहायता से एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। इसमें एक बूँद 0.1M सोडियम थायोसल्फेट की डाल दें ताकि संभव अवशिष्ट (residue) क्लोरीन को निकाला जा सके। इस विलयन में 2-3 बूँदें फ्रीनॉलफ्थेलिन सूचक की डाल दें और ब्यूरेट में लिए गए HCl के साथ धीरे-धीरे इसका अनुमापन कीजिए। अंत्य बिंदु पर यह विलयन वर्णहीन हो जाएगा (pH = 8.3)। इन प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी II में लिख लीजिए। अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फ्लाकों के प्राप्त होने तक पुहराएँ।

ध्यान दीजिए: यदि जल के नमूने में फ्रीनॉलफ्थेलिन डालने से गुलाबी वर्ण उत्पन्न नहीं होता है, तब इस नमूने का फ्रीनॉलफ्थेलिन क्षारता के लिए अनुमापन न करें

ii) फिर से जल के नमूने का 60 सेमी<sup>3</sup> लें (ऊपर दी गई विधि के अनुसार) और मेथिल ऑरेंज सूचक का उपयोग करके HCl के साथ अनुमापन करें जिससे लाल वर्ण का विलयन प्राप्त हो जाए (pH = 4.5)। इन प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी III में लिख लें। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फ्लाकों के प्राप्त होने तक पुहराएँ। जल के नमूने का आयतन इस हिसाब से लें जिससे HCl का आवश्यक आयतन लगभग 15 से 20 सेमी<sup>3</sup> हो।

6.4.4 प्रेक्षण

- तोल बोतल का द्रव्यमान =  $m_1 = \dots\dots\dots$  ग्रा
  - तोल बोतल +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  का द्रव्यमान =  $m_2 = \dots\dots\dots$  ग्रा
  - (लवण को फ्लास्क में डालने से पहले)
  - बोतल का द्रव्यमान (लवण को फ्लास्क में डालने के बाद) =  $m_3 = \dots\dots\dots$  ग्रा
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  की तोली गई मात्रा =  $m_2 - m_3 = m = \dots\dots\dots$  ग्रा
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  का मोलर द्रव्यमान = 106 ग्रा/मोल<sup>-1</sup>
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  विलयन का आयतन = 250 सेमी<sup>3</sup>
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  विलयन की मोलरता =  $M_1 = ?$
- $$M_1 = \frac{m \times 1000}{M_m \times 250}$$
- $$= \frac{m \times 4}{106}$$
- $$= \dots\dots\dots \text{मोल डेसी}^{-3}$$

प्रेक्षण सारणी I

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  तथा HCl के विलयन के बीच अनुमापन

क्र.सं.	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यक		HCl का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

जल के नमूने तथा HCl के विलयन के बीच अनुपातन (फ़ीनॉलफ्थेलिन सूचक)

क्र.सं.	जल के नमूने का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	खूरेट पाठ्यांक		HCl का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	60			
2	60			
3	60			

जल के नमूने तथा HCl के विलयन के बीच अनुपातन (मेथिल ऑरेंज सूचक)

क्र.सं.	जल के नमूने का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	खूरेट पाठ्यांक		HCl का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	60			
2	60			
3	60			

6.4.5 परिकलन

(क) HCl के विलयन की सांद्रता का आकलन

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ के विलयन की मोलरता} = M_1 = \frac{m \times 4}{106} = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ के विलयन का आयतन} = V_1 = 20 \text{ सेमी}^3$$

$$\text{HCl के विलयन का आयतन} = V_2 = \dots\dots\dots \text{सेमी}^3$$

(सारणी I से)

$$\text{HCl के विलयन की मोलरता} = M_2 = ?$$

निम्नलिखित समीकरण का उपयोग करते हुए

$$2M_1V_1 = M_2V_2$$

$$M_2 = \frac{2M_1V_1}{V_2}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

(ख) जल के नमूने की फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता का आकलन

$$\text{HCl के विलयन की मोलरता} = M_3 = M_2 = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

$$\text{HCl के विलयन का आयतन} = V_3 = \dots\dots\dots \text{सेमी}^3$$

(सारणी II से)

$$\text{जल के नमूने का आयतन} = V_4 = 60 \text{ सेमी}^3$$

$$\text{जल के नमूने में फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता की मोलरता CaCO}_3 \text{ के रूप में} = M_4 = ?$$

मोलरता समीकरण 6.4 का उपयोग करते हुए,

$$M_3V_3 = 2M_4V_4$$

$$M_4 = \frac{M_3V_3}{2V_4}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

जल के नमूने की 1 डेमी<sup>3</sup> जल में CaCO<sub>3</sub> के मिश्रण के रूप में फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता

$$= M_4 \times \text{CaCO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} \times 1000 \text{ (CaCO}_3 \text{ का मोलर द्रव्यमान} = 100 \text{ ग्राम मोल}^{-1})$$

जल के नमूने की फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता

$$= \text{CaCO}_3 \text{ के } M_4 \times 100 \times 1000 \text{ पीपीएम}$$

$$= \text{CaCO}_3 \text{ के } M_4 \times 100,000 \text{ पीपीएम} = \text{CaCO}_3 \text{ के } \dots\dots\dots \text{पीपीएम}$$

सरलता के लिए, फ़ीनॉलफ्थेलिन क्षारता को निम्न तरीके से परिभाषित किया जा सकता है :

$$\text{CaCO}_3 \text{ के मिग्रा डेमी}^{-3} \text{ या पीपीएम} = \frac{\left( \text{अनुमापक का फ्रीनॉलफथेलिन अंत्य बिंदु तक आयतन (सेमी}^3) \right) \times M_{\text{HCl}} \times 100,000}{2 \times \text{जल के नमूने का आयतन (सेमी}^3)}$$

ग) जल के नमूने की मेथिल औरेंज (संपूर्ण) क्षारता का आकलन

$$\text{HCl की मोलरता} = M_5 = M_2 = \dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

$$\text{HCl का आयतन} = V_5 = \dots \text{सेमी}^3$$

$$\text{जल के नमूने का आयतन} = V_6 = 60 \text{ सेमी}^3$$

$$\text{जल के नमूने में मेथिल औरेंज क्षारता की मोलरता CaCO}_3 \text{ के रूप में} = M_6 = ?$$

निम्नलिखित मोलरता समीकरण 6.4 का उपयोग करते हुए

$$M_5 V_5 = 2 M_6 V_6$$

$$M_6 = \frac{M_5 V_5}{2 V_6}$$

$$= \dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

जल के नमूने की जल के 1 डेमी<sup>3</sup> में CaCO<sub>3</sub> के मिग्रा के रूप में मेथिल औरेंज क्षारता

$$= M_6 \times \text{CaCO}_3 \text{ का द्रव्यमान} \times 1000$$

$$= M_6 \times 100 \times 1000$$

$$= \text{CaCO}_3 \text{ के } M_6 \times 100,000 \text{ पीपीएम} = \text{CaCO}_3 \text{ के } \dots \text{पीपीएम}$$

सरलता के लिए मेथिल औरेंज क्षारता को निम्न तरीके से परिभाषित किया जा सकता है :

संपूर्ण क्षारता अथवा मेथिल औरेंज क्षारता

$$\text{CaCO}_3 \text{ के मिग्रा डेमी}^{-3} \text{ या पीपीएम} = \frac{\left( \text{अनुमापक का मेथिल औरेंज अंत्य बिंदु तक आयतन (सेमी}^3) \right) \times M_{\text{HCl}} \times 100,000}{2 \times \text{जल के नमूने का आयतन (सेमी}^3)}$$

### 6.4.6 परिणाम

फ्रीनॉलफथेलिन क्षारता = CaCO<sub>3</sub> के ..... पीपीएम

मेथिल औरेंज क्षारता = CaCO<sub>3</sub> के ..... पीपीएम

## 6.5 प्रयोग 12 : दिए गए जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन (DO) का निर्धारण

पिछले प्रयोग में आपने जल के नमूने की क्षारता ज्ञात की है। इस प्रयोग में आप दिए गए जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन (DO) का निर्धारण करेंगे।

ऑक्सीजन जबकि स्वयं एक प्रदूषक (pollutant) नहीं होती है, जल में इसकी उपस्थिति, विशेष तौर से इसकी कमी, विभिन्न प्रकार के प्रदूषण की सूचक होती है। मछलियाँ एवं अन्य जलीय जीवों के जीवन के लिए विलीन ऑक्सीजन आवश्यक होती है। जब इसकी सांद्रता 4 पीपीएम से कम होती है तब अतृप्त जल निकाय (fresh water systems) जलीय जीवन, विशेष रूप से आखेट मछली (game fish) जैसे ट्राउट, के लिए अन-उपयुक्त होते हैं। जल में उपस्थित कार्बनिक पदार्थों के उपचयन के लिए बैक्टीरिया को भी ऑक्सीजन की आवश्यकता होती है। ऑक्सीजन की कम सांद्रता अथवा अनुपस्थिति जल में प्रदूषण का संकेत होती है। इसके अलावा, बॉयलर भरण जल में विलीन ऑक्सीजन बॉयलर प्लेट में संक्षारण (corrosion) का कारण होती है। इसलिए इसका निर्धारण आवश्यक है। इसके लिए रासायनिक तथा यंत्रिय, दोनों विधियाँ उपलब्ध हैं। इस निर्धारण के लिए वे संवेदक (sensors) उपलब्ध हैं, जिन्हें जल में किसी भी स्थान पर नीचे डाला जाता है तथा जिससे ठीक उस समय और उस स्थान पर ऑक्सीजन की सांद्रता का पता लगता है। ऑक्सीजन इलेक्ट्रोड की भी अपनी सीमाएँ हैं तथा इसका उपयोग दूसरे उपचारकों की उपस्थिति में ऑक्सीजन के लिए उपयुक्त नहीं है।

विलीन ऑक्सीजन के रासायनिक निर्धारण में जल के प्रतिचयन (sampling) तथा संग्रहित (storing) करने

में मुश्किल होती है, विशेष तौर से जब जल में सूक्ष्म वनस्पतिजात (microflora) सक्रिय होते हैं। स्थलीय अध्ययन (field work) के लिए अनुमापनी विधि भी असुविधाजनक होती है।

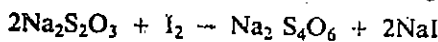
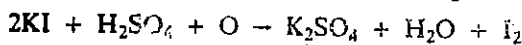
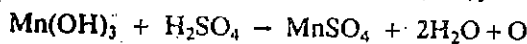
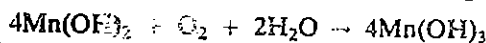
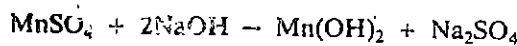
जल में विलीन ऑक्सीजन के निर्धारण के लिए उपयुक्त होने वाली ज्ञात रासायनिक विधियों में विकलर ऐजाइड विधि सबसे अधिक प्रचलित है। इस प्रयोग में आप दिए गए जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन के आकलन के लिए इस विधि का उपयोग करेंगे।

### 6.5.1 नियम

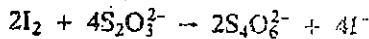
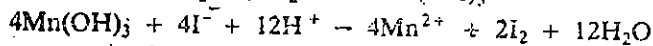
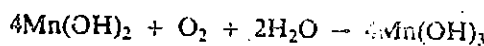
यह दर जिस पर जल के नमूने द्वारा ऑक्सीजन की खपत होती है, जैव ऑक्सीजन मांग (BOD) कहलाती है तथा यह सागरीय जल की तुलना में प्रदूषित जल के लिए अधिक होती है। इसका कारण बैक्टीरिया द्वारा प्रदूषित जल में उपस्थित कार्बनिक अपद्रव्यों के वियोजन के लिए ऑक्सीजन की अधिक खपत है। BOD का उपयोग जल में कार्बनिक पदार्थ की मात्रा को सूचित करने के लिए होता है।

विकलर ऐजाइड विधि को 1988 में विकलर ने जल में विलीन ऑक्सीजन के निर्धारण के लिए विकसित किया। इस विधि में पहले जल के नमूने में मैंगनीज सल्फेट, सोडियम हाइड्रॉक्साइड और पोटैशियम आयोडाइड-ऐजाइड अभिकर्मक के सांद्रित विलयन डाले जाते हैं। इससे मैंगनीज (II) हाइड्रॉक्साइड,  $Mn(OH)_2$  का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है और जल में विलीन ऑक्सीजन द्वारा उपचित होकर मैंगनीज (III) हाइड्रॉक्साइड,  $Mn(OH)_3$  का भूरा अवक्षेप देता है। यह नमूना इस अवस्था में स्थिर कहलाता है तथा इसे अनिश्चित काल तक संग्रहीत किया जा सकता है। सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में मैंगनीज (III) हाइड्रॉक्साइड घुलकर, डाले गए पोटैशियम आयोडाइड से आयोडीन मुक्त करता है। आयोडीन की मुक्त की गई मात्रा जल में उपस्थित विलीन ऑक्सीजन की मात्रा के ठीक तुल्य होती है। आधिक्य आयोडाइड आयनों की उपस्थिति में मुक्त आयोडीन ( $I_2$ )  $I_3^-$  के रूप में उपस्थित होती है। फिर मुक्त आयोडीन की मात्रा का आकलन स्टार्च सूचक का इस्तेमाल करके सोडियम थायोसल्फेट के साथ अनुमापन द्वारा किया जाता है।

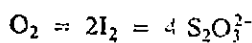
उपरोक्त अभिक्रियाओं को संक्षेप में निम्नलिखित समीकरणों द्वारा दिया जाता है :



मुक्त आयोडीन से अभिक्रिया करने के लिए आवश्यक थायोसल्फेट के मोलों और जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन के मोलों के बीच अनुपात को निम्न तरीके से प्राप्त किया जा सकता है :



ऊपर दिए गए समीकरणों से यह स्पष्ट है कि  $O_2$  के एक मोल से  $I_2$  के दो मोल मुक्त होते हैं और चूंकि  $I_2$  का एक मोल,  $S_2O_3^{2-}$  के दो मोलों से अभिक्रिया करता है इसलिए ऑक्सीजन का एक मोल सोडियम थायोसल्फेट के चार मोलों के तुल्य होगा। अर्थात्, जल में आक्सीजन तथा प्रयुक्त थायोसल्फेट के मोलों का रससमीकरणमितीय अनुपात 1 : 4 है, अर्थात्,

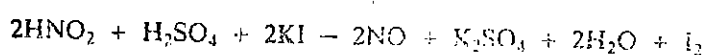


इसलिए, यदि  $M_{Na_2S_2O_3}$ , सोडियम थायोसल्फेट विलयन की मोलरता,  $M_{DO}$  जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन की मोलरता,  $V_{Na_2S_2O_3}$  जल के नमूने के अनुमापन में प्रयुक्त  $Na_2S_2O_3$  का आयतन तथा  $V_{DO}$  जल के नमूने का आयतन है, तब समीकरण 1.8 में  $p$  तथा  $q$  के मानों को रखते हुए मोलरताओं को निम्न समीकरण द्वारा संबंधित किया जाता है :

$$\frac{M_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}}{M_{DO} V_{DO}} = \frac{4}{1}$$

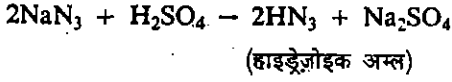
$$\text{अथवा } M_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3} = 4M_{DO} V_{DO} \quad \dots(6.5)$$

इस प्रक्रिया में नाइट्राइटों की उपस्थिति मुख्य बाधक होती है। ये KI से निम्न समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करके आयोडीन मुक्त करते हैं:



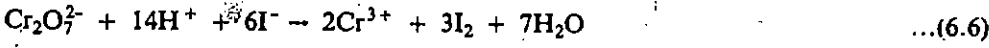
यह मुक्त की गई आयोडीन भी थायोसल्फेट के साथ अभिक्रिया करेगी। इसके लिए जल में उपस्थित

नाइट्राइटों के निवारण के लिए सोडियम एजाइड का उपयोग करना होता है। यह जल के अम्लीकरण पर नाइट्राइटों को नष्ट कर देता है,



#### सोडियम थायोसल्फेट विलयन का मानकीकरण

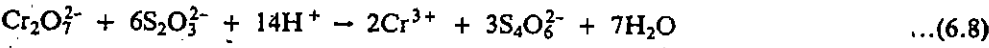
यह विधि आयोडोमिती के नियम पर आधारित है जिसकी चर्चा इकाई 5 में की गई थी। इसमें पोटेशियम डाइक्रोमेट आयोडाइड को निम्न अभिक्रिया के अनुसार, आयोडीन में उपचयित कर देता है :



आयोडोमितीय अनुमापन की तरह, मुक्त आयोडीन का निम्न अभिक्रिया के अनुसार सोडियम थायोसल्फेट के साथ अनुमापन किया जाता है:



समीकरण 5.6 तथा 6.7 के योग से निम्न समीकरण प्राप्त होती है :



समीकरण 6.8 से हम देखते हैं कि पोटेशियम डाइक्रोमेट का एक मोल, सोडियम थायोसल्फेट के 6 मोलों से अभिक्रिया करता है। इसलिए, समीकरण 1.8 में  $p$  तथा  $q$  के मानों को रखते हुए, मोलरताओं को निम्न समीकरण द्वारा संबंधित किया जाता है :

$$\frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{1}{6}$$

$$\text{अथवा } 6 M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad \dots(6.9)$$

#### बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित को सही (स) अथवा गलत (ग) के लिए चिन्हित कीजिए :

- विलीन ऑक्सीजन मछली तथा अन्य जलीय प्राणियों के जीवन के लिए आवश्यक है।
- विलीन ऑक्सीजन की 4 पीपीएम से कम सांद्रता जलीय जीवन के लिए उपयुक्त नहीं होती है।
- ऑक्सीजन की सांद्रता प्रदूषित जल की अच्छी सूचक है।
- विलीन ऑक्सीजन औद्योगिक जल पूर्ति के लिए वांछित है।

#### बोध प्रश्न 5

विलीन ऑक्सीजन को ज्ञात करने में मैंगनीज (II) सल्फेट तथा पोटेशियम आयोडाइड विलयन का क्या कार्य होता है ?

#### 6.5.2 आवश्यकताएँ

##### उपकरण

- ब्यूरेट (50 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- पिपेट (20 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- तेल बोटल
- आयतनी फ्लास्क - 1
- डाटदार बोटल (250 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- झापर (2 सेमी<sup>3</sup>) - 1
- ब्यूरेट स्टैंड क्लैप के साथ - 1

##### रासायनिक द्रव्य

- सोडियम थायोसल्फेट
- सांद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल या
- क्रोमोमेट्रिक अम्ल
- पोटेशियम आयोडाइड



**दिए गए विलयन**

**जल का नमूना**

**मैंगनीज (II) सल्फेट विलयन :** इस विलयन को 50 ग्राम मैंगनीज (II) सल्फेट पेंटाहाइड्रेट को घोलकर तथा विलयन को 100 सेमी<sup>3</sup> बनाकर तैयार किया जाता है ।

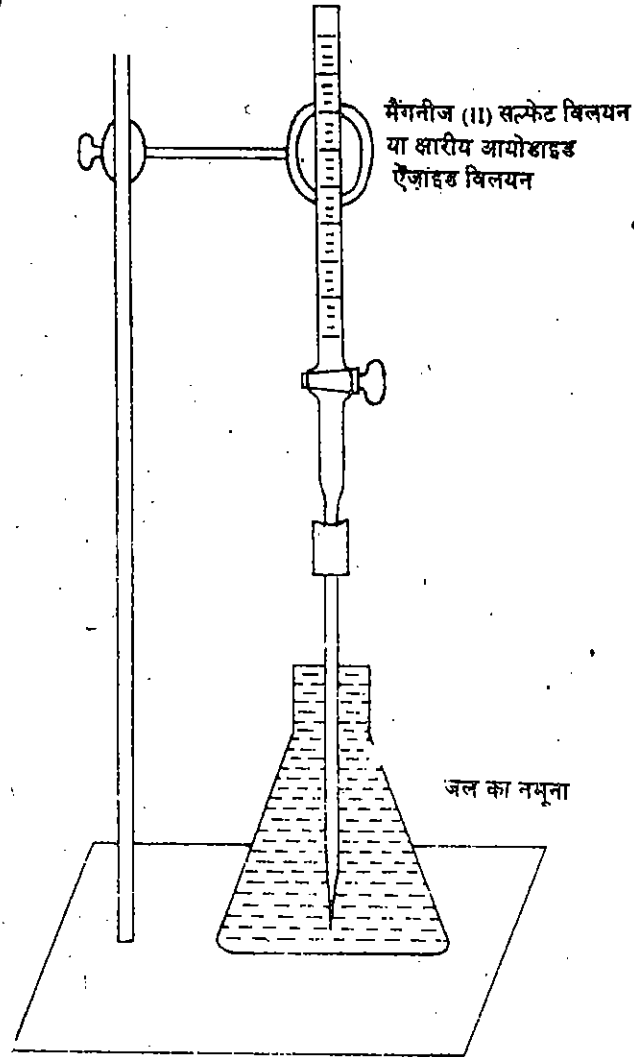
जोस सोडियम बाइकार्बोनेट को अनुपात के सम्य फ्लास्क में कार्बन डाइऑक्साइड की एक तह बनाने के लिए डाला जाता है, जिससे वायु में उपस्थित आक्सीजन, हाइड्रॉऑडिक अम्ल का उपचयन न कर सके ।

**क्षारीय आयोडाइड-एजाइड विलयन :** इसके लिए 40 ग्राम सोडियम हाइड्रॉक्साइड, 20 ग्राम आयोडाइड तथा 0.5 ग्राम अभिकर्मक श्रेणी के सोडियम एजाइड (NaN<sub>3</sub>) को जल में मिलाया जाता है तथा आयतन को 100 सेमी<sup>3</sup> बनाया जाता है । सोडियम एजाइड को शीतल विलयन में डाला जाता है ।

**पूर्वावधान :** सोडियम एजाइड विषैला होता है, यदि इसे गर्म स्थान में रखा जाए तो वह विस्फोटक होता है । इसे सावधानीपूर्वक इस्तेमाल कीजिए ।

ध्यान दीजिए कि मैंगनीज (II) सल्फेट तथा क्षारीय आयोडाइड-एजाइड दोनों विलयनों को ब्यूरेट से जुड़ी एक जैट व्यवस्था की सहायता से जल के नमूने में जल की सतह के ठीक नीचे डाला जाता है ।

(चित्र 6.3 देखिए)



चित्र 6.3 : मैंगनीज (II) सल्फेट तथा क्षारीय आयोडाइड-एजाइड विलयन डालने की व्यवस्था

**सोडियम थायोसल्फेट विलयन (M/80) :** यह विलयन 3.15 ग्राम सोडियम थायोसल्फेट (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O) को 1 डेसी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में आसुत जल में घोलकर तथा अधिक आसुत जल डालकर चिन्ह तक पूरा करके बनाया जाता है । यदि इस विलयन को कुछ अधिक दिनों के लिए संप्रहित करना हो तब सोडियम थायोसल्फेट के वियोजन को रोकने के लिए इसमें 0.1 ग्राम सोडियम कार्बोनेट अथवा क्लोरोफार्म की 3 बूँदें डालनी चाहिए-

**पोटेशियम डाइक्रोमेट का M/480 मानक विलयन :** यह विलयन 0.6129 ग्राम पोटेशियम डाइक्रोमेट को सही तरह से तोल कर, 1 डेसी<sup>3</sup> की आयतनी फ्लास्क में आसुत जल में घोलकर तथा अधिक आसुत जल डालकर चिन्ह तक पूरा करके बनाया जाता है ।

तनु सल्फ्यूरिक अम्ल : जैसे प्रयोग 7 में बताया गया है।

**स्टार्च विलयन :** 2 ग्रा विलेय स्टार्च का एक लेप बनाकर उसमें उबले जल का 1 डेमी<sup>3</sup> धीरे-धीरे लगातार हिलाते हुए डाला जाता है। विलयन को स्पष्ट होने तक गर्म किया जाता है। फिर उसको ठंडा करके इसमें परीक्षण (preservation) के लिए 1.25 ग्रा सैलिसिलिक अम्ल अथवा टॉलूईन की कुछ बूंदें डाली जाती हैं।

### 6.5.3 कार्य-विधि

जैसा कि आप जानते हैं कि सोडियम थायोसल्फेट एक प्राथमिक मानक नहीं है। इसलिए आपको पहले पोटेशियम डाइक्रोमेट के मानक विलयन के साथ मानकीकरण के लिए इसका अनुमापन करना होगा।

#### 1. मानक पोटेशियम डाइक्रोमेट का थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट में दिए गए सोडियम थायोसल्फेट का विलयन भर लें। ब्यूरेट के प्रारंभिक पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी 1 में लिख लें। दिए गए मानक पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन का 20 सेमी<sup>3</sup> एक शंक्वाकार फ्लास्क में लेकर उसमें 10 सेमी<sup>3</sup> 10 प्रतिशत KI विलयन, 2 ग्रा सोडियम बाइकार्बोनेट तथा 15 सेमी<sup>3</sup> तनु सल्फ्यूरिक अम्ल को डाल दें। फ्लास्क को ऊपर से ढक कर 2-3 मिनट के लिए किसी अदीप्त स्थान पर रख दें। इस विलयन का सोडियम थायोसल्फेट के साथ लगातार हिलाते हुए अनुमापन कीजिए। जब विलयन का वर्ण हरा-पीला हो जाए तब 2.0 सेमी<sup>3</sup> स्टार्च विलयन डालें। थायोसल्फेट विलयन को बूँद-बूँद करके तब तक डालें जब तक हल्के हरे वर्ण का विलयन न प्राप्त हो जाए। यह अनुमापन का अंत्य बिंदु दर्शाता है। इस ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी 1 में "अंतिम पाठ्यांक" कॉलम के अंतर्गत लिखें। दो पाठ्यांकों का अंतर सोडियम थायोसल्फेट (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) का प्रयुक्त आयतन बताता है। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फलोंको के प्राप्त होने तक दुहराएँ।

#### 2. जल के नमूने का अनुमापन

i) एक 250 सेमी<sup>3</sup> की डाटदार बोतल में दिया गया जल का नमूना भर दें। बोतल के डाट को सावधानीपूर्वक इस प्रकार लगाएँ कि कोई वायु के बुलबुले न आ पाएँ क्योंकि वे नमूने में वायु द्वारा ऑक्सीजन के स्तर को बढ़ा सकते हैं।

ii) डाट को हटा लें, ब्यूरेट से जुड़े जेट (चित्र 6.3) की सहायता से 1 सेमी<sup>3</sup> मैंगनीज (II) विलयन बोतल में डालें। 1 सेमी<sup>3</sup> क्षारीय आयोडाइड-ऐजाइड विलयन डाल दें। जेट का सिरा जल की सतह से नीचे होना चाहिए, जिससे सघन अभिकर्मक विलयन जल को प्रतिस्थापित करके नीचे बैठ जाए। बोतल में फिर डाट लगाकर उसे अच्छी तरह हिलाएँ।

iii) मैंगनीज (III) हाइड्रॉक्साइड के भूरे अवक्षेप को पूरे 15 मिनट के लिए स्थिर करने के लिए छोड़ दें और डाट को हटाकर 2 सेमी<sup>3</sup> के ड्रापर या मापनी-पिपेट की सहायता से 2 सेमी<sup>3</sup> सांद्रित सल्फ्यूरिक अम्ल या फ्लोरोरिक (V) अम्ल डाल दें। डाट फिर से लगाकर बोतल को हिलाएँ जिससे अवक्षेप घुल जाए। ऐसा करने से आयोडीन का विशिष्ट भूरा लाल वर्ण प्राप्त होना चाहिए तथा पूरा अवक्षेप घुल जाना चाहिए। यदि कुछ मिनट के बाद गहरा भूरा अवक्षेप वापिस आ जाए तब सल्फ्यूरिक अम्ल की कुछ और बूँदें डाली जा सकती हैं।

iv) पिपेट की सहायता से उपरोक्त विलयन का 100 सेमी<sup>3</sup> अनुमापन के लिए एक 250 सेमी<sup>3</sup> की शंक्वाकार फ्लास्क में लें तथा मुक्त आयोडीन का मानकीकृत सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन करें, जिससे फ्रीके पीले वर्ण का विलयन प्राप्त होगा। इसमें 2 सेमी<sup>3</sup> स्टार्च विलयन डालकर अनुमापन जारी रखें, जिससे अंत्य बिंदु पर नीला वर्ण लुप्त हो जाए। प्रयोग को एक बार फिर दोहराएँ।

### 6.5.4 प्रेक्षण

पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन की मोलरता =  $M_1 = M/480$

अनुमापन के लिए जल के नमूने का आयतन = 100 सेमी<sup>3</sup>

प्रेक्षण सारणी 1

पोटेशियम डाइक्रोमेट तथा सोडियम थायोसल्फेट विलयन के बीच अनुमापन

क्र.सं.	पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> )	ब्यूरेट पाठ्यांक		सोडियम थायोसल्फेट विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

जल के नमूने तथा सोडियम थायोसल्फेट विलयन थायोसल्फेट विलयन के बीच अनुपात

क्र.सं.	जल के नमूने का आयतन	ब्यूरेट पाठ्यांक		सोडियम थायोसल्फेट विलयन का आयतन (सेमी <sup>3</sup> ) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	100			
2	100			

**6.5.5 परिकलन**

क) सोडियम थायोसल्फेट विलयन की सांद्रता का निर्धारण

पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन की मोलरता =  $M_1 = M/480$

पोटेशियम डाइक्रोमेट विलयन का आयतन =  $V_1 = 20$  सेमी<sup>3</sup>

सोडियम थायोसल्फेट विलयन का आयतन =  $V_2 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>  
(सारणी I से)

सोडियम थायोसल्फेट विलयन की मोलरता =  $M_2 = ?$

समीकरण 6.9 का उपयोग करते हुए

$$6M_1V_1 = M_2V_2$$

$$M_2 = \frac{6M_1V_1}{V_2}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

ख) जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन (DO) का निर्धारण

सोडियम थायोसल्फेट विलयन की मोलरता =  $M_3 = M_2 = \dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

सोडियम थायोसल्फेट विलयन का आयतन =  $V_1 = \dots\dots\dots$  सेमी<sup>3</sup>  
(सारणी II से)

अनुपात में प्रयुक्त जल के नमूने का आयतन =  $V_2 = 100$  सेमी<sup>3</sup>

विलीन ऑक्सीजन की मोलरता =  $M_4 = ?$

समीकरण 6.5 का उपयोग करते हुए

$$4M_4V_2 = M_3V_1$$

$$M_4 = \frac{M_3V_1}{4V_2}$$

$$= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

जल के नमूने में विलीन ऑक्सीजन (DO) मिग्रा डेमी<sup>-3</sup> में

$$= M_4 \times O_2 \text{ का मोलर द्रव्यमान} \times 1000$$

$$= M_4 \times 32 \times 1000 \text{ पीपीएम}$$

$$= \dots\dots\dots \text{पीपीएम}$$

**6.5.6 परिणाम**

जल के नमूने में ऑक्सीजन की मोलरता =  $\dots\dots\dots$  मोल डेमी<sup>-3</sup>

जल के नमूने में ऑक्सीजन की पीपीएम में मात्रा =  $\dots\dots\dots$

सामान्यतः, मछलियों के जीवन के लिए आवश्यक विलीन ऑक्सीजन का न्यूनतम स्तर 4 पीपीएम होता है। इसी आधार पर बताया कि दिया गया जल का नमूना नगर्य उद्योग के लिए उपयुक्त है अथवा नहीं।

**6.6 बोध प्रश्नों के उत्तर**

- 1) जल में कठोरता  $Ca^{2+}$  तथा  $Mg^{2+}$  आयनों के कारण होती है। सारणी 6.1 से आप देख सकते हैं कि इन आयनों के EDTA संकुल 8-10 pH पर स्थायी होते हैं। इसके अलावा, धातु आयन मूचक, ऐरिओक्रोम ब्लैक टी 8.1-12.4 pH पर कार्य करता है। इसलिए जल के नमूने को 10 pH पर अच्छी प्रकार उभयप्रतिरोधित करना चाहिए।

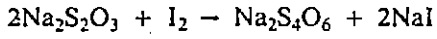
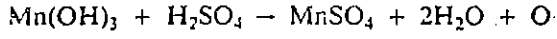
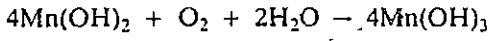
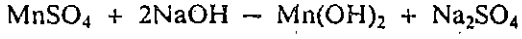
2)  $\text{Ca}^{2+}$  आयन, ऐरिओक्रोम ब्लैक टी के साथ पर्याप्त प्रबल संकुल नहीं बनाते हैं इसलिए  $\text{Mg}^{2+}$  आयनों की अनुपस्थिति में EDTA के साथ अनुमापन में हम सही-सही अंत्य बिंदु प्राप्त नहीं कर पाते हैं।

3) अस्थायी कठोरता : यह कठोरता उबालने से दूर की जा सकती है। इसलिए, अस्थायी कठोरता कहलाती है। यह कैल्शियम तथा मैग्नीशियम के बाइकार्बोनेटों के कारण होती है।

स्थायी कठोरता : इसे ऐसा इसलिए कहते हैं, क्योंकि उबालने पर यह दूर नहीं की जा सकती है। यह कैल्शियम तथा मैग्नीशियम के क्लोराइडों और सल्फेटों के कारण होती है।

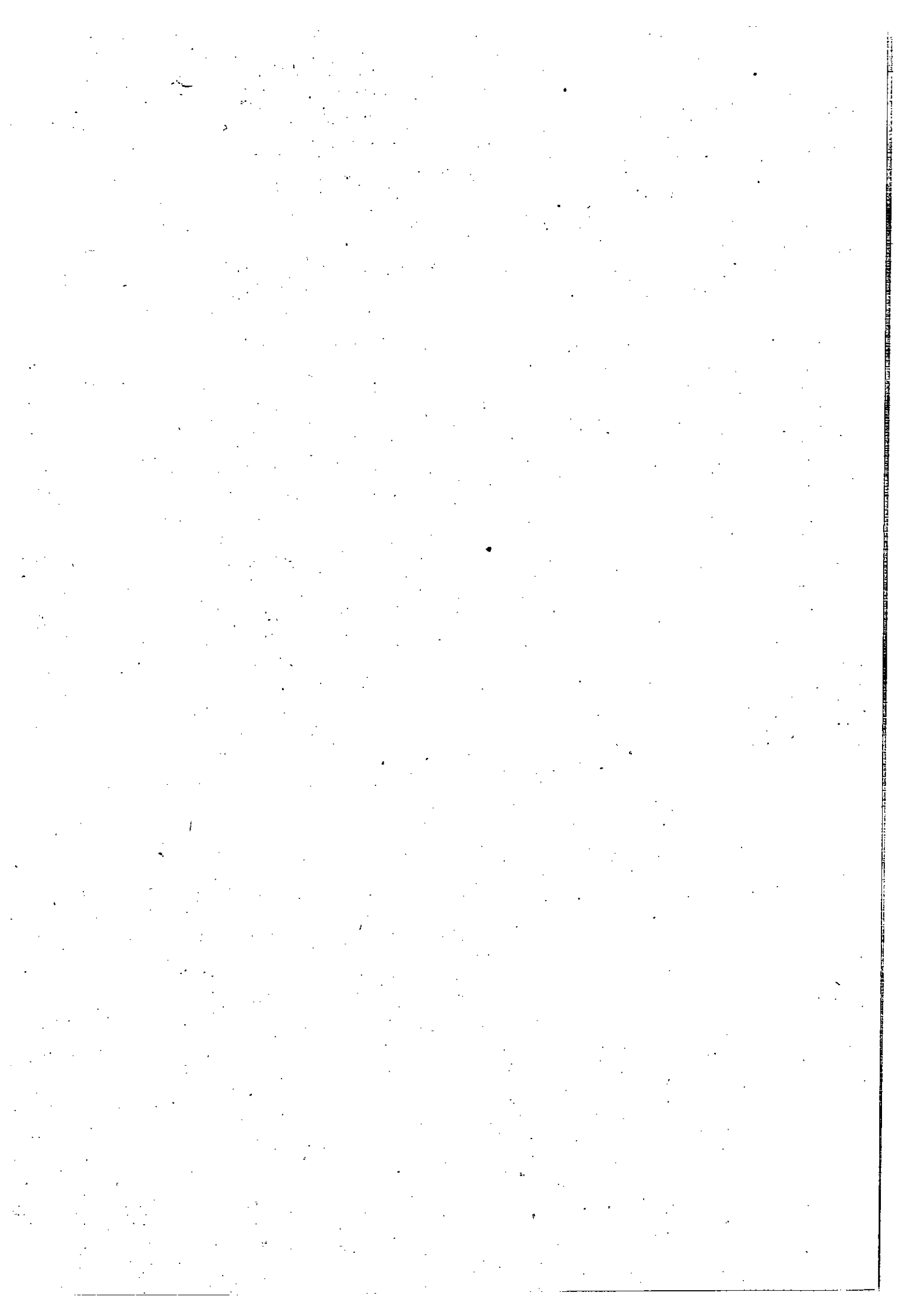
4) क) स ख) स ग) स घ) ग (DO से संक्षारण होता है)

5) इन रासायनिक द्रव्यों का कार्य निम्नलिखित रासायनिक समीकरणों द्वारा दर्शाया जा सकता है।



### उपयोगी पुस्तकें

1. Vogel's Text Book of Quantitative Chemical Analysis, revised by G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mandham and R.C. Denny; ELBS, 5th edition, 1989.
2. Quantitative Analysis, V. Alexayev, MIR Publishers, 2nd edition, 1985.
3. An Introduction to Practical Chemistry, K.K. Sharma and D.S. Sharma, Vikas Publishing House Pvt. Ltd., 1988.
4. Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, I.M. Kolthoff and E.B. Sandell, The Macmillan Company, New York, 3rd edition, 1967.





उत्तर प्रदेश  
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-L 6  
रसायन प्रयोगशाला-II

खंड

1

## अकार्बनिक विरचन और गुरुत्वमिति

---

इकाई 1

उपकरण और प्रायोगिक तकनीक 5

---

इकाई 2

अकार्बनिक विरचन 17

---

इकाई 3

आरात्मक विश्लेषण 27

---

## रसायन प्रयोगशाला-II

रसायन एक प्रायोगिक विज्ञान है। रसायनज्ञ नये यौगिक बनाते हैं और उनके प्रयोग करते हैं ताकि उनका उपयुक्त उपयोग हो सके। इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम को तैयार करने का अभिप्राय आपको अकार्बनिक यौगिकों के विरचन और शोधन में निहित सिद्धांतों तथा प्रयुक्त प्रायोगिक तकनीकों और उपकरणों से परिचित कराना तथा चिरप्रतिष्ठित रासायनिक विधियों द्वारा उनके विश्लेषण के बारे में बताना है।

इस पाठ्यक्रम के दो खंड हैं। खंड 1 का संबंध अकार्बनिक विरचनों और भारात्मक निर्धारणों से है। उसके आरंभ में, इकाई 1 में, उन सुरक्षा नियमों के बारे में बताया गया है जिनका रसायन प्रयोगशाला में पालन करना होता है। साथ ही उसमें प्रयुक्त उपकरणों की किस्मों और पाठ्यक्रम संबंधी विभिन्न प्रयोगशाला प्रचालनों के बारे में भी बताया गया है। इकाई 2 में बताया गया है कि अकार्बनिक यौगिकों का विरचन और शोधन कैसे किया जाता है। इकाई 3 में कुछ अकार्बनिक आयनों के भारात्मक निर्धारण के लिए किए जाने वाले प्रयोगों की चर्चा की गई है।

खंड 2 में अकार्बनिक लवणों के मिश्रणों के गुणात्मक विश्लेषण के बारे में बताया गया है। इकाई 4 में अकार्बनिक मिश्रणों में ऋणायनों की पहचान करने की विधियों की चर्चा की गई है। इकाई 5 में धनायनों के विश्लेषण में निहित सिद्धांतों का उल्लेख किया गया है जबकि इकाई 6 में धनायनों के विश्लेषण की वास्तविक योजना पर विचार किया गया है। अकार्बनिक लवणों के मिश्रणों के विश्लेषण की इस योजना से न केवल मिश्रण में अणुओं की उपस्थिति के बारे में परीक्षण किया जा सकता है, बल्कि वह तत्वों के रसायन और जलयन में साम्यावस्थाओं के सिद्धांतों के बारे में जानकारी प्राप्त करने की एक सर्वाधिक प्रभावकारी विधि भी है।

### उद्देश्य

इस पाठ्यक्रम का अध्ययन करने और निर्धारित प्रयोगों को करने के बाद आप,

- प्रयोगशाला में कार्य करते समय समुचित सुरक्षा उपाय अपनाना सकेंगे,
- तापन (heating), उद्वाष्पन (evaporation), अवक्षेपण (precipitation), पाचन (digestion), निस्यंदन (filtration), शुष्कन (drying), ज्वलन (ignition), शीतलन (cooling), तौलन (weighing) आदि सामान्य प्रयोगशाला प्रचालनों को कर सकेंगे,
- प्रयोगशाला उपकरणों की पहचान कर सकेंगे एवं उनका ठीक प्रकार से इस्तेमाल कर सकेंगे,
- साधारण अकार्बनिक यौगिकों का विरचन (preparation) तथा शोधन (purification) कर सकेंगे,
- कुछ अकार्बनिक आयनों का भारात्मक निर्धारण कर सकेंगे,
- अकार्बनिक लवणों के मिश्रणों का गुणात्मक विश्लेषण कर सकेंगे,
- अकार्बनिक यौगिकों के विरचन और विश्लेषण में निहित सिद्धांतों की चर्चा कर सकेंगे, और
- अकार्बनिक यौगिकों के विरचन और विश्लेषण संबंधी परिकलन कर सकेंगे।

### अध्ययन निर्देश

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम के 2 क्रेडिट हैं और इसके लिए 6 दिन के गहन कार्य की आवश्यकता होती है। आपको इस पाठ्यक्रम की दो प्रयोगशाला नियम पुस्तिकाओं में दिए गए प्रयोग करने होंगे। प्रत्येक प्रयोग का श्रेणीकरण (grading) किया जाएगा तथा आपको मौखिक परीक्षा भी देनी होगी। सत्तर प्रतिशत अंक निर्धारित प्रयोगों के लिए रखे गए हैं। पाठ्यक्रम के अंत में आपको नियत प्रयोग करने होंगे जिनका उसी प्रकार श्रेणीकरण किया जाएगा। तीस प्रतिशत अंक नियत प्रयोगों के लिए आरक्षित हैं।

हम आपको सलाह देंगे कि इस पाठ्यक्रम को आरंभ करने से पहले इन नियम-पुस्तिकाओं को पढ़ लें। उससे आपको इस पाठ्यक्रम से अधिकतम लाभ होगा। प्रयोगशाला कार्य का पूर्ण और अद्यतन रिकार्ड रखना आपके वैज्ञानिक प्रशिक्षण का आवश्यक अंग है। प्रायोगिक आंकड़ों को रिकार्ड करने के लिए प्रयोगशाला नोट बुक बाजार में मिलती है। इस पाठ्यक्रम के लिए 80-100 पृष्ठों की रसायन नोट बुक खरीद लें। प्रयोगशाला नियम पुस्तिकाओं और प्रयोगशाला नोट बुक को प्रतिदिन प्रयोगशाला में लाएं। आपको प्रत्येक प्रयोग के लिए प्रयोग का नमूना, सिद्धांत, प्रेक्षण, परिकलन और परिणाम लिखने हैं। प्रयोग करते समय आप अपने प्रेक्षणों को नियम पुस्तिकाओं में दिए गए स्थान पर लिख सकते हैं। प्रयोग पूरा हो जाने पर आप उसे अपनी नोट बुक में दर्ज कर लें। प्रयोगशाला नोट बुक को संशोधन और श्रेणीकरण के लिए अपने परामर्शदाता के पास जमा कर दें। प्रयोगों को करने और उन्हें ठीक प्रकार से रिकार्ड करने के लिए अंक भी निर्दिष्ट किए गए हैं।

## खंड 1 अकार्बनिक विरचन और गुरुत्वमिति

इस खंड में सामान्य अकार्बनिक यौगिकों के विरचन और कुछ अकार्बनिक आयनों के मात्रात्मक निर्धारण की चर्चा की जाएगी। इकाई 1 में उन सुरक्षा नियमों का उल्लेख किया जाएगा जिनका रसायन प्रयोगशाला में पालन करना आवश्यक है। प्रयोगशाला में किए जाने वाले प्रयोगों का रिकार्ड रखने के महत्व पर भी प्रकाश डाला जाएगा। यह भी बताया जाएगा कि इस पाठ्यक्रम से संबद्ध प्रयोगशाला प्रचालनों जैसे – तापन, उद्वाष्पन, अवक्षेपण, पाचन, निस्स्यंदन, ज्वलन, शीतलन, तोलन आदि को कैसे किया जाता है।

इकाई 2 में तीन सरल अकार्बनिक यौगिकों – पोटैश फिटकरी, पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरेट(III) और टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट के विरचन की चर्चा की जाएगी। यह भी बताया जाएगा कि इन यौगिकों का शोधन कैसे किया जाता है और उनकी प्रतिशत लब्धि कैसे परिकलित की जाती है।

इकाई 3 का संबंध भारात्मक विश्लेषण से है। इसमें जल-विलेय यौगिकों में ऐलुमिनियम, ताम्र, लोह और सल्फेट आयनों के निर्धारण की चर्चा की जाएगी।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद और निर्धारित प्रयोगों को करने के बाद आप,

- प्रयोगशाला उपकरणों की पहचान और उन्हें इस्तेमाल कर सकेंगे,
- तापन, उद्वाष्पन, अवक्षेपण, पाचन, निस्स्यंदन, शुष्कन, ज्वलन, शीतलन, तोलन आदि सामान्य प्रयोगशाला प्रचालनों को कर सकेंगे,
- पोटैश फिटकरी, टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट और पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरेट(III) का विरचन कर सकेंगे।
- प्रतिशत लब्धि (percent yield) परिकलित कर सकेंगे, और
- ऐलुमिनियम, ताम्र, लोह और सल्फेट आयनों का भारात्मक निर्धारण कर सकेंगे।



# इकाई 1 उपकरण और प्रायोगिक तकनीक

## इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना
  - उद्देश्य
- 1.2 प्रयोगशाला सुरक्षा
- 1.3 प्रयोगशाला नोट बुक
- 1.4 प्रयोगशाला उपकरण और प्रचालन
  - तापन
  - उद्वाष्पन
  - अवक्षेपण
  - पाचन
  - निस्यंदन
  - अवशेषों का शुष्कन और ज्वलन
  - शीतलन
  - तोलन
- 1.5 सामान्य प्रयोगशाला अभिकर्मक
- 1.6 सारांश

## 1.1 प्रस्तावना

इस इकाई में कुछ सामान्य प्रायोगिक तकनीकों की चर्चा की जाएगी जिनका उपयोग इस रसायन प्रयोगशाला के अंतर्गत प्रयोगों को करने में किया जाएगा। साथ ही इसमें सामान्य प्रयोगशाला उपकरणों के अतिरिक्त, जिनसे आप पहले से परिचित हैं, विभिन्न प्रयोगों के लिए आवश्यक उपकरणों का भी उल्लेख किया जाएगा। प्रयोगशाला सुरक्षा तथा प्रयोगशाला नोट बुक तैयार करना भी प्रयोगशाला पाठ्यक्रम के अत्यंत महत्वपूर्ण पहलू होते हैं। इसलिए सबसे पहले उन सुरक्षा उपायों का उल्लेख किया जाएगा जिन्हें प्रयोगशाला में अपनाना आवश्यक है और साथ ही प्रयोगशाला नोट बुक को तैयार करने के तरीकों के बारे में भी बताया जाएगा।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- रसायन प्रयोगशाला में काम करते समय उचित सुरक्षा उपाय अपना सकेंगे,
- प्रयोगशाला नोट बुक में प्रयोगों को रिकार्ड कर सकेंगे,
- प्रयोगशाला उपकरणों की पहचान कर सकेंगे और उन्हें ठीक प्रकार से इस्तेमाल कर सकेंगे, और
- तापन, उद्वाष्पन, अवक्षेपण, पाचन, निस्यंदन, शुष्कन, ज्वलन, शीतलन, तोलन आदि सामान्य प्रयोगशाला प्रचालनों को कर सकेंगे।

## 1.2 प्रयोगशाला सुरक्षा

रसायन प्रयोगशालाओं में खतरे की संभावना रहती है क्योंकि उनमें ज्वलनशील द्रव, विषैले रासायनिक द्रव्य और भंगुर क्रांच-पात्रों का उपयोग किया जाता है। यदि उच्च दाब के गैस सिलिंडरों का उपयोग किया जाय तब भी खतरे की संभावना रहती है। प्रयोगशाला-सुरक्षा केवल आपके लिए ही नहीं बल्कि वहां काम कर रहे अन्य छात्रों और कर्मचारियों के लिए भी आवश्यक है। अतः रसायन प्रयोगशाला में काम करते समय सदैव समुचित सावधानियां लेनी चाहिए तथा सुरक्षित प्रायोगिक क्रियाओं का अनुसरण करना चाहिए।

कुछ प्रमुख सुरक्षा-सावधानियां नीचे दी गई हैं। यदि किसी प्रयोग में विशेष सावधानी अथवा सुरक्षा उपायों की आवश्यकता है तो उनका उल्लेख उसी प्रयोग में किया गया है। आप उनके बारे में सावधानी के साथ पढ़ें और ठीक-ठीक अनुकरण करें।

- प्रयोगशाला में काम करते प्रयोगशाला कोट अथवा ऐप्रन अवश्य पहनें।
- प्रयोगशाला के नक्शे से भलीभांति परिचित रहें विशेष रूप से यह मालूम होना चाहिए कि अग्निशामक, कंबल और प्रथम उपचार पेटी कहां-कहां रखे हुए हैं।
- प्रयोगशाला से बाहर निकलने के निकटतम रास्ते का ज्ञान होना चाहिए।
- प्रयोगशाला में कभी भी अकेले काम न करें।
- प्रयोगशाला में सदैव सुरक्षा-चश्मा (safety glasses) अथवा धूप-चश्मा पहनें। भले ही आप कौंच-पात्र न धो रहे हों और कोई अन्य कार्य न कर रहे हों तो भी आसपास काम कर रहे दूसरे विद्यार्थियों के कारण हुई दुर्घटना का असर आप पर हो सकता है। जहां एक ओर अनेक रासायनिक अभिक्रियाएं उल्लस्यनीय होती हैं, वहां आँखों को हुई क्षति उल्लस्यनीय नहीं है और कभी ठीक नहीं हो सकती है। यदि आप चश्मा पहनते हों तो ध्यान रखें कि उनके लेंस शीर्षरोधी (shatter proof) हों।
- इस्तेमाल करने से पहले कौंच-पात्रों की भली भांति जांच कर लें। उनमें कोई दरार अथवा अपूर्णता नहीं होनी चाहिए।
- लगभग सभी कार्बनिक द्रव ज्वलनशील होते हैं। इसलिए उन्हें सीधे ज्वाला के ऊपर गरम नहीं करना चाहिए। उसके लिए जल-अवगाह (water bath) अथवा तेल-अवगाह (oil bath) अथवा विद्युत हॉट प्लेट का उपयोग करना चाहिए।
- परख नली को बर्नर के ऊपर गरम करते समय उसका मुंह अपनी ओर अथवा दूसरों की ओर नहीं करना चाहिए।
- जिन रासायनिक द्रव्यों के साथ आप काम करेंगे उनमें अधिकांश कुछ न कुछ विषैले होते हैं। यहां तक कि पारा, बेजीन और कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि सामान्य पदार्थ भी विषैले होने के कारण खतरनाक होते हैं। इसलिए सभी रासायनिक द्रव्यों को इस्तेमाल करते समय सावधानी रखनी चाहिए। जहां तक संभव हो त्वचा को उनके सीधे संपर्क में आने से बचाना चाहिए। विशेष रूप से विषैले यौगिकों का उपयोग करते समय रबर अथवा प्लास्टिक के दस्ताने पहने जा सकते हैं। स्वाद मालूम करने के लिए किसी भी पदार्थ को न चखें जब तक कि ऐसा करने के लिए न कहा गया हो। किसी भी यौगिक के वाष्प को सांस में अंदर न लें। सारणी 1.1 में कुछ खतरनाक रासायनिक द्रव्यों के नाम और उनके हानिकारक प्रभावों की सूची दी गई है।

सारणी 1.1 : खतरनाक रासायनिक द्रव्यों और उनके प्रभावों की सूची

खतरनाक रासायनिक द्रव्य	प्रभाव
Ag, As, Ba, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti, V, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> के लवण	इनमें अधिकांश केवल निगलने पर बहुत खतरनाक होते हैं। AgNO <sub>3</sub> के कारण दाहक जलन उत्पन्न होती है।
H <sub>2</sub> S	HCN के समान विषैली गैस। उद्भासन (exposure) से प्राणेंद्रिय कमजोर हो जाते हैं।
SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF	सभी खतरनाक और अरुचिकर होते हैं। सान्द्र अवस्था में सभी त्वचा का तीव्र क्षय कर देते हैं। HF विशेष रूप से खतरनाक है।
HClO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> और उनके लवण	अत्यंत ऑक्सीकारक।
क्लोरीनित ऐल्केन, जैसे CHCl <sub>3</sub> , CCl <sub>4</sub>	इनमें अधिकांश स्वापक (narcotic) हैं और मानसिक भ्रांति उत्पन्न करते हैं।
बेन्जीन	विषालु वाष्प जिसे चक्कर आने लगता है।
बेन्जीनिल क्लोराइड	उत्तेजक (irritant)
ईथर, ऐथेनॉल	अत्यधिक ज्वलनशील
नाइट्रोबेन्जीन	आविषालु वाष्प
फीनॉल	त्वचा को जला देता है।

- खतरनाक पदार्थों को इस्तेमाल करते समय और उन अभिक्रियाओं को करते समय जिनमें अनिष्टकारी गैसें उत्पन्न होती हैं, धूम-छत्र (fume hood) का उपयोग करना चाहिए।
- अपने परामर्शदाता से रासायनिक द्रव्यों और काँच-पात्रों के सुरक्षित निपटान के लिए सलाह लें। विलायकों और अन्य रासायनिक द्रव्यों को सिंक में न डालें। उन्हें नष्ट करने के लिए विशेष पात्रों में रखें।
- प्रयुक्त निस्यंदन पत्र और टूटे काँच पात्रों को सिंक में न फेंकें, उन्हें कूड़े की टोकरी में डालें।
- प्रयोग करने के बाद जाने से पहले अपने हाथ साबुन से धोएं।
- प्रयोगशाला से जाने से पहले, यह सुनिश्चित कर लें कि गैस और पानी की टोटियां बंद हैं।

अपितु भले ही आप सावधानी रखें और सुरक्षा के नियमों का पालन करें फिर भी दुर्घटना तो हो ही सकती है। इसके लिए आपको पूर्णतया सुसज्जित रहना चाहिए और मालूम रहना चाहिए कि ऐसे मौकों पर क्या करना आवश्यक है। प्रत्येक प्रयोगशाला में प्रथम उपचार पेटी होनी चाहिए जिसमें डेटॉल, बरनॉल, बैन्ड-एड, पट्टियां, रुई आदि आवश्यक वस्तुएं रखी हों। सामान्यतया दुर्घटनाओं में कटना, जलना, आग लग जाना, विषाक्तन और कभी-कभी विस्फोट होना प्रमुख हैं।

आइए, एक-एक करके देखें कि ऐसी दुर्घटना हो जाने पर प्रथम उपचार के रूप में क्या करना चाहिए।

- कटना** : रसायन प्रयोगशाला में सबसे अधिक दुर्घटनाएं टूटे काँच पात्रों से कटने की होती हैं। यदि कोई हिस्सा कट जाए तो घाव को तुरंत ठंडे पानी से धो लें। यदि खून अधिक निकल रहा हो, तो उसे रोकने के लिए सीधे घाव पर दाब डालें। उसके बाद पात्र पर प्रतिरोधी (antiseptic) क्रीम लगाकर पट्टी कर लें।
- जलना** : गरम उपकरण (equipment) द्वारा जल जाने पर उसी प्रकार का उपचार करें जैसा कटने पर किया था, अर्थात् जले अंग को ठंडे पानी से धोकर उस पर बरनॉल लगाएं। रासायनिक द्रव्यों से बहुधा अंग जल जाते हैं। सारणी 1.2 में खतरनाक रासायनिक अभिकर्मकों के लिए उपचार की सूची दी गयी है।
- आग लगना** : यदि किसी बीकर में ज्वलनशील द्रव के वाष्प के कारण आग लग जाय तो उसे वाचस्ताउ से ढककर बुझा दें। यदि कपड़े आग पकड़ लें, तो फर्श पर लेटकर शरीर के चारों ओर कंबल लपेट लें।
- विषाक्तन** : यदि कोई गलती से विषैले रासायनिक द्रव्य को निगल जाय और होश में हो, तो उसे पर्याप्त पानी पिलाना चाहिए। यदि कोई संक्षारक (corrosive) विष पी जाय तो उसे यथाशीघ्र कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड विलयन (चूने का पानी) पिला देना चाहिए। केवल असंक्षारक (non-corrosive) विषों के मामले में प्रतिविष (antidote) देना चाहिए।
- विस्फोटन** : कभी-कभी प्रयोग के दौरान दोषपूर्ण तकनीक से विस्फोट हो सकता है। उच्च ऑक्सीकारक अथवा विस्फोटक रासायनिक द्रव्यों के साथ केवल संख्त निगरानी में काम करना चाहिए।

सारणी 1.2 : कुछ रासायनिक अभिकर्मकों के लिए उपचार

रासायनिक द्रव्य	उपचार
$\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl आदि अम्ल	$\text{NaHCO}_3$ अथवा 2M अमोनियम कार्बोनेट (कपड़े पर कोई अवशेष नहीं बनता है) से धो लें। उसके बाद वैसलीन अथवा कोई शामक (soothing) क्रीम लगाएं।
NaOH, KOH आदि कोई क्षर	1M ऐसीटिक अम्ल से धोकर वैसलीन अथवा शामक क्रीम लगाएं।
ब्रोमीन	2M अमोनिया से धोने के बाद, प्रभावित अंग को $\text{NaHSO}_3$ में डुबाए रखें ताकि ब्रोमीन धुल जाए। उसके बाद वैसलीन लगाएं।
फीनॉल	ऐथेनॉल से धोएं और उसके बाद अस्पताल में इलाज कराएं।
सोडियम	रुई से ऐथेनॉल लगाएं।

### 1.3 प्रयोगशाला नोट बुक

प्रयोगशाला में किए गए कार्य का सही रिकार्ड रखने की आदत का होना वैज्ञानिक का महत्वपूर्ण गुण है। रिकार्ड से प्रयोग की संपूर्ण योजना और विभिन्न चरणों में किए गए प्रेक्षणों का पता लगना चाहिए। रसायनज्ञ को चाहिए कि वह अभिकारकों को परस्पर मिलाने अथवा विलयन में अभिकर्मक को मिलाने से होने वाले किसी भी रंग-परिवर्तन, अवक्षेपण, गैस-उत्सर्जन, ऊष्माक्षेपण आदि क्रियाओं को ध्यान से देखे और उन्हें रिकार्ड कर ले। ये प्रेक्षण भले ही नगण्य लगें किन्तु परिणाम की ठीक-ठीक व्याख्या करने में सहायक होते हैं।

प्रयोगशाला नोट बुक को तैयार करते समय निम्नलिखित प्रमुख बातों को ध्यान में रखना चाहिए।

- जिस समय प्रेक्षण अथवा आंकड़े प्राप्त होते हैं, उसी समय नोट बुक में रिकार्ड कर लेना चाहिए। अभिकारकों का भार, गलनांक, क्वथनांक आदि नोट करने के लिए कागज के रद्दी टुकड़ों का उपयोग न करें। वे खो सकते हैं अथवा एक दूसरे के साथ मिल सकते हैं।
- रिकार्ड पूर्ण और व्यवस्थित होना चाहिए ताकि उसे पढ़कर कोई भी समझ सके कि क्या किया गया है और आवश्यक हो, तो उसे दुबारा कर सके। पूरी प्रक्रिया को लिखना आवश्यक नहीं है क्योंकि उसका वर्णन तो प्रयोगशाला पुस्तिका में पहले से किया गया है। किन्तु परिणामों का सार प्रस्तुत कर प्रत्येक प्रयोग के लिए निष्कर्ष निकालने चाहिए। यदि प्राप्त परिणाम अनुमान से भिन्न हों तो उसका कारण प्रस्तुत करना चाहिए। प्रयोगशाला नोट बुक के सही रखरखाव के लिए कुछ अंक निर्धारित किए गए हैं।
- प्रयोगशाला नोट बुक सभी प्रक्रियाओं का पूर्ण अभिलेख होता है। तिथि, समय और अन्य सूचनाओं की प्रविष्टि नियमित रूप से करते रहना चाहिए।
- प्रयोगशाला रिकार्ड के लिए जितनी नोट बुक का उपयोग करना चाहिए। बाजार में विशेष प्रकार की प्रयोगशाला नोट बुक उपलब्ध हैं जिनके पृष्ठ एक ओर रूलदार और दूसरी ओर खाली होते हैं।
- सभी प्रविष्टियाँ स्याही में होनी चाहिए। यदि कोई गलत प्रविष्टि लिखी गई हो, तो उसे काटकर सही प्रविष्टि लिखी होनी चाहिए।
- नोट बुक के पहले कुछ पृष्ठों को विषय-सूची बनाने के लिए छोड़ देना चाहिए।

### 1.4 प्रयोगशाला उपकरण (Apparatus) और प्रचालन (operations)

क्लैडित (wet) रासायनिक विश्लेषण और विरचनात्मक रसायन के लिए जिन उपकरणों और प्रयोगशाला प्रचालनों की आवश्यकता होती है, उनसे आपका भलीभाँति परिचित होना आवश्यक है। यह माना जा सकता है कि आप परख-नली, क्वथन-नली, बीकर, शंक्वाकार फ्लास्क, वाच ग्लास, फनल, कांच-छड़, कांच-नली, चाइन डिश, पिपेट, ब्यूरेट, बर्नर, परख नली स्टैंड, फनल स्टैंड, ब्यूरेट स्टैंड आदि सामान्य प्रयोगशाला उपकरणों से परिचित हैं। इस भाग में उपयुक्त स्थानों पर आपको कुछ अन्य कांच-पात्रों और उपकरणों से परिचित कराया जाएगा जिनका इस पाठ्यक्रम के विभिन्न प्रयोगों में उपयोग किया गया है।

इस पाठ्यक्रम में आप तापन, उद्वाष्पन, अवक्षेपण, पाचन, निस्संयदन, शुष्कन, ज्वलन, शीतलन, तोलन आदि कुछ महत्वपूर्ण प्रयोगशाला प्रचालनों को करेंगे। आइए, इन प्रचालनों और उनके लिए प्रयुक्त उपकरणों का विस्तारपूर्वक अध्ययन करें।

#### 1.4.1 तापन (Heating)

तापन एक सामान्य प्रचालन है जिसका रसायन प्रयोगशाला में अक्सर उपयोग होता है। तापन, अनेक कारणों से किया जाता है। तापन से अधिकांश पदार्थों की विलेयता बढ़ जाती है। तापन से रासायनिक अभिक्रियाओं की दर में भी वृद्धि हो जाती है। पदार्थों को सुखाने के लिए गरम करना होता है। भारात्मक विश्लेषण में कभी-कभी अवक्षेप को उच्च ताप तक गरम किया जाता है ताकि स्थिर संघटन का यौगिक प्राप्त हो जाय।

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में निम्नलिखित तापन युक्तियों का उपयोग किया जाएगा :

- 1) बुन्सन बर्नर

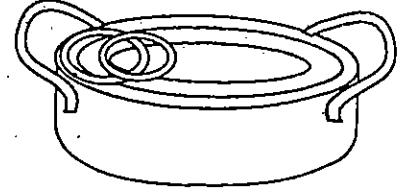
ii) जल-अवगाह (Water bath)

iii) विद्युत्-अवन (electric oven)

iv) मफल भट्टी (muffle furnace)

अकार्बनिक रसायन प्रयोगशाला में गरम करने के लिए बुन्सन बर्नर का सबसे अधिक उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग 600°C तक के कम-उच्च ताप को प्राप्त करने के लिए किया जाता है। अधिकतम ताप प्राप्त करने के लिए रेगुलेटर को इस प्रकार व्यवस्थित किया जाता है कि ज्योतिहीन ज्वाला को उत्पन्न करने के लिए आवश्यक हवा से अधिक हवा प्रविष्ट हो।

विलयनों को 100°C तक गरम करने के लिए जल-अवगाह का उपयोग किया जाता है। जल-अवगाह का उपयोग द्रवों का आयतन कम करने के लिए, उनके मंद उद्वाष्पन और अवक्षेपों के पाचन के लिए भी किया जाता है। जल-अवगाह का सरलतम रूप एक बीकर है जिसमें पानी उबल रहा हो। जिस पात्र को गरम करना हो उसे बीकर के ऊपर रखा जाता है। चित्र 1.1 में दिखाया गया ताप्र जल-अवगाह बाजार में मिलता है। इसमें तांबे के घाले में अनेक ताप्र-बलय फिट रहते हैं, ताकि मुंह के आमाप को समंजित किया जा सके। इससे विभिन्न आमाप के पात्रों को गरम किया जा सकता है। अवगाह में अंशतः पानी भरकर बर्नर से अथवा विद्युत् द्वारा गरम किया जाता है।



चित्र 1.1 : तांबे का जल अवगाह

विद्युत्-अवन (electric oven) अथवा शुष्कन-अवन अत्यंत सुविधाजनक तापन युक्ति है। उनका ताप-परास सामान्य ताप से 300°C तक होता है। ताप को ऊष्मास्थैतिक (thermostatically) विधि द्वारा 1-2°C के अंदर नियंत्रित किया जा सकता है। उनका उपयोग मुख्यतः टोसों अथवा अवक्षेपों को सुखाने अथवा अपेक्षाकृत कम नियंत्रित ताप पर कांच पात्रों को सुखाने के लिए किया जाता है।

विद्युत् तापित मफल-भट्टियों (muffle furnace) का उपयोग नमूनों का उच्च ताप पर ज्वलन करने के लिए किया जाता है ताकि अकार्बनिक विश्लेषण से पहले कार्बनिक पदार्थ जल जाय अथवा भारात्मक विश्लेषण में अवक्षेपों को तोलने योग्य रूप में परिवर्तित किया जा सके। मफल भट्टियों से 1200°C तक का ताप प्राप्त किया जा सकता है।

### 1.4.2 उद्वाष्पन (Evaporation)

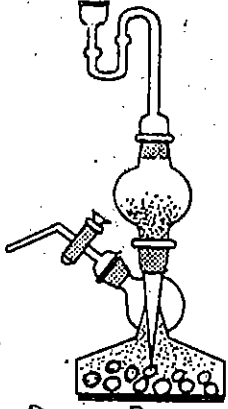
प्रयोग के दौरान विलयन का आयतन कम करने के लिए उद्वाष्पन की आवश्यकता हो सकती है। कभी-कभी उद्वाष्पन द्वारा विलयन को सुखाना पड़ सकता है। इन दोनों कार्यों को पोर्सिलेन उद्वाष्पन डिश में आसानी से किया जा सकता है। तीव्र उद्वाष्पन के लिए विलयन को डिश में लेकर सीधे तार की जाली के ऊपर गरम किया जाता है। यदि विलयन का धीरे-धीरे उद्वाष्पन करना हो, तो तार की जाली के स्थान पर जल-अवगाह का उपयोग किया जाता है। यदि उद्वाष्पन के दौरान संक्षारक धूम उत्पन्न हों, तो यह प्रक्रम धूम-छत्र (fume hood) में करना चाहिए। यदि उद्वाष्पन द्वारा सुखाना हो तो उच्छलन (bumping) से बचने के लिए डिश को बर्नर के ऊपर से उस समय हटा लें जब उसमें अब भी कुछ द्रव बचा हो क्योंकि डिश की ऊष्माधारिता (heat capacity) शेष द्रव सुखाने के लिए पर्याप्त होती है तथा और गरम करने की आवश्यकता नहीं होती।

यदि विलयन का आयतन कम करना हो, तो एक बीकर में विलयन लेकर उसे तार की जाली के ऊपर सीधे गरम करें अथवा एक क्वथन नली में विलयन लेकर उसे होल्डर पर लगाएं और बर्नर के ऊपर सीधे गरम करें। क्वथन नली में गरम करते समय इस बात का ध्यान रहे कि द्रव का उच्छलन न हो।

### 1.4.3 अत्रक्षेपण (Precipitation)

अवक्षेपण एक सबसे अधिक महत्वपूर्ण प्रचालन है जिसे रासायनिक विश्लेषण में बहुधा करना पड़ता है। अवक्षेपण एक ऐसा प्रक्रम है जिसमें विलयन में विद्यमान आयनों को अविलेय यौगिक में परिवर्तित किया जाता है जिसे अवक्षेप (precipitate) कहते हैं। इसके लिए अन्य यौगिक मिलाने की आवश्यकता होती है जिसे अवक्षेपक (precipitant) अथवा अवक्षेपण-कर्मक (precipitating reagent) कहते हैं। अवक्षेपण गुणात्मक विश्लेषण के लिए परख-नलियों और मात्रात्मक विश्लेषण के लिए बीकरों में किया जाता है

अवक्षेपक के विलयन को ड्रॉपर, पिपेट अथवा न्यूरेट की मदद से धीरे-धीरे मिलाया जाता है और तीव्र विलोडन (stirring) करते रहते हैं। अवक्षेपक-विलयन को अवक्षेपणकारी पात्र के पार्श्व से मिलाया जाता है। बहुत अधिक मात्रा में मिलाने से कभी-कभी प्राप्त अवक्षेप घुल जाता है अथवा अवक्षेप का संदूषण (contamination) हो जाता है। अवक्षेप के नीचे बैठ जाने पर अवक्षेपक की कुछ अतिरिक्त बूंदें मिलानी चाहिए ताकि पूर्ण अवक्षेपण सुनिश्चित हो जाय।



चित्र 1.2 : क्विप उपकरण

गुणात्मक विश्लेषण में समूह II और IV के धनायन अपने सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। इसके लिए उनके विलयन में हाइड्रोजन सल्फाइड गैस प्रवाहित की जाती है। परख-नली, बीकर अथवा शंक्वाकार प्लास्क में रखे विलयन में क्विप-उपकरण (चित्र 1.2) से प्राप्त गैस की धारा प्रवाहित की जाती है। क्योंकि गैस धीरे-धीरे अवशोषित होती है, इसलिए अधिकांश वायुमंडल में मिलकर नष्ट हो जाती है। आपको ज्ञात होना चाहिए कि यह गैस अत्यंत विषैली होती है। इसलिए उसका उपयोग केवल धूम-छत्र में ही करना चाहिए और अनावश्यक उद्भासन से बचना चाहिए।

#### 1.4.4 पाचन (Digestion)

भारतात्मक विश्लेषण में पूर्ण अवक्षेपण सुनिश्चित करने तथा सभी कणों को निस्संदनीय आमाप का बनाने के लिए छानने से पहले अवक्षेप का पाचन किया जाता है। पाचन से अवशोषित अपद्रव्यों की मात्रा कम करने में भी सहायता मिलती है। कुछ मामलों में पाचन करने के लिए बीकर को एक ओर स्थिर अवस्था में रख दिया जाता है तथा सामान्य ताप पर 12-24 घंटे के लिए अवक्षेप को मातृ द्राव (mother liquor) में छोड़ दिया जाता है। अन्य मामलों में जहाँ उच्च ताप की अनुमति है, पाचन के लिए विलायक के क्वथनांक के निकट 15-20 मिनट तक गरम किया जाता है। बीकर को वाच स्लास से इस प्रकार ढक दिया जाता है कि उसका उत्तल पृष्ठ (convex surface) नीचे की ओर रहे।

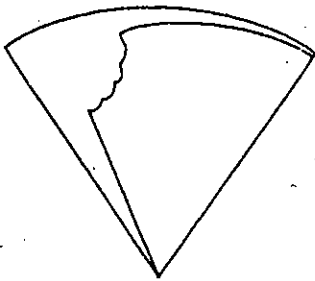
#### 1.4.5 निस्संदन (Filtration)

द्रव (मातृ द्राव) से ठोस (क्रिस्टल अथवा अवक्षेप) के पृथक्करण को निस्संदन कहते हैं। निस्संदन अत्यंत महत्वपूर्ण क्रम है और रसायन प्रयोगशाला में बहुधा प्रयुक्त होता है। निस्संदन वायुमंडलीय दाब पर (साधारण निस्संदन) अथवा समानीत दाब (reduced pressure) पर (चूषण निस्संदन) किया जा सकता है। अवक्षेप को छानने के लिए प्रयुक्त निस्संदक अनेक प्रकार के होते हैं। यहाँ तीन प्रकार के निस्संदकों की चर्चा की जाएगी :

- निस्संदन पत्र (Filter paper)
- सिन्डरित काँच क्रुसिबल (Sintered glass crucible)
- पोर्सिलेन फनल (Porcelain funnel)

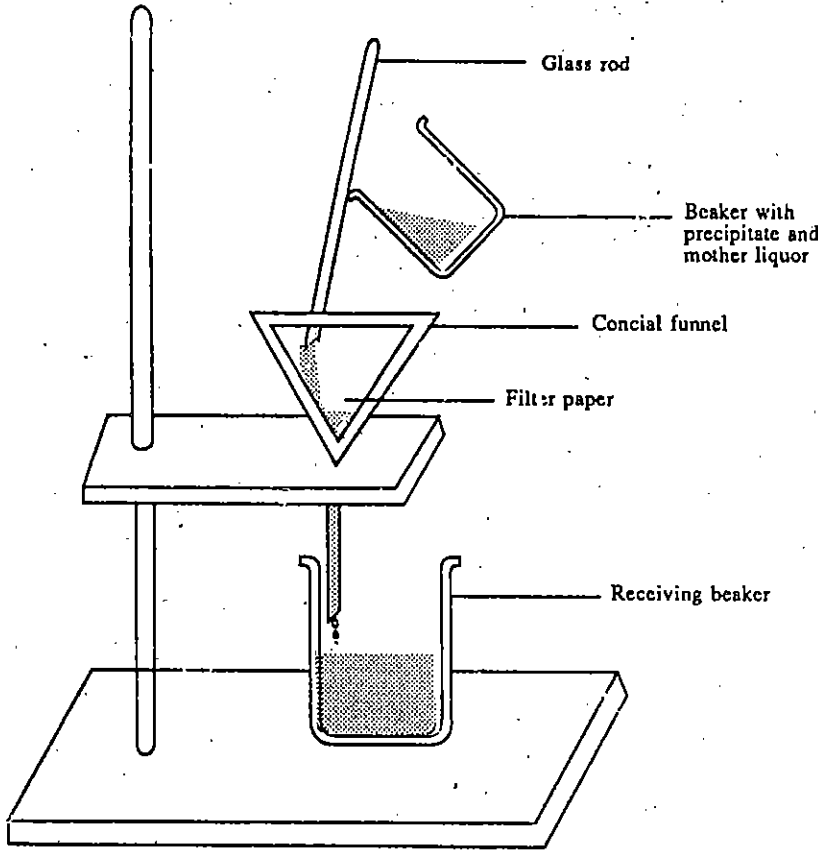
प्रायः निस्संदन-पत्र का उपयोग गुणात्मक विश्लेषण में अवक्षेपों को छानने के लिए किया जाता है। कुछ भारतात्मक आकलनों में अवक्षेप का उच्च ताप पर ज्वलन किया जाता है जिससे वह ज्ञात संघटन के सुनिश्चित यौगिक में परिवर्तित हो जाया उदाहरण के लिए  $Fe^{3+}$  जलयोजित आयरन ऑक्साइड ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ) के रूप में अवक्षेपित होता है और तोलने से पहले उसे ज्वलित कर  $Fe_2O_3$  प्राप्त किया जाता है। यदि अवक्षेप का ज्वलन करना हो तो उसे भस्महीन (ashless) निस्संदन पत्र में एकत्रित करना चाहिए क्योंकि जलने के बाद उसका बहुत कम अवशेष बचता है। निस्संदन-पत्र का उपयोग तब ठीक रहता है जब ज्वलन पर उसके कार्बन द्वारा अवक्षेप अपचित न हो।

मात्रात्मक विश्लेषण के लिए अलग-अलग आमाप के रन्ध्रों वाले निस्संदन पत्र बनाए जाते हैं। प्रयुक्त निस्संदन पत्र की सरंध्रता (porosity) ऐसी होनी चाहिए कि अवक्षेप का छोटे से छोटा कण भी उसमें रुक जाय और साथ ही निस्संदन तीव्र गति से हो। साधारणतया तीन श्रेणियों के निस्संदन पत्र बनाए जाते हैं। पहला, अति सूक्ष्म अवक्षेपों के लिए, जैसे  $BaSO_4$ , दूसरा औसत अवक्षेपों के लिए, जैसे  $AgCl$ , जिसमें मध्यम आमाप के कण होते हैं और तीसरा जिलेटिनी अवक्षेपों के लिए, जैसे  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ।



चित्र 1.3 : ठीक प्रकार मोड़ा गया निस्संदन पत्र

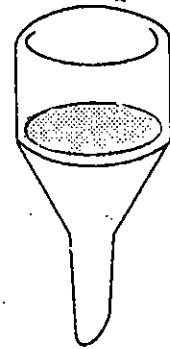
निस्संदन पत्र को ठीक मोड़कर और फनल में सही फिट करके निस्संदन की दर बढ़ाई जा सकती है। ठीक प्रकार से मोड़ा गया निस्संदन पत्र चित्र 1.3 में दिखाया गया है। निस्संदन पत्र के वृत्त को ठीक आधे में मोड़ दिया जाता है। उसे पुनः चौथाई हिस्सों में इस प्रकार मोड़ा जाता है कि दो-चौथाई हिस्सों के शीर्ष एक-दूसरे को ठीक-ठीक न ढके बल्कि उनके किनारों में 3mm का अंतर रहे। उसके बाद निस्संदन पत्र के बाहर के किनारे को फाड़ दिया जाता है और फिर कांच के फनल में इस प्रकार रखा जाता है कि उसकी तीन तरतें एक ओर तथा एक तरतें दूसरी ओर हो। निस्संदन-पत्र को फनल में ठीक प्रकार लगाने के लिए उसे गीला करके ऊपरी भाग को अंगुलियों से धीरे से दबाया जाता है। निस्संदन पत्र का ऊपरी किनारा फनल के किनारे से 1cm नीचे होना चाहिए। ध्यान रहे कि निस्संदन पत्र में कभी भी दो-तिहाई से अधिक द्रव न भरा रहे। निस्संदन पत्र को फनल में फिट करने के बाद निलंबित अवक्षेप युक्त द्रव को एक कांच की छड़ की मदद से फनल में डाला जाता है जैसा कि चित्र 1.4 में दिखाया गया है।



चित्र 1.4 : अवक्षेप के निस्पंदन की प्रक्रिया



चित्र 1.5 : सिन्दरित काँच क्रुसिबल



चित्र 1.6 : बुकनर फनल

इस बात की सावधानी रखनी चाहिए कि स्थानांतरित करते समय अवक्षेप की हानि न हो बीकर अथवा छड़ पर लगे कणों को पृथक करने के लिए नम रबर पुलिसमैन द्वारा मार्जिन (scrubbing) किया जाता है। बीकर और पुलिसमैन से पृथक हुए अवक्षेप को धोकर फनल में डाल लें।

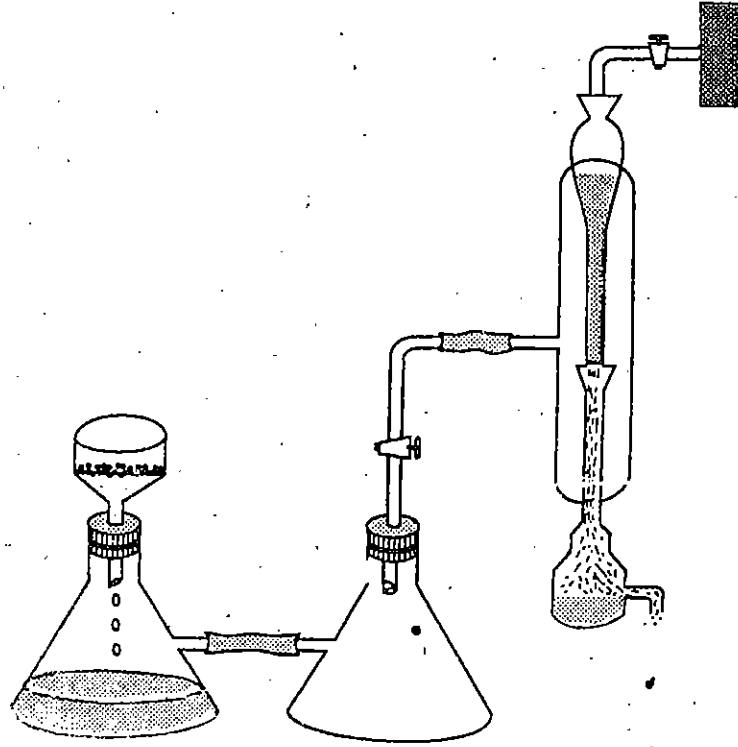
अवक्षेप को निस्पंदन-पत्र में स्थानांतरित करने के बाद उसे पांच-छः बार धावन-द्रव (wash liquid) की अलग मात्राओं से धोया जाता है। अवक्षेप को धोकर फनल में डालने के लिए निस्पंदन पत्र के सबसे ऊपरी किनारे के चारों ओर द्रव डालें। धावन-द्रव के आगामी भाग को डालने से पहले, पहले भाग को निकल जाने दें।

साधारण निस्पंदन प्रायः मंद प्रचालन है। चूषण निस्पंदन (suction filtration) से उसकी गति बढ़ाई जा सकती है। यदि अवक्षेप को ज्वलित करने की आवश्यकता न हो तो उसे चूषण निस्पंदन द्वारा सिन्दरित काँच क्रुसिबल में आसानी से एकत्रित किया जा सकता है (चित्र 1.5)। इस क्रुसिबल में एक सरन्ध्र डिस्क होती है जिसमें से द्रव निकल सकता है किन्तु ठोस कण रुक जाते हैं। जल-पंप (water pump) द्वारा चूषण किया जाता है। जल-पंप हवा का चूषण करता है जिससे निस्पंदन फ्लास्क के अंदर दाब कम हो जाता है और फलस्वरूप निस्पंदन की दर बढ़ जाती है।

यदि अवक्षेप अथवा अन्य ठोस पदार्थ की बहुत बड़ी मात्रा का निस्पंदन करना हो, तो बुकनर फनल का उपयोग किया जाता है जिसे चित्र 1.6 में दिखाया गया है। बुकनर फनल एक पोर्सिलेन फनल होता है जिसमें एक छिद्रित प्लेट रहती है। ठीक आमाप का गोल कटा निस्पंदन-पत्र छिद्रित प्लेट को ढकता है। बुकनर फनल को निस्पंदन फ्लास्क में कार्क की मदद से फिट किया जाता है। जिस विलयन को छानना हो उसे फनल में डालने से पहले निस्पंदन-पत्र को पानी से गीला करने के बाद चूषण आरंभ कर दिया जाता है। पोर्सिलेन बुकनर फनल, निस्पंदन फ्लास्क और जल-पंप युक्त चूषण निस्पंदन यूनिट को चित्र 1.7 में दिखाया गया है।

#### 1.4.6 अवक्षेपों का शुष्कन (Drying) और ज्वलन (Ignition)

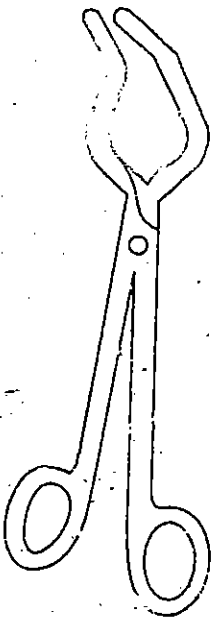
भारतात्मक विश्लेषण में अवक्षेप को छानने और धोने के बाद तोलने से पहले उसका संघटन स्थिर करना आवश्यक होता है। इसके लिए अवक्षेप का शुष्कन अथवा ज्वलन किया जाता है। अवक्षेप का शुष्कन किया जाय अथवा ज्वलन यह अवक्षेप के स्वभाव और प्रयुक्त निस्पंदन-माध्यम पर निर्भर करता है।  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{AgCl}$ , निकेल डाइमैथिल-स्लाइऑक्सीमेट को  $250^\circ\text{C}$  तक गरम करने पर सुखाकर स्थिर शर प्राप्त कर लेते हैं। इस प्रकार के अवक्षेपों को सिन्दरित काँच क्रुसिबल में आसानी से छानकर विद्युत् शुष्कन अवन में सुखा सकते हैं। यहां पर यह बताना भी उपयुक्त होगा कि उपर्युक्त प्रकार के अवक्षेपों



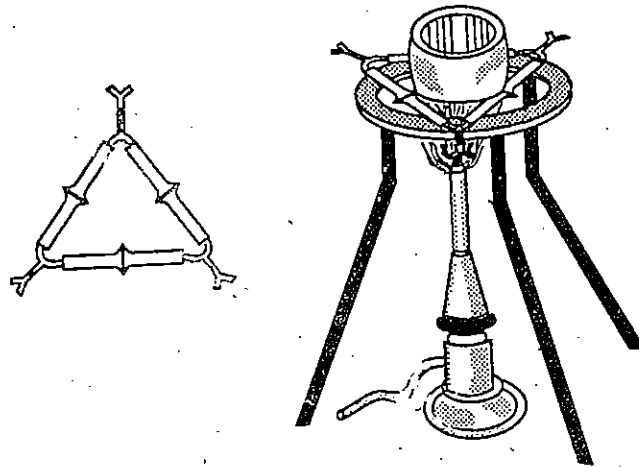
चित्र 1.7 : वृषणं निस्स्यंदन जिसमें बुकनर फनल का उपयोग किया जाता है।

को भस्महीन भारात्मक निस्स्यंदन पत्र में भी छाना जा सकता है और बाद में ज्वलन द्वारा उनका स्थिर भार प्राप्त हो जाता है। किन्तु ज्वलन के लिए  $1200^{\circ}\text{C}$  तक उच्च ताप की आवश्यकता होती है। इसलिए उन्हें सिन्दरित कांच क्रुसिबल में छानकर विद्युत् शुष्कण अवन में सुखाना अधिक आसान रहता है। दूसरी ओर  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  और  $\text{Al}(\text{OH})_3$  आदि जिलेटिनी अवक्षेप सिन्दरित क्रुसिबल के रंघों को बंद कर देते हैं इसलिए उन्हें भस्महीन निस्स्यंदन पत्र से छाना जाता है। उनके संघटन में भी भिन्नता होती है इसलिए जलाकर उन्हें  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  अथवा  $\text{Al}_2\text{O}_3$  में परिवर्तित कर देना चाहिए जिनका स्थिर संघटन होता है और तोलने के लिए उपयुक्त होते हैं। कैल्सियम का अवक्षेप ऑक्सीलेट,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , के रूप में किया जाता है, उसे इस रूप में न तोलकर ज्वलन द्वारा  $\text{CaO}$  में अपघटित कर तोला जाता है।

एक सिलिका क्रुसिबल को त्रिपाद स्टैंड में रखे मृदुनलिका त्रिकोण (claypipe triangle) में स्थित करें (चित्र 1.8)। क्रुसिबल को बुन्सन बर्नर की ज्वाला के ऊपर आधे घंटे तक गरम करें। बर्नर को हटाकर क्रुसिबल को 2-3 मिनट तक हवा में ठंडा होने दें। तत्पश्चात् संदर्शिका (tongs) की मदद से क्रुसिबल को जल शोषित्र (desiccator) में रखें। क्रुसिबल को सामान्य ताप प्राप्त कर लेने दें और उसके बाद तोल लें। तापन, शीतलन और तोलन के प्रक्रम को तब तक दोहराएं जब तक क्रुसिबल का भार स्थिर न हो जाय।



चित्र 1.9 : संदर्शिका



चित्र 1.8 : सिलिका क्रुसिबल को गरम करना

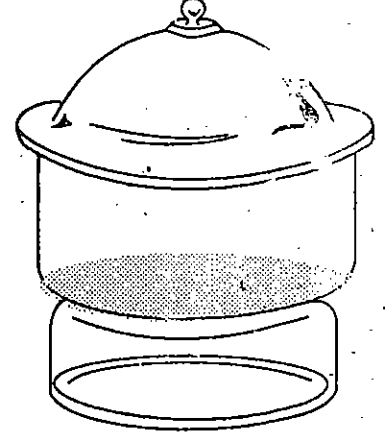


अवक्षेपयुक्त निस्स्यंदन-पत्र को फनल से सावधानीपूर्वक पृथक करें। निस्स्यंदन पत्र को पैकेट के रूप में मोड़ लें ताकि अवक्षेप पूरी तरह ढक जाय। इस पैकेट को पहले से तुली हुई सिलिका क्रुसिबल में रखें जो त्रिपाद स्टैंड के ऊपर मृदूनलिका त्रिकोण पर स्थित हो। क्रुसिबल को किंचित् झुकाकर अंशतः ढकने से आच्छादित कर दें।

क्रुसिबल के नीचे छोटी ज्वाला रख दें जिससे निस्स्यंदन-पत्र और अवक्षेप दोनों सूख जाएं। उसके बाद ज्वाला को किंचित् बढ़ाएं ताकि निस्स्यंदन-पत्र का धीरे-धीरे कार्बनीकरण हो जाय। पत्र को न जलने दें अन्यथा अवक्षेप की हानि हो सकती है। यदि पत्र आग पकड़ ले तो संदीशिका की मदद से क्रुसिबल के ऊपर ढकना रखकर आग बुझा दें। जब पत्र का पूर्णतया कार्बनीकरण हो जाए तो बर्नर की ज्वाला को बढ़ा दें ताकि क्रुसिबल की तली गरम होकर लाल हो जाय। तीव्र गरम करते रहें ताकि कार्बन अवशेष जल जाए। क्रुसिबल को जलशोषित्र में ठंडा करने के बाद तोल लें। तापन, शीतलन और तोलन प्रक्रमों को तब तक दोहराते जाएं जब तक अवक्षेप सहित क्रुसिबल का भार स्थिर न हो जाए।

### 1.4.7 शीतलन (Cooling)

क्रुसिबल और अवक्षेप को विद्युत् शुष्कन अवन में सुखाने के बाद अथवा बर्नर-ज्वाला में तीव्र गरम करने के बाद उन्हें तोलने से पहले सामान्य ताप तक ठंडा कर देना चाहिए। शीतलन, कांच के जल शोषित्र (desiccator) में किया जाता है जैसाकि चित्र 1.10 में दिखाया गया है। जल शोषित्र एक वायुरूद्ध (airtight) पात्र होता है जिसमें निर्जल कैल्सियम क्लोराइड आदि शुष्कन कर्मक अथवा जलशोषक होता है। जल शोषक नमी का अवशोषण कर जलशोषित्र की वायु को शुष्क रखता है। जल शोषक को समय-समय पर बदलते रहना पड़ता है क्योंकि नमी को अवशोषित करने के बाद वह भुक्तशेष (spent) हो जाता है। जलशोषित्र और उसके ढकने के बीच के अंतरापृष्ठ को वायुरूद्ध बनाने के लिए उसमें ग्रीज लगा दी जाती है। जलशोषित्र को खोलने का सही तरीका यह है कि पहले ढकने को एक ओर खिसकाएं और फिर ढकने को उठा लें। इस बात का ध्यान रखें कि ढकने को मेज पर रखते समय ग्रीज वाला पृष्ठ सदैव ऊपर की ओर रहे।



चित्र 1.10 : जल शोषित्र

### 1.4.8 तोलन (Weighing)

भारतात्मक विश्लेषण में तोलकर अवक्षेप का द्रव्यमान ठीक-ठीक ज्ञात करने की आवश्यकता होती है। इसलिए वैश्लेषिक तुला का सही उपयोग जानना आवश्यक है क्योंकि भारतात्मक विश्लेषण के सही परिणाम के लिए सही तोलना आवश्यक है।

आपने रसायन प्रयोगशाला पाठ्यक्रम-I के अंतर्गत वैश्लेषिक तुला के उपयोग के बारे में पढ़ा होगा। यदि आप उस पाठ्यक्रम का अध्ययन न कर पाए हों तो आपको इस पाठ्यक्रम में वैश्लेषिक तुला का इस्तेमाल करने का अवसर मिलेगा।

आमतौर पर प्रयुक्त होने वाली वैश्लेषिक तुला चित्र 1.11 में दिखाई गई है। चित्र में तुला के विभिन्न हिस्सों को चिह्नित किया गया है। तुला का उपयोग करने से पहले उसका शून्य बिन्दु ज्ञात करना होता है। इसके लिए तुला के पार्श्व द्वार बंद करने के बाद घुंडी को वामावर्त घुमाया जाता है। झटकों से बचना चाहिए क्योंकि उनसे तुला के सेट होने में बाधा पहुंच सकती है।

जब विराम घुंडी को पूर्णतया बाईं ओर-घुमाया जाता है तो संकेतक (2) पैमाने (3) के मध्य बिन्दु के दोनों ओर दोलन करने लगता है। पहले दो दोलनों को छोड़ दिया जाता है और तीसरे दोलन से आगे चरम स्थितियां नोट की जाती हैं। दाईं ओर के दोलन धनात्मक और बाईं ओर के ऋणात्मक होते हैं। दाईं और बाईं ओर के पाठ्यांक का अलग-अलग औसत लेकर उनका माध्य लिया जाता है जो शून्य बिन्दु होता है। निम्नलिखित उदाहरण से यह स्पष्ट हो जाएगा।

बाईं ओर के पाठ्यांक	दाईं ओर के पाठ्यांक
1. -5.0	+5.0
2. -4.0	+4.0
3. -3.0	+3.0
4. -2.0	
-14.0	+12.0

$$\text{औसत} = \frac{-14.0}{4} = -3.5$$

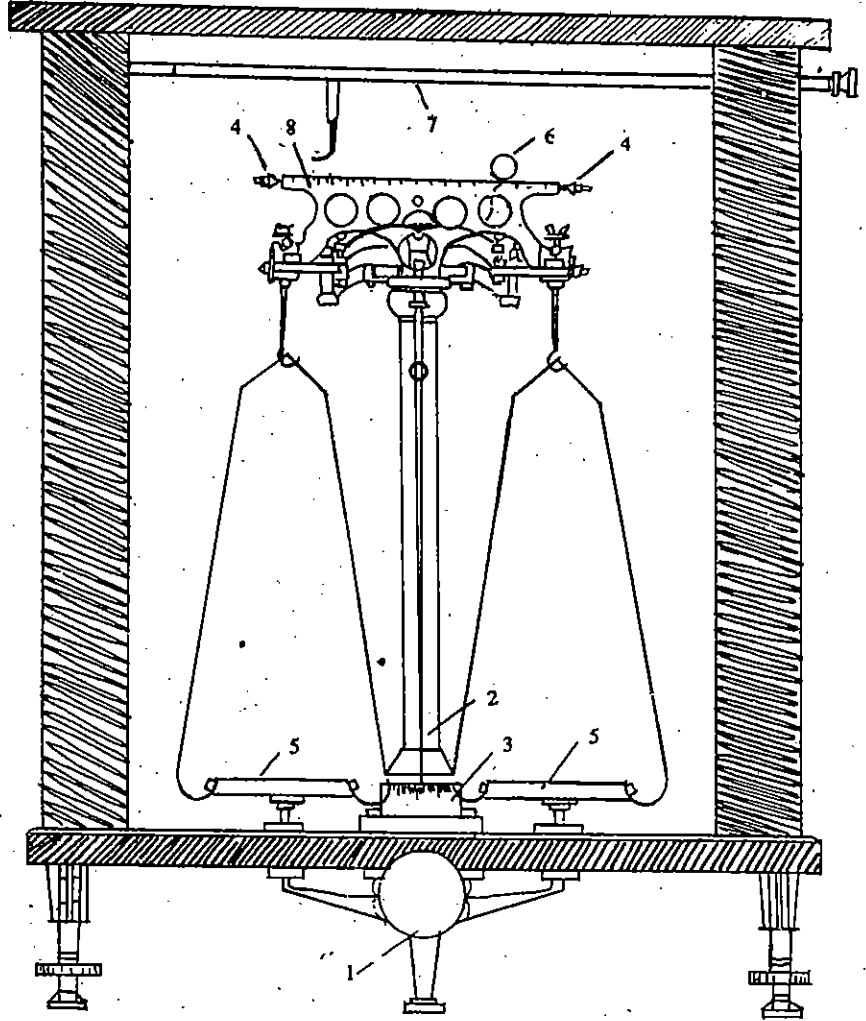
$$\frac{12.0}{3} = 4$$

शून्य बिन्दु पैमाने का वह बिन्दु है जिस पर अर्भरित (unloaded) तुला का संकेतक विराम करता है।

आदर्श तुला में शून्य बिन्दु को पैमाने के मध्य अथवा शून्य का संपाती होना चाहिए।

$$\text{माध्य मान} = \frac{-3.5 + 4}{2} = 0.25$$

शून्य बिन्दु +0.25 है, अर्थात् 0.25 यूनिट दाई ओर।



चित्र 1.11 : वैज्ञानिक तुला



चित्र 1.12 : तोल-बोतल

बाटों के स्थानांतरण के लिए सदैव धिमेटी का उपयोग करें, हाथ का उपयोग न करें।

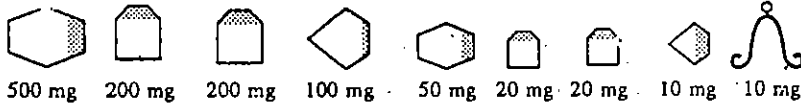
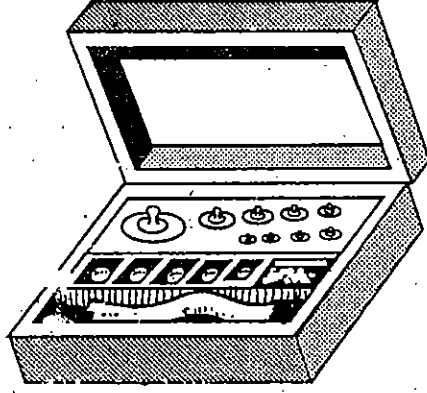
शून्य बिन्दु और पैमाने के मध्य के बीच इस प्रकार की अल्प विसंगतियों को छोड़ा जा सकता है क्योंकि वे महत्वहीन होती हैं। किन्तु यदि विचलन अधिक हो अर्थात् 1.5 यूनिट से अधिक हो तो तुला को पेचों (4) की मदद से समंजित करना चाहिए जिसके लिए आप अपने सलाहकार से अनुरोध कर सकते हैं।

तुला के शून्य बिन्दु को समंजित करने के बाद (यदि आवश्यक हो) तोलन किया जाता है। इसके लिए कांच अथवा प्लास्टिक की तोल-बोतल (weighing bottle) का उपयोग किया जाता है (चित्र 1.12)। सबसे पहले तोल-बोतल का निकटतम ग्राम में तगभग द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए उसे तोला जाता है। उसके बाद वैज्ञानिक तुला का बाई ओर का दरवाजा खोलकर तोल-बोतल को बाएँ पलड़े में रखा जाता है। उसी प्रकार दाई ओर के दरवाजे से तोल-बोतल के लगभग द्रव्यमान के बराबर बाटों को बाट-पेटी से निकालकर दाएँ पलड़े में रखा जाता है (चित्र 1.13)।

विराम घुंडी से पलड़ों को उठाने से पहले तुला के दोनों दरवाजों को बंद कर दें।

विराम घुंडी को बाई ओर घुमाकर संकेत की गति देखी जाती है। यदि वह बाई ओर को अधिक दूरी तय करे तो इसका अर्थ हुआ कि रखे गए बाट, बोतल के द्रव्यमान की अपेक्षा अधिक हैं। उस स्थिति में कुछ बाटों को हटाना पड़ता है। दूसरी ओर यदि संकेतक दाई ओर को गमन करे तो इसका अर्थ हुआ कि रखे गए बाट पर्याप्त नहीं हैं तथा अतिरिक्त बाटों को रखने की आवश्यकता है। विराम घुंडी को पूर्णतः दाई ओर घुमाकर दंड की गति को रोकें और दाई ओर की गति को रोकने के लिए आवश्यकतानुसार अतिरिक्त बाटों को रखें

अथवा हटाए। विराम घुंडी को घुमाकर संकेतक की गति को दुबारा जांच करें। इस प्रक्रम को तब तक जारी रखें जब तक 1 ग्राम का बाट रखने से दाईं ओर का पलड़ा भारी हो जाए जबकि हटाने से हल्का हो जाए, अर्थात् यदि भार 15.5 ग्राम हो तो 15 ग्राम हल्का हो जाएगा तथा 16 ग्राम भारी हो जाएगा। इसके बाद mg के आंशिक बाटों को भार के घटते क्रम में रखा जाता है ताकि दोनों पलड़े संतुलित हो जाएं। 10 mg से कम भार के आंशिक बाटों को न रखें। उनके स्थान पर आरोही (rider) का उपयोग करें। आरोही (चित्र 1.13) धातु का एक पतला तार होता है जिसे तुला के दंड पर बैठाने के लिए उपयुक्त प्रकार से मोड़ दिया जाता है। उसे आरोही वाहक (rider carrier) (7) की मदद से सामान्यतया दंड के दाईं ओर (6) रखा जाता है। दंड (8) में आरोही की स्थिति बदलकर विराम बिन्दु ज्ञात किया जाता है जबकि दोनों पलड़े संतुलित रहते हैं।



चित्र 1.13 : बाट-पेटी और बाट

दंड के पैमाने में दोनों ओर 0-10 के निशान होते हैं। उसे इस प्रकार अंशांकित किया जाता है कि आरोही को जिस मुख्य भाग में रखा जाय द्रव्यमान उतने ही मिलीग्राम हो।

प्रत्येक मुख्य भाग को 5 उपभागों में विभाजित किया जाता है और प्रत्येक उपभाग 0.2 mg के बराबर होता है। अतः ऐसी वैश्लेषिक तुला की यथार्थता (accuracy) केवल 0.2 mg के बराबर होती है। किसी वस्तु का द्रव्यमान परिकल्पित करने के लिए निम्नलिखित सूत्र का उपयोग किया जाता है :

$$\begin{aligned} \text{वस्तु का द्रव्यमान} &= \text{रखे गए बाट ग्रामों में} \\ &+ (\text{आंशिक बाट} \times 0.001)g \\ &+ (\text{आरोही की स्थिति के मुख्य भाग} \times 0.001)g \\ &+ (\text{आरोही की स्थिति के उपभाग} \times 0.0002)g \end{aligned}$$

आइए, इस सूत्र के उपयोग को स्पष्ट करें। माना किसी वस्तु को तोलते समय दाएं पलड़े में रखे बाट 15g, 200 mg और 2 × 20 mg और 2 × 20 mg हैं। माना आरोही की स्थिति मुख्य भागों में 2 और उपभागों में 3 है।

$$\begin{aligned} \text{वस्तु का द्रव्यमान} &= 15.0000g + (240 \times 0.001)g + (2 \times 0.001)g + (3 \times 0.0002)g \\ &= 15.2426g \end{aligned}$$

अभी तक आपने पढ़ा कि किसी वस्तु को ठीक-ठीक कैसे तोला जाता है। यदि किसी पदार्थ को तोल-बोतल में तोलना हो, तो अंतर द्वारा तोलन विधि का उपयोग किया जाता है। इसके लिए पहले तोल-बोतल का लगभग भार शालूम किया जाता है। जिस पदार्थ को तोलना हो उसे बोतल में लेकर (आवश्यकतानुसार से कुछ अधिक) ठीक-ठीक तोल लिया जाता है ( $w_1g$ )। इसके बाद पदार्थ को किसी पात्र (बीकर, आयतनमापी फ्लास्क) में स्थानांतरित कर तोल-बोतल को ठीक-ठीक तोल लिया जाता है ( $w_2g$ )। दो भारों के अंतर, अर्थात् ( $w_1 - w_2$ ), से स्थानांतरित पदार्थ की ठीक-ठीक मात्रा प्राप्त होती है।

$$\begin{aligned} \text{स्थानांतरित पदार्थ का भार (w)} &= \text{पदार्थ सहित बोतल का भार} - \text{पदार्थ के स्थानांतरण के बाद बोतल का भार} \\ \text{अथवा } w &= (w_1 - w_2)g \end{aligned}$$

आरोही को 10 मिग्रा से कम द्रव्यमान तोलने के लिए उपयोग में लाया जाता है।

## 1.5 सामान्य प्रयोगशाला अभिकर्मक

प्रयोगों के दौरान आप अनेक अभिकर्मकों और रासायनिक द्रव्यों का उपयोग करेंगे। इन अभिकर्मकों को उपलब्ध कराने में प्रयोगशाला सहायक आपकी मदद करेंगे। अधिकांश अभिकर्मक खानों में रखे होते हैं और उनका नाम लिखा होता है। बेन्च-खानों में मुख्य रूप से द्रव अभिकर्मक होते हैं जिनमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल और नाइट्रिक अम्ल होते हैं। इनके अतिरिक्त सिल्वर नाइट्रेट, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, बेरियम क्लोराइड आदि भी उनमें रखे होते हैं। इन्हें इस्तेमाल करते समय, विशेष रूप से अम्लों के इस्तेमाल में आपको सावधान रहना है। उनका ठीक प्रकार से उपयोग न करने से क्षति हो सकती है। प्रयोग आरंभ करने से पहले आप भाग 1.2 को धलीभांति पढ़ लें क्योंकि उसमें प्रयोगशाला में लिए जाने वाले सुरक्षा उपायों के बारे में बताया गया है।

ठोस अभिकर्मक एक मेज पर रखे रहते हैं। बोतल अथवा पैक से ठोस अभिकर्मकों को निकालने के लिए आप स्पैचुला का उपयोग करें और आवश्यक मात्रा ही निकालें। रासायनिक द्रव्यों को व्यर्थ नष्ट न करें। द्रव अभिकर्मकों को ड्रापर से निकालें।

किसी प्रयोग में विशेष रासायनिक द्रव्यों और विलयनों की आवश्यकता होने पर उनकी व्यवस्था परामर्शदाता द्वारा की जाएगी।

## 1.6 सारांश

इस इकाई में उन सुरक्षा उपायों की चर्चा की गई जिनका रसायन प्रयोगशाला में काम करते समय अनुसरण करना आवश्यक है। यह भी बताया गया कि प्रयोगशाला में किए जाने वाले प्रयोगों का रिकार्ड रखना कितना महत्वपूर्ण है। इस पाठ्यक्रम में किए जाने वाले विभिन्न प्रयोगशाला प्रचालनों की चर्चा भी की गई है। उन सामान्य उपकरणों के बारे में भी बताया गया जिनकी इस पाठ्यक्रम के अंतर्गत किए जाने वाले प्रयोगों के लिए आवश्यकता होगी।

## इकाई 2 अकार्बनिक विरचन

### इकाई की रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 2.2 प्रयोग 1 : पोटैश फिटकरी का विरचन
- 2.3 प्रयोग 2 : टेट्राएम्मीनकोपर(II) सल्फेट मोनोहाइड्रेट का विरचन
- 2.4 प्रयोग 3 : पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरट(III) ट्राइहाइड्रेट का विरचन
- 2.5 सारांश

### 2.1 प्रस्तावना

इकाई 1 में अकार्बनिक रसायन प्रयोगशाला में प्रयुक्त होने वाले अनेक प्रयोगशाला प्रचालनों और उपकरणों का वर्णन किया गया था। इस इकाई में तीन अकार्बनिक यौगिकों के विरचन और शोधन की चर्चा की जाएगी जिनमें एक द्विलवण और दो संकुल हैं। इस पाठ्यक्रम के आवासीय विद्यापीठ के दौरान आप इन यौगिकों का विरचन एवं शोधन करेंगे। साथ ही आपको इन यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण भी करना होगा ताकि उनमें विद्यमान आयनों की पहचान की जा सके। इकाई 3 में इन यौगिकों में विद्यमान कुछ आयनों का भारात्मक निर्धारण करने के लिए कुछ प्रयोगों का उल्लेख किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप

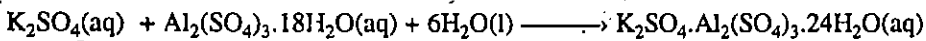
- पोटैश फिटकरी, टेट्राएम्मीनकोपर(II) सल्फेट और पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरट(III) का विरचन और शोधन कर सकेंगे,
- इन विरचनों में निहित विभिन्न प्रयोगशाला प्रचालनों को कर सकेंगे,
- इन यौगिकों की प्रतिशत लब्धि परिकलित कर सकेंगे,
- इन यौगिकों के विरचन में निहित सिद्धांतों की व्याख्या कर सकेंगे, और
- इन यौगिकों में विद्यमान विभिन्न आयनों का गुणात्मक परीक्षण कर सकेंगे।

### 2.2 प्रयोग 1 : पोटैश फिटकरी का विरचन

इस प्रयोग में आप पढ़ेंगे कि पोटैश फिटकरी का विरचन कैसे किया जाता है जो एक द्विलवण है।

#### 2.2.1 सिद्धांत

जब सम-अणुक (equimolar) सांद्रताओं में पोटैशियम सल्फेट और ऐलुमिनियम सल्फेट के विलयन को क्रिस्टलन-बिंदु तक गरम किया जाता है तो द्वि-लवण प्राप्त होता है जिसे पोटैश फिटकरी कहते हैं :



इस प्रयोग में शामिल प्रमुख यौगिकों के नाम और ग्राम सूत्र भार नीचे सूची में दिए गए हैं :

नाम	सूत्र	ग्राम सूत्र भार
पोटैशियम सल्फेट	$K_2SO_4$	174.25
ऐलुमिनियम सल्फेट	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666.42
पोटैश फिटकरी	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	948.76

### 2.2.2 आवश्यकताएं (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
पोटेशियम सल्फेट	बीकर 150 cm <sup>3</sup>	2
ऐलुमिनियम सल्फेट	बुन्सन बर्नर	1
सल्फ्यूरिक अम्ल	उद्वाष्पन डिश	1
आसुत जल	कॉच फनल	1
	फनल स्टैंड	1
	कॉच छड़	1
	मापक सिलिंडर	1
	सरंघ प्लेट	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	वाच स्लास	1
	तार की जाली	1
	निस्यंदन पत्र	कुछ सर्कल

### 2.2.3 कार्य विधि (Procedure)

10.0 ग्राम ऐलुमिनियम सल्फेट तोलकर इसका चूर्ण बना लें और इसे 150 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। उसे 250 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोलें जिसमें 2 cm<sup>3</sup> सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिला हो। हल्का गरम करके घोल लें। आवश्यक हो तो अतिरिक्त सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं ताकि स्वच्छ विलयन प्राप्त हो जाए।

3.0 ग्राम पोटेशियम सल्फेट तोलकर इसका चूर्ण बना लें। इसे दूसरे 150 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। 25 cm<sup>3</sup> आसुत जल मिलाएं। विलोडन कर घोल लें। यदि आवश्यक हो तो हल्का गरम कर लें।

दोनों विलयनों को पहले से नम किए गए निस्यंदन पत्र द्वारा उद्वाष्पन डिश में छान लें। विलयन को तार की जाली के ऊपर गरम करके क्रिस्टलन बिंदु (जब विलयन में निमग्नित छड़ पर पपड़ी जम जाए) तक सांद्रित करें।

विलयन को वाच स्लास से ढक दें और विलयन को क्रिस्टलित होने दें। क्रिस्टलीकरण के पूरा हो जाने पर मातृद्राव को निधार लें। क्रिस्टलों को 5 cm<sup>3</sup> हिम शीतित आसुत जल से धो लें। क्रिस्टलों को निस्यंदन पत्रों के पैड के बीच हल्का दबाकर सुखा लें। उसके बाद सरंघ प्लेट के ऊपर सुखाएं। क्रिस्टलों को तोलकर लब्धि को लिख लें। प्रतिशत लब्धि परिकलित करें।

### 2.2.4 प्रेक्षण (Observations)

लिए गए पोटेशियम सल्फेट का भार = .....g

लिए गए ऐलुमिनियम सल्फेट का भार = .....g

निर्मित पोटेश फिटकरी का भार = .....g  
(प्रायोगिक लब्धि)

### 2.2.5 प्रतिशत लब्धि का परिकलन

आपका उद्देश्य होना चाहिए कि पोटेश फिटकरी की अधिक से अधिक लब्धि प्राप्त हो। प्रक्रिया की दक्षता को मापने के लिए प्रतिशत लब्धि (percent yield) परिकलित करें, जबकि

$$\text{प्रतिशत लब्धि} = \frac{\text{प्रायोगिक लब्धि}}{\text{सैद्धांतिक लब्धि}} \times 100\%$$

सैद्धांतिक लब्धि, उत्पाद की परिकलित अधिकतम मात्रा है जो आरंभिक पदार्थों से आदर्श स्थितियों में प्राप्त होती है। प्रयोग द्वारा सैद्धांतिक लब्धि शायद ही कभी प्राप्त होती हो। इस प्रयोग में सैद्धांतिक लब्धि पोटैश फिटकरी की अधिकतम मात्रा है जो आरंभिक पदार्थों की निश्चित मात्राओं से प्राप्त हो सकती है।

सैद्धांतिक लब्धि परिकलित करने के लिए पहले प्रत्येक अभिकर्मक के मोलों की संख्या परिकलित करें और उसके बाद सीमक अभिकर्मक (limiting reagent) ज्ञात करें। सीमक अभिकर्मक, उत्पाद की सैद्धांतिक लब्धि निर्धारित करता है।

किसी रासायनिक अभिक्रिया में जो अभिकर्मक पूर्णतया उपभुक्त हो जाता है, उसे सीमक अभिकर्मक कहते हैं।

$$\begin{aligned} \text{लिए गए } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \text{ के मोलों की संख्या} &= \frac{\text{लिए गए } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \text{ के ग्राम}}{\text{ग्राम अणु भार}} \\ &= \frac{10.0}{666.42} = 0.015 \text{ मोल} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{लिए गए } \text{K}_2\text{SO}_4 \text{ के मोलों की संख्या} &= \frac{3.0}{174.25} = 0.017 \text{ मोल} \end{aligned}$$

क्योंकि ऐलुमिनियम सल्फेट और पोटैशियम सल्फेट सम-अणुक अनुपात में क्रिया करते हैं। अतः कम मात्रा में उपस्थित होने के कारण ऐलुमिनियम सल्फेट सीमक अभिकर्मक हैं। इस प्रकार पोटैश फिटकरी की सैद्धांतिक लब्धि 0.015 मोल है। सैद्धांतिक लब्धि 3.0 ग्रामों में परिकलित करने के लिए मोलों में व्यक्त लब्धि को अणुभार से गुणा करने हैं।

$$\text{सैद्धांतिक लब्धि} = 0.015 \times 948.76 = 14.23 \text{ g}$$

$$\text{प्रायोगिक लब्धि} = \frac{\text{प्रतिशत लब्धि}}{14.23} \times 100\%$$

## 2.2.6 परिणाम

पोटैश फिटकरी की प्रतिशत लब्धि = .....%

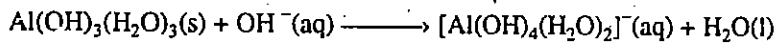
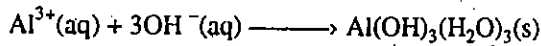
## 2.2.7 गुणात्मक परीक्षण

एक परखनली में 0.5g लवण को 5 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोल कर निम्नलिखित परीक्षण करें:

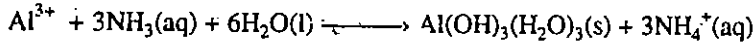
### Al<sup>3+</sup> आयन

0.5 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन में,

i) बूंद-बूंद करके NaOH विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप प्राप्त होगा जो NaOH की अधिकता में घुल जाता है।

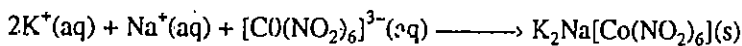


ii) जलीय NH<sub>3</sub> विलयन मिलाएं। सफेद जिलेटिनी अवक्षेप प्राप्त होता है।



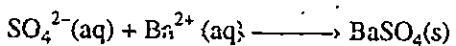
### K<sup>+</sup> आयन

1.0 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन में ऐसीटिक अम्ल और सोडियम हेक्सानाइट्राइडोकोबाल्टेट(III) विलयन मिलाएं। पीला अवक्षेप प्राप्त होगा।



### SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> आयन

1.0 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन में तनु HCl और BaCl<sub>2</sub> विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप प्राप्त होगा।



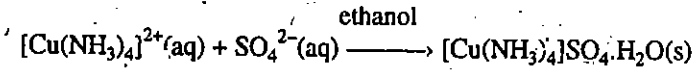
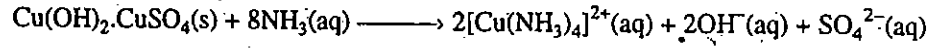
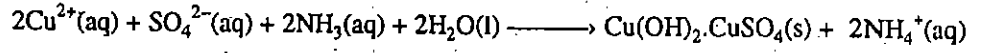
उपर्युक्त परीक्षणों से संकेत मिलता है कि लवण में Al<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup> और SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> आयन उपस्थित हैं।

## 2.3 प्रयोग 2.: टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट मोनोहाइड्रेट का विरचन

इस प्रयोग में टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट मोनोहाइड्रेट का संश्लेषण किया जाएगा जो एक संकुल यौगिक है।

### 2.3.1 सिद्धांत

जब कॉपर(II) सल्फेट विलयन में जलीय अमोनिया मिलायी जाती है तो क्षारक व कॉपर(II) सल्फेट का हल्के नीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है। यह अवक्षेप जलीय अमोनिया की अधिकता में घुलकर गहरे नीले रंग का विलयन बनाता है जिसमें टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) संकुल अयन होता है। इस विलयन में ऐथेनॉल मिलाने से टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट मोनोहाइड्रेट संकुल का गहरे नीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है।



इस प्रयोग में सम्मिलित महत्वपूर्ण यौगिकों के नाम और ग्राम अनुभार की सूची नीचे दी गई है।

नाम	सूत्र	ग्राम सूत्र भार
कॉपर(II) सल्फेट	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.5
अमोनिया	$\text{NH}_3$	17.0
टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट मोनोहाइड्रेट	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	245.74

### 2.3.2 आवश्यकताएँ (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
कॉपर(II) सल्फेट	बीकर 250 cm <sup>3</sup>	1
अमोनिया (विशिष्ट घनत्व 0.88)	बुन्सन बर्नर	1
ऐथेनॉल	बुकनर फनल	1
आसुत जल	निस्यंदन उपकरण	1
	कॉच छड़	1
	मापक सिलिंडर	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	वाच ग्लास	1
	जल अवगाह	1
	निस्यंदन पत्र	कुछ सर्कल

### 2.3.3 कार्य विधि (Procedure)

2.0 g कॉपर(II) सल्फेट तोलकर चूर्ण बना लें। चूर्णित क्रिस्टलों को 250 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। 5 cm<sup>3</sup> आसुत जल में 10 cm<sup>3</sup> अमोनिया मिलाकर अमोनिया विलयन बना लें। चूर्ण में धीरे-धीरे अमोनिया विलयन मिलाएं और बीच-बीच में विलोडित करते रहें जिससे गहरा नीला विलयन प्राप्त होता है। 1-3 cm<sup>3</sup> अमोनिया विलयन की अतिरिक्त मात्रा मिलाएं। बूंद-बूंद करके ऐथेनॉल मिलाएं और बीच-बीच में विलोडित करते रहें जिससे गहरे नीले रंग का अवक्षेप प्राप्त हो जाए। बीकर को जल अवगाह में 60°C पर गरम करें और विलोडित करते रहें ताकि नीला अवक्षेप घुल जाए। बीकर को वाच ग्लास से ढक दें और क्रिस्टलीकरण के लिए एक स्थान पर रख दें। एक घंटे बाद सुंदर गहरे नीले रंग के सुई के आकार के समान क्रिस्टल पृथक



हो जाते हैं। बुकनर फनल का उपयोग कर क्रिस्टलों को छान लें और 2-3 cm<sup>3</sup> ऐथेनॉल से धो लें, 5 मिनट तक वायु प्रविष्ट होने दें।

उत्पाद को वायु स्रास में स्थानांतरित कर जल-शोषित्र (desiccator) में सुखा लें। क्रिस्टलों को तुली हुई तोल बोतल में रख दें। शुष्क क्रिस्टलों को तोल लें। प्रतिशत लब्धि की गणना करें।

### 2.3.4 प्रेक्षण(Observations)

लिए गए कॉपर(II) सल्फेट का भार = ..... g

टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट = ..... g

मोनोहाइड्रेट का भार (प्रायोगिक लब्धि)

### 2.3.5 परिकलन (Calculations)

$$\begin{aligned} \text{कॉपर(II) सल्फेट के मोलों की संख्या} &= \frac{\text{लिए गए } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ के ग्रामों की संख्या}}{\text{ग्राम अणुभार}} \\ &= \frac{3.0}{249.5} \text{ मोल} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{निर्मित संकुल के मोलों की संख्या} &= \text{लिए गए कॉपर सल्फेट के मोलों की संख्या} \\ &= \frac{3.0}{249.5} \text{ मोल} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ग्रामों में सैद्धांतिक लब्धि} &= \text{मोलों की संख्या} \times \text{ग्राम अणुभार} \\ &= \frac{3.0}{249.5} \times 245.74 = 1.97 \text{ g.} \end{aligned}$$

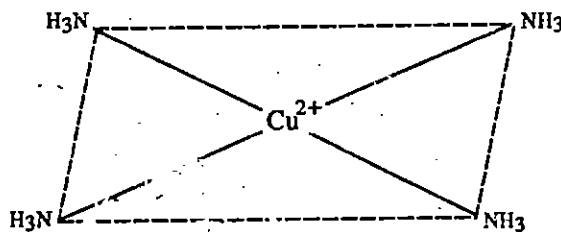
$$\text{प्रतिशत लब्धि} = \frac{\text{प्रायोगिक लब्धि}}{\text{सैद्धांतिक लब्धि}} \times 100\%$$

### 2.3.6 परिणाम (Result)

टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट  
मोनोहाइड्रेट की प्रतिशत लब्धि = .....%

### 2.3.7 संकुल की संरचना

टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट एक संकुल का उदाहरण है जिसमें कॉपर(II) आयन, चार एकदन्तुर (unidentate) अमोनिया अणुओं के साथ बद्ध है। कॉपर(II) की समन्वय संख्या 4 है। संकुल की वर्गाकार तलीय संरचना है जिसमें एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन है।



चित्र 2.1 : [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> आयन की संरचना

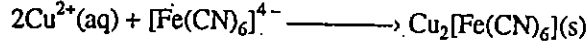
इसकी व्याख्या Cu<sup>2+</sup> आयन के *dsp*<sup>2</sup> संक्रमण के आधार पर की जा सकती है जिसका अध्ययन आपने CHE-02 पाठ्यक्रम की इकाई 14 के अंतर्गत किया होगा।

### 2.3.8 गुणात्मक परीक्षण

0.5 g संकुल को 5 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोल लें और निम्नलिखित परीक्षण करें :

#### Cu<sup>2+</sup> आयन

i) एक परखनली में 0.5 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन लें। ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय करने के बाद K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] विलयन मिलाएं। लाल-भूरे रंग के अवक्षेप के बनने से Cu<sup>2+</sup> आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

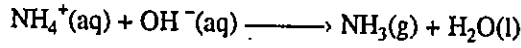
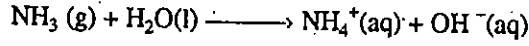


ii) एक परखनली में 0.5 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन लें। ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय करने के बाद KI विलयन मिलाएं। ट्राइआयोडाइड आयनों (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) के बनने से तेज-भूरे रंग का उत्पन्न होना Cu<sup>2+</sup> आयनों की उपस्थिति की पुष्टि करता है।



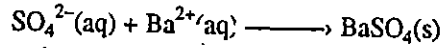
#### NH<sub>3</sub>

एक परखनली में 1 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन लें और NaOH विलयन की कुछ बूंदें मिलाकर गरम करें। अमोनिया गैस की लक्षणिक गंध प्राप्त होने से संकुल में अमोनिया की उपस्थिति का संकेत मिलता है।



#### SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> आयन

एक परखनली में 1 cm<sup>3</sup> जलीय विलयन लें। तनु HCl से अम्लीय कर BaCl<sub>2</sub> विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप के बनने से SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



Cu<sup>2+</sup>, NH<sub>3</sub> और SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> के उपर्युक्त परीक्षणों से संकेत मिलता है कि संकुल परिवर्ती (labile) है और विलयन में उसके संलग्नियों का तीव्र विनिमय होता है।

## 2.4 प्रयोग 3 : पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोफेरेट(III) ट्राइहाइड्रेट का विरचन

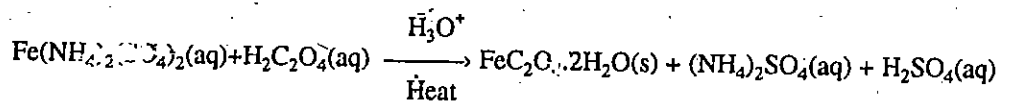
इस प्रयोग में आप पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोफेरेट(III) ट्राइहाइड्रेट संकुल यौगिक का संश्लेषण करेंगे।

### 2.4.1 सिद्धांत (Principle)

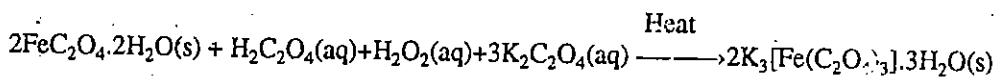
पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोफेरेट(III) का संश्लेषण दो चरणों में किया जाता है। पहले चरण में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ऑक्सैलिक अम्ल और अमोनियम आयरन(II) सल्फेट की अभिक्रिया द्वारा पीले रंग का आयरन(II) ऑक्सैलेट प्राप्त होता है।

दूसरे चरण में पर्याप्त ऑक्सैलेट आयनों की उपस्थिति में H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> के साथ आयरन(II) ऑक्सैलेट का ऑक्सीकरण होता है, और पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोफेरेट(III) के मरकत हरित (emerald green) रंग के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

#### चरण-1



#### चरण-2



इस प्रयोग में निहित प्रमुख यौगिकों के नाम और ग्राम सूत्र भार को नीचे सूची में दिया गया है:

नाम	सूत्र	ग्राम सूत्र भार
अमोनियम आयरन(II) सल्फेट	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.13
ऑक्सैलिक अम्ल	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126.07
पोटैशियम ऑक्सैलेट	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	184.25
हाइड्रोजन परऑक्साइड	$\text{H}_2\text{O}_2$	34.02
पोटैशियम ट्राइऑक्सैलेटोफेरैट(III)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	491.25

### 2.3.2 आवश्यकताएँ (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
अमोनियम आयरन(II) सल्फेट	बीकर 250 cm <sup>3</sup>	1
ऑक्सैलिक अम्ल	बीकर 100 cm <sup>3</sup>	1
पोटैशियम ऑक्सैलेट	बुन्सन बर्नर	1
तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (5M)	बुकनर फनल	1
हाइड्रोजन परऑक्साइड(3%)	जलशोषित्र	1
ऐसीटोन	नित्यंदन उपकरण	1
ऐथेनॉल	मापक सिलिंडर	1
आसुत जल	कांच की छड़	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	वायु क्लास	1
	जल अवगाह	1
	तार की जाली	1
	नित्यंदन पत्र	कुछ सर्कल

### 2.3.3 कार्य-विधि (Procedure)

#### चरण 1 : $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ का विरचन

5.0 g अमोनियम आयरन(II) सल्फेट को तोलकर 250 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। 15-20 cm<sup>3</sup> आसुत जल और 1 cm<sup>3</sup> तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  मिलाएं। विलोडित कर घोल लें।

उपर्युक्त आयरन(II) विलयन में 10% ऑक्सैलिक अम्ल (25 cm<sup>3</sup>) मिलाएं। उबलने तक गरम करें और लगातार विलोडित करते रहें। चेतावनी : इस विलयन को अरक्षित न छोड़ें क्योंकि इसके छलकने की संभावना रहती है और जब ठोस पृथक होने लगता है तो उछलने (bumping) का भय रहता है। पीले रंग के आयरन(II) ऑक्सैलेट,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , की अधिकतम लब्धि प्राप्त करने के लिए यदि आवश्यक हो तो अतिरिक्त ऑक्सैलिक अम्ल मिलाएं।

पीले उत्त्पन्न को नीचे बैठने दें, गरम अधिलवनी (supernatant) द्रव को सावधानीपूर्वक निकार लें और अवक्षेप को गरम पानी से कई बार धोएं। दूसरे चरण के लिए ठोस को बीकर में रखे रहें।

#### चरण 2 : $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ का संश्लेषण

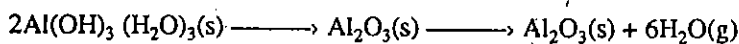
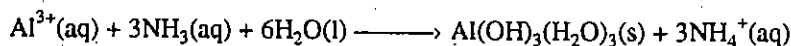
बीकर में रखे आयरन(II) ऑक्सैलेट अवक्षेप में पोटैशियम ऑक्सैलेट का गरम विलयन (15 cm<sup>3</sup> आसुत जल में 5.0 g घोलकर) मिलाएं। विलयन में धीरे-धीरे विलोडित करें। एक मापक सिलिंडर में 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (20 cm<sup>3</sup>) लें। विलयन को विलोडित करते हुए धीरे-धीरे ड्रापर की मदद से हाइड्रोजन परऑक्साइड मिलाएं। एक बार में कुछ बूंदें ही मिलाएं ताकि ताप 40°C के आसपास ही बना रहे। कुल मिलाकर 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  के 20 cm<sup>3</sup> मिलाएं। मिलाने में 30 मिनट तक का समय लग सकता है।

## 13.2 प्रयोग 4 : ऐलुमिनियम(III) ऑक्साइड के रूप में ऐलुमिनियम का निर्धारण

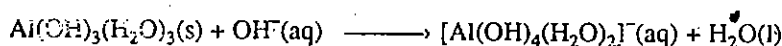
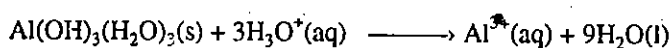
इस प्रयोग में आप ऐलुमिनियम ऑक्साइड के रूप में ऐलुमिनियम का निर्धारण करेंगे।

### 3.2.1 सिद्धांत (Principle)

अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में जलाय अमोनिया विलयन द्वारा ऐलुमिनियम आयनों को ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। अवक्षेप को छानकर अमोनियम क्लोराइड अथवा अमोनियम नाइट्रेट विलयन से धो लिया जाता है। अवक्षेप को निर्जल ऑक्साइड के रूप में ज्वलित करने के बाद  $Al_2O_3$  के रूप में तोल लिया जाता है।



ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड उभयधर्मी (amphoteric) होता है जैसाकि निम्नलिखित अभिक्रियाओं से स्पष्ट होता है :



ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेपण लगभग pH 4 पर आरंभ होता है और pH 6.5 से 7.5 के बीच होने पर पूर्ण हो जाता है। इसलिए विलयन के pH को समझित करने के लिए टोस अमोनियम क्लोराइड मिलाया जाता है और मेथिल रेड का सूचक (indicator) के रूप में उपयोग किया जाता है।

यदि विश्लेषण करने के लिए लिए गए नमूने और निर्मित ऐलुमिनियम ऑक्साइड का भार ज्ञात हो, तो नमूने में ऐलुमिनियम की प्रतिशत मात्रा निर्धारित की जा सकती है।

### 3.2.2 आवश्यकताएं (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
पोटेश फिट्करी	बीकर 400 cm <sup>3</sup>	1
जलीय अमोनिया	बीकर 250 cm <sup>3</sup>	1
मेथिल रेड सूचक	बुन्सन बर्नर	1
अमोनियम क्लोराइड	मृद्नलिका त्रिकोण	1
आसुत जल	जलशोषित्र	1
	फनल कौंच	1
	कौंच की छड़	1
	संदंशिका	1
	रबर पुलिसमैन	1
	सिलिका क्रुसिबल	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	धावन बोतल	1
	वाच स्लास	1
	ह्वाटमन निस्स्यंदन पत्र नं० 41	1 सर्कल
	तार की जाली	1

### 3.2.3 कार्यविधि (Procedure)

1. एक तोलन बोतल में 1.5 g से 2.0 g पोटेश फिट्करी ठीक-ठीक तोलकर, 400 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें और 150 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोल लें। वैकल्पिक रूप से आपके परामर्शदाता द्वारा तैयार विलयन के

25 cm<sup>3</sup> लें और उसमें आसुत जल मिलाकर 150 cm<sup>3</sup> बना लें। बीकर में एक काँच की छड़ डालकर वाच स्लास से ढक दें। 5.0 g शुद्ध अमोनियम क्लोराइड और कुछ बूँदें मेथिल रेड सूचक की मिलाकर तार की जाती के ऊपर रखें और उबलने तक गरम करें। लगातार विलोडित करते हुए बूँद-बूँद करके अमोनिया विलयन (1:1) मिलाएँ जब तक कि विलयन का रंग बदलकर पीला न हो जाए। अमोनिया विलयन की बहुत अधिक मात्रा न मिलाएँ क्योंकि उभयधर्मी होने के कारण ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड उसमें घुल जाता है। लगभग दो मिनट तक गरम करें।

2. ह्वाटमन निस्संदन पत्र नं 42 के छोटे-छोटे टुकड़े बनाकर 250 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। आसुत जल की पर्याप्त मात्रा मिलाएँ ताकि निस्संदन पत्र निमज्जित हो जाए। वाच स्लास से ढक दें और गरम करके निस्संदन पत्र को विघटित कर लें। यदि आवश्यक हो, तो 2 cm<sup>3</sup> सान्द्र नाइट्रिक अम्ल मिलाएँ और गरम करें ताकि कागज की लुगदी बन जाए। अमोनिया विलयन मिलाकर लुगदी को उदासीन बना लें।
3. एक चम्मच लुगदी मिला कर अवक्षेप को ह्वाटमन निस्संदन पत्र नं 41 में छान लें। ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड जिलेटिनी होता है और वह कठिनाई से छनता है। लेकिन, अवक्षेप लुगदी पर अधिशोषित होकर शीघ्रतापूर्वक छनता है। अवक्षेप को गरम 2 प्रतिशत अमोनियम नाइट्रेट अथवा अमोनियम क्लोराइड विलयन से भलीभाँति धो लें (पहले मेथिल रेड सूचक का उपयोग करते हुए जलीय अमोनिया विलयन मिलाकर धावन विलयन को उदासीन कर लें)। अवक्षेप को केवल गरम पानी से नहीं धोना चाहिए क्योंकि उसका शीघ्र पेप्टीभवन हो जाने से वह निस्संदन पत्र से निकल जाता है। विद्युत् अपघट्य मिलाने से पेप्टीभवन नहीं होता है। अवक्षेप को तब तक धोते जाएँ जब तक धावन (washings) सल्फेट आयनों से मुक्त न हो जाएँ। बीकर और काँच की छड़ से अवक्षेप के अंतिम अंशों को पृथक् करने के लिए पुलिसमैन का उपयोग करें। द्रव को निस्संदन पत्र से पूरी तरह निकल जाने दें।
4. अवक्षेपयुक्त आर्द्र पत्र को स्थिर भार सिलिका क्रुसिबल में स्थानांतरित करें। मंद ज्वाला में धीरे-धीरे गरम करें ताकि नमी निकल जाए। पत्र को सावधानीपूर्वक झुलसने दें और इस बात का ध्यान रखें कि वह आग न पकड़े। पत्र में से धीरे-धीरे धुआँ निकलने दें। धुएँ की मात्रा का बढ़ना इस बात का संकेत देता है कि पत्र आग पकड़ने वाला है। अतः बर्नर को तुरंत कुछ समय के लिए हटा दें। जब कागज पूरी तरह से झुलस जाए, क्रुसिबल को तेज गरम करें।

पेप्टीभवन (Peptization) प्रक्रम है जिसमें कोई जेल का ऊर्णित (flocculated) अवस्था, परिक्षिप्त (disperse) होकर द्रव बना होता है।

ताप बढ़ाकर 1200°C कर लें। उसके लिए या तो फुंकनी (blow pipe) बर्नर का उपयोग करें अथवा क्रुसिबल को मफल भट्टी में गरम करें जिसका ताप 1200°C पर स्थिर रखा गया हो।

लगभग 30 मिनट तक गरम करें ताकि Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> अनारद्रताग्राही (nonhygroscopic) हो जाए। अवक्षेप सहित क्रुसिबल को 1-2 मिनट तक ठंडा होने दें। उसके बाद संदर्शिका की मदद से गरम क्रुसिबल को जलशोषित्र में रखें। क्रुसिबल और अवक्षेप को सामान्य ताप तक ठंडा होने दें। ठीक-ठीक तोलकर भार नोट कर लें। तापन, शीतलन और तोलन की क्रियाओं को तब तक दोहराएँ जब तक स्थिर भार प्राप्त न हो जाए।

### 3.2.4 प्रेक्षण (Observations)

#### फिटकरी का भार

- i) खाली तोल बोतल का भार = ..... g
- ii) तोल बोतल + फिटकरी का भार = ..... g
- iii) फिटकरी को बीकर में स्थानांतरित करने के बाद तोल बोतल का भार = ..... g

#### क्रुसिबल का भार

- iv) क्रुसिबल का पहला भार = ..... g
- v) क्रुसिबल का दूसरा भार = ..... g

#### क्रुसिबल + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> का भार

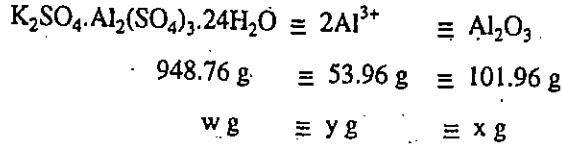
- vi) क्रुसिबल + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> का पहला भार = ..... g
- vii) क्रुसिबल + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> का दूसरा भार = ..... g

### 3.2.5 परिकलन (Calculations)

पोटैश फिटकरी में  $Al^{3+}$  आयनों की प्रतिशत मात्रा इस प्रकार परिकलित करें।

$$\begin{aligned} \text{प्रयोग के लिए पोटैश फिटकरी का लिया गया भार} &= \text{ii) - iii) g} \\ &= w \text{ g} \\ \text{निर्मित } Al_2O_3 \text{ का भार} &= \text{vii) - v) g} \\ &= x \text{ g} \end{aligned}$$

आप जानते हैं कि पोटैश फिटकरी ( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ) के एक मोल में  $Al^{3+}$  आयनों के दो मोल होते हैं जो अवक्षेपण और ज्वलन के पश्चात् एक मोल ऐलुमिना में परिवर्तित हो जाते हैं। इस प्रकार



इसलिए  $x \text{ g } Al_2O_3$  में  $Al^{3+}$  आयनों का भार

$$y = \frac{53.96 \times x}{101.96} \text{ g}$$

इस प्रकार  $y \text{ g } Al^{3+}$  आयन विश्लेषण के लिए लिए गए  $w \text{ g}$  पोटैश फिटकरी में विद्यमान हैं। इसलिए पोटैश फिटकरी में  $Al^{3+}$  आयनों की प्रतिशत मात्रा

$$\begin{aligned} \% Al^{3+} &= \frac{y}{w} \times 100 \\ &= \frac{53.96}{101.96} \times \frac{x}{w} \times 100\% \end{aligned}$$

$\% Al = \frac{53.96}{101.96} \times \frac{\text{निर्मित } Al_2O_3 \text{ का भार}}{\text{लिए गए फिटकरी का भार}} \times 100\%$
---

इस मान की तुलना पोटैश फिटकरी में  $Al^{3+}$  आयनों की सैद्धांतिक प्रतिशत मात्रा से करें। सैद्धांतिक दृष्टि से 948.76 g पोटैश फिटकरी में 53.96 g  $Al^{3+}$  आयन होते हैं। इसलिए पोटैश फिटकरी में  $Al^{3+}$  आयनों की सैद्धांतिक प्रतिशत मात्रा,

$$\% Al \text{ (सैद्धांतिक)} = \frac{53.96}{948.76} \times 100\% = 5.69\%$$

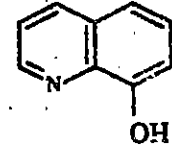
यदि आपने सावधानीपूर्वक प्रयोग किया हो तो प्रायोगिक और सैद्धांतिक मानों में 0.5% से अधिक का अंतर नहीं होगा। इसी प्रकार की प्रक्रिया का अनुसरण कर किसी भी अन्य ऐलुमिनियम यौगिक में  $Al^{3+}$  आयनों की प्रतिशत मात्रा परिकलित की जा सकती है।

### 3.2.6 परिणाम

आप अपने परिणाम अपने परामर्शदाता के निर्देशानुसार नीचे दिए गए किसी भी रूप में रिपोर्ट कर सकते हैं।

$$\begin{aligned} \text{निर्मित } Al_2O_3 \text{ का भार} &= \dots\dots\dots \text{ g} \\ \text{अथवा} & \\ \text{पोटैश फिटकरी में } Al^{3+} \text{ आयनों का प्रतिशत} &= \dots\dots\dots \% \end{aligned}$$

### 3.3 प्रयोग 5 : ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलिनेट के रूप में ऐलुमिनियम का निर्धारण



8-Hydroxyquinoline

प्रयोग 4 में आपने पोटैश फिटकरी में ऐलुमिनियम ऑक्साइड के रूप में ऐलुमिनियम आयनों का निर्धारण किया। इस प्रयोग में आप ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलिनेट के रूप में अर्थात् ऑक्सीनेट के रूप में ऐलुमिनियम आयनों का निर्धारण करेंगे।

#### 3.3.1 सिद्धांत

pH 5.0 पर अमोनियम ऐसीटेट-ऐसीटिक अम्ल उभय-प्रतिरोधी (buffer) विलयन से ऐलुमिनियम आयनों को ऐलुमिनियम(III) ऑक्सीनेट के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। इसके लिए 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन (ऑक्सीन) का ऐसीटिक अम्ल में बना विलयन मिलाया जाता है। अवक्षेप को सिन्दरित काँच क्रुसिबल में छान लिया जाता है। उसके बाद पानी से धोकर 130-140°C पर विद्युत् अवन में सुखा लिया जाता है और ऐलुमिनियम(III) ऑक्सीनेट के रूप में तोल लिया जाता है।



#### 3.3.2 आवश्यकताएँ (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
पोटैश फिटकरी	बीकर 400 cm <sup>3</sup>	1
सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	बीकर 250 cm <sup>3</sup>	1
ऐसीटिक अम्ल	बुन्सन बर्नर	1
अमोनियम ऐसीटेट	जलशोषित्र	1
8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन	निस्यंदन उपकरण	1
	काँच की छड़	1
	संदशिका	1
	रबर पुलिसमैन	1
	सिन्दरित काँच क्रुसिबल (G.F.)	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	धावन बोतल	1
	वाच स्लास	1
	जल-अवगाह	1
	तार की जाली	1

#### 3.3.3 कार्यविधि (Procedure)

एक तोल बोतल में लगभग 0.5 g पोटैश फिटकरी ठीक-ठीक तोलकर 400 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें और 20-25 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोल लें। वैकल्पिक रूप से अपने परामर्शदाता द्वारा बनाए गए विलयन के 25 cm<sup>3</sup> लें। 1 cm<sup>3</sup> सान्द्र HCl मिलाएँ और जल मिलाकर 150 cm<sup>3</sup> बना लें। इसके बाद 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन (ऑक्सीन) अभिकर्मक (20% ऐसीटिक अम्ल में 10% विलयन) के 5-6 cm<sup>3</sup> मिलाएँ और 70-80°C तक गरम करें। धीरे-धीरे 2M अमोनियम ऐसीटेट विलयन के 25 cm<sup>3</sup> बूंद-बूंद करके मिलाएँ। लगातार विलोडित करते रहें ताकि पूर्ण अवक्षेपण सुनिश्चित हो जाए। यदि अधिश्लवी (supernatant) द्रव का पीले से नारंगी रंग हो, तो इसका अर्थ हुआ कि 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन की पर्याप्त मात्रा मिलाई गई है। अवक्षेप को उबलते जल-अवगाह में आधे घंटे तक गरम करें ताकि अवक्षेप रानेदार हो जाए तथा आसानी से छाना जा सके। ठंडा होने दें।

अवक्षेप को G4 रंगता की स्थिर भार सिन्दरित काँच क्रुसिबल में छान लें। अवक्षेप को पहले गरम पानी से और फिर ठंडे पानी से धो लें। तब तक धोते जाएं जब तक निस्यंद लगभग रंगहीन न हो जाए। अवक्षेप को 130-140°C पर विद्युत् शुष्कन अवन में सुखा लें। जल शोषित्र में ठंडा करके  $Al(C_9H_6NO)_3$  के रूप में तोल लें। तापन, शीतलन, और तोलन की क्रिया तब तक करते जाएं जब तक भार स्थिर न हो जाए।

### 3.3.4 प्रेक्षण (Observations)

पोटैश फिटकरी का भार

- i) खाली तोल-बोतल का भार = .....g  
 ii) तोल-बोतल + पोटैश फिटकरी का भार = .....g  
 iii) पोटैश फिटकरी को स्थानांतरित करने के बाद तोल-बोतल का भार = .....g

सिन्दरित क्रुसिबल का भार

- iv) सिन्दरित क्रुसिबल का पहला भार = .....g  
 v) सिन्दरित क्रुसिबल का दूसरा भार = .....g

सिन्दरित काँच क्रुसिबल + अवक्षेप का भार

- vi) क्रुसिबल + अवक्षेप का पहला भार = .....g  
 vii) क्रुसिबल + अवक्षेप का दूसरा भार = .....g

### 3.3.5 परिकलन (Calculations)

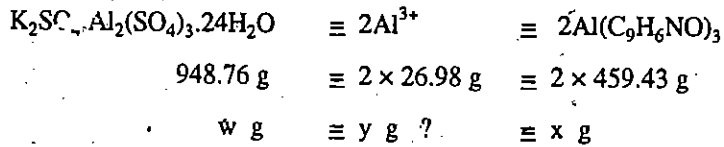
पोटैश फिटकरी में ऐलुमिनियम आयनों की प्रतिशत मात्रा इस प्रकार परिकलित करें।

प्रयोग के लिए प्रयुक्त पोटैश फिटकरी का भार = ii) - iii) g  
 = w g

निर्मित  $Al(C_9H_6NO)_3$  का भार = vii) - vi) g = x g

आप जानते हैं कि पोटैश फिटकरी ( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ) के एक मोल में ऐलुमिनियम आयनों के दो मोल होते हैं जो ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलिनेट के दो मोलों में परिवर्तित हो जाते हैं।

इस प्रकार



इसलिए x g  $Al(C_9H_6NO)_3$  में  $Al^{3+}$  आयनों की मात्रा,

$$y = \frac{26.98}{459.43} \times x \text{ g}$$

$Al^{3+}$  आयनों के ये y g विश्लेषण के लिए प्रयुक्त पोटैश फिटकरी के w g में विद्यमान हैं। इसलिए पोटैश फिटकरी में  $Al^{3+}$  आयनों की प्रतिशत मात्रा

$$\begin{aligned} \% Al^{3+} &= \frac{y}{w} \times 100 \\ &= \frac{26.98 \times x}{459.43 \times w} \times 100 \% \end{aligned}$$

$$\% Al^{3+} = \frac{26.98 \times \text{निर्मित } Al(C_9H_6NO)_3 \text{ का भार}}{459.43 \times \text{प्रयुक्त पोटैश फिटकरी का भार}} \times 100 \%$$



इस मान की पोटैश फिटकरी में  $Al^{3+}$  आयनों की सैद्धांतिक प्रतिशत मात्रा (5.69%) जिसे प्रयोग 4 में परिकलित किया गया है) के साथ तुलना कीजिए।

यदि आपने प्रयोग सावधानीपूर्वक किया हो, तो प्रायोगिक और परिकलित मानों में 0.5% से अधिक का अंतर नहीं होना चाहिए। इसी प्रकार, आप किसी भी अन्य पदार्थ में  $Al^{3+}$  आयनों की प्रतिशत मात्रा परिकलित कर सकते हैं।

### 3.3.6 परिणाम (Result)

आप परिणाम को परामर्शदाता के निर्देशानुसार नीचे दिए गए किसी भी रूप में लिख सकते हैं।

निर्मित  $Al(C_9H_6NO)_3$  का भार = ..... g  
अथवा

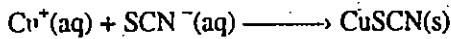
पोटैश फिटकरी में ऐलुमिनियम आयनों की प्रतिशत मात्रा = ..... %

## 3.4 प्रयोग 6 : कॉपर(I) थायोसायनेट के रूप में तांबे का निर्धारण

इस प्रयोग में आप टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट अथवा कॉपर(II) सल्फेट में ताम्र आयनों का भारात्मक निर्धारण करेंगे।

### 3.4.1 सिद्धांत

ताम्र आयनों को हल्के अम्लीय विलयन से अमोनियम थायोसायनेट विलयन मिलाकर कॉपर(I) थायोसायनेट के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। जैसा कि आप जानते हैं, कॉपर(II) आयन, विलयन में +2 ऑक्सीकरण अवस्था में पाए जाते हैं। पहले वे सल्फ्यूरस अम्ल द्वारा +1 ऑक्सीकरण अवस्था में अपचित किए जाते हैं और उसके बाद कॉपर(I) थायोसायनेट के रूप में अवक्षेपित होते हैं। अवक्षेप को सिलिकेट काँच क्रुसिबल में छानकर 0.1% अमोनियम थायोसायनेट विलयन से धो लिया जाता है। उसके बाद  $120^\circ C$  पर सुखाकर कॉपर(I) थायोसायनेट के रूप में तोल लिया जाता है।



यदि विश्लेषण के लिए प्रयुक्त नमूने का भार और निर्मित कॉपर(I) थायोसायनेट का भार ज्ञात हो, तो नमूने में कॉपर(II) आयनों की प्रतिशत मात्रा निर्धारित की जा सकती है।

### 3.4.2 आवश्यकताएँ (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
टेट्राऐम्मीनकॉपर(II) सल्फेट	बीकर $400cm^3$	1
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	बीकर $250cm^3$	1
सोडियम अथवा अमोनियम	बुन्सन बर्नर	1
हाइड्रोजन सल्फाइड अथवा	जलशोषित्र	1
सल्फ्यूरस अम्ल	निस्संदन उपकरण	1
अमोनियम थायोसायनेट	काँच की छड़	1
ऐथेनॉल	संदशिका	1
आसुत जल	रबर पुलिसमैन	1
	सिलिकेट काँच क्रुसिबल G4	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	धावन बोतल	1
	र.च ग्लास	1
	जल अवगाह	1
	तार की जाली	1

### 3.4.3 कार्यविधि (Procedure)

एक तौल बोतल में लगभग 0.4 g ताम्र संकुल ठीक-ठीक तौलकर 400 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। उसे 150 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोलें। वैकल्पिक रूप से अपने परामर्शदाता द्वारा तैयार किए गए विलियन के 25 cm<sup>3</sup> एक 400 cm<sup>3</sup> बीकर में लेकर उसमें 100-125 cm<sup>3</sup> आसुत जल मिलाएं। 2 से 3 cm<sup>3</sup> तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गिलाकर अम्लीय बना लें ताकि विलयन लिटमस के लिए स्पष्ट रूप से अम्लीय हो जाए। इसमें 2-3 cm<sup>3</sup> सोडियम अथवा अमोनियम हाइड्रोजन सल्फाइड अथवा 20-30 cm<sup>3</sup> संतृप्त सल्फ्यूरस अम्ल विलयन मिलाएं। एक काँच की छड़ डालकर बीकर को वाच ग्लास से ढक दें। उबलते-तक गरम करें। यह सुनिश्चित कर लें कि द्रव के ऊपर वाष्प से सल्फर डाइऑक्साइड की स्पष्ट गंध आए (अम्लीकृत K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> पत्र से जांच कर लें)।

लगातार विलोडित करते हुए धीरे-धीरे 10% अमोनियम थायोसायनेट विलयन मिलाएं ताकि कॉपर (I) थायोसायनेट का सफेद अवक्षेप प्राप्त हो जाए। पूर्ण अवक्षेपण के लिए अमोनियम थायोसायनेट की किंचित अधिक मात्रा मिलाएं। मातृ द्राव को रंगहीन होना चाहिए और सल्फर डाइऑक्साइड की गंध आनी चाहिए। लगभग आधे घंटे तक उबलते जल अवगाह में पाचन करें। लगभग दो घंटे तक अथवा बेहतर होगा रात भर स्थिर रहने दें ताकि अवक्षेप संहत (compact) होकर बीकर की तली में बैठ जाए।

G4 रन्धता की स्थिर भार सिन्दरित काँच क्रुसिबल में अवक्षेप को छान लें। कॉपर(I) थायोसायनेट के ऑक्सीकरण को रोकने के लिए अवक्षेप को कई बार 0.1% अमोनियम थायोसायनेट विलयन से धो लें जिसमें सल्फ्यूरस अम्ल मिला हो। अंत में कई बार 20% ऐथेनॉल से धोएं ताकि निस्यंद SCN<sup>-</sup> आयनों से मुक्त हो जाए (निस्यंद का FeCl<sub>3</sub> विलयन से परीक्षण करें)। अवक्षेप को 110-120°C पर स्थिर भार होने तक सुखाएं। आधे घंटे तक जलशोषित्र में रखने के बाद CuSCN के रूप में तौल लें। तापन, शीतलन और तौलन को तब तक दोहराएं जब तक भार स्थिर न हो जाए।

### 3.4.4 प्रेक्षण (Observations)

संकुल का भार

- i) खाली तौल बोतल का भार = ..... g  
 ii) तौल बोतल +संकुल का भार = ..... g  
 iii) संकुल को बीकर में स्थानांतरित करने के बाद तौल बोतल का भार = ..... g

सिन्दरित क्रुसिबल का भार

- iv) सिन्दरित क्रुसिबल का पहला भार = ..... g  
 v) सिन्दरित क्रुसिबल का दूसरा भार = ..... g

सिन्दरित क्रुसिबल + CuSCN का भार

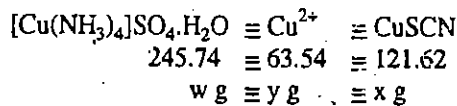
- vi) क्रुसिबल + CuSCN का पहला भार = ..... g  
 vii) क्रुसिबल + CuSCN का दूसरा भार = ..... g

### 3.4.5 परिकलन (Calculations)

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O में Cu<sup>2+</sup> आयनों का प्रतिशत इस प्रकार परिकलित कीजिए :

$$\begin{aligned} \text{विश्लेषण के लिए प्रयुक्त संकुल का भार} &= \text{ii) - iii) = } w \text{ g} \\ \text{निर्मित CuSCN का भार} &= \text{vii) - v) = } x \text{ g} \end{aligned}$$

आप जानते हैं कि [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O के एक मोल में Cu<sup>2+</sup> आयनों का एक मोल होता है जो NH<sub>4</sub>SCN के साथ अभिक्रिया के बाद CuSCN के एक मोल में परिवर्तित हो जाते हैं।



इसलिए x g CuSCN में Cu<sup>2+</sup> आयनों का भार

$$y = \frac{63.54}{121.62} \times x \text{ g}$$

$\text{Cu}^{2+}$  आयनों के ये  $y$  g, विश्लेषण के लिए प्रयुक्त संकुल के  $w$  g में विद्यमान हैं। इसलिए संकुल में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों का प्रतिशत इस प्रकार होगा,

$$\% \text{Cu}^{2+} = \frac{y}{w} \times 100$$

अथवा  $\% \text{Cu}^{2+} = \frac{63.54 \times x}{121.62 \times w} \times 100$

$$\% \text{Cu}^{2+} = \frac{63.54}{121.62} \times \frac{\text{निर्मित CuSCN का भार}}{\text{लिए गए संकुल का भार}} \times 100\%$$

इस मान की तुलना, संकुल में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों की सैद्धांतिक प्रतिशत मात्रा से करें। सिद्धांत रूप में 245.74 g संकुल में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों के 63.54 g होते हैं। इसलिए संकुल में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों का सैद्धांतिक प्रतिशत,

$$\% \text{Cu}^{2+} (\text{सैद्धांतिक}) = \frac{63.54}{245.74} \times 100 \% = 25.86 \%$$

यदि आपने प्रयोग सावधानीपूर्वक किया हो, तो प्रायोगिक और सैद्धांतिक मानों में 0.5% से अधिक का अंतर नहीं होना चाहिए। इसी प्रकार की प्रक्रिया का अनुसरण कर अन्य किसी भी यौगिक में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों का प्रतिशत परिकलित किया जा सकता है।

### 3.4.6 परिणाम (Result)

अपने परामर्शदाता के निर्देशानुसार आप अपने परिणाम को नीचे दिए गए किसी भी रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

निर्मित CuSCN का भार = ..... g  
अथवा

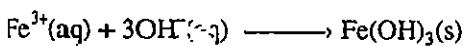
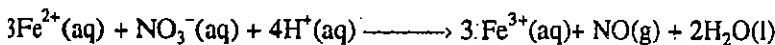
टेट्राएमीनकॉपर(II) सल्फेट संकुल में  $\text{Cu}^{2+}$  आयनों का प्रतिशत = .....%

## 3.5 प्रयोग 7 : आयरन(III) ऑक्साइड के रूप में लोहे का निर्धारण

इस प्रयोग में पोटेशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरैट(III) संकुल में लोहे का निर्धारण किया जाएगा। इसमें पहले आयरन(III) का आयरन(II) हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपण किया जाएगा और उसके बाद अवक्षेपण के ज्वलन से आयरन(III) ऑक्साइड प्राप्त किया जाएगा।

### 3.5.1 सिद्धांत

आयरन(III) विलयन में जलीय अमोनिया विलयन मिलाकर लोहे का आयरन(III) हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपण किया जाता है। क्योंकि आयरन(II) हाइड्रॉक्साइड, जलीय अमोनिया द्वारा आंशिक रूप में अवक्षेपित होता है, इसलिए अवक्षेपण से पहले तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में सान्द्र नाइट्रिक अम्ल द्वारा आयरन(II) को आयरन(III) में ऑक्सीकृत किया जाता है। आयरन(III) हाइड्रॉक्साइड के अवक्षेप को छानकर धो लिया जाता है और फिर आयरन(III) ऑक्साइड के रूप में ज्वलित कर तोल लिया जाता है :



### 3.5.2 आवश्यकताएं (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
पोटेशियम ट्राइऑक्सेलेटोफेरेट(III)	बीकर 400 cm <sup>3</sup>	1
नाइट्रिक अम्ल	बीकर 250 cm <sup>3</sup>	1
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	बुन्सन बर्नर	1
जलीय अमोनिया	मुद्नलिका त्रिकोण	1
अमोनियम नाइट्रेट	जलशोषित्र	1
आसुत जल	फनल कौंच	1
	कौंच की छड़	1
	संदशिका	1
	रबर पुलिसमैन	1
	सिलिका क्रुसिबल	1
	त्रिपाद स्टैंड	1
	धावन बोटल	1
	वाच स्लास	1
	जल अवगाह	1
	तोल बोटल	1
	ह्वाटमन निस्यंदन पत्र नं. 41	1
	तार की जाली	1

### 3.5.3 कार्यविधि (Procedure)

अमोनिया कांच की बोटल से सिलिका को सूक्ष्म मात्रा में घोल लेती है। अतः अमोनिया की बोटल में सिलिका निलंबित रहती है। यदि अवक्षेपण के लिए बिना छनी अमोनिया का उपयोग किया जाए तो अवक्षेप के भार में सिलिका का भार भी मिल जाएगा।

एक टोल बोटल में लगभग 1.2 g पोटेशियम ट्राइऑक्सेलेटोफेरेट(III) को ठीक-ठीक तोलकर 400 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। उसमें 20-25 cm<sup>3</sup> आसुत जल मिलाएं। वैकल्पिक रूप से अपने परामर्शदाता द्वारा तैयार किए गए आयरन विलयन के 25 cm<sup>3</sup> लें। उसमें 1 cm<sup>3</sup> सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल और 3 cm<sup>3</sup> सान्द्र नाइट्रिक अम्ल मिलाएं। बीकर में एक कौंच की छड़ डालकर वाच स्लास से ढक दें। तार की जाली का उपयोग करते हुए बीकर को बर्नर के ऊपर धूम छत्र में तब तक गरम करें जब तक नाइट्रोजन डाइऑक्साइड के भूरे रंग के धूम आने रुक न जाएं और विलयन का रंग गहरा पीला न हो जाए। ठंडा करने के बाद बीकर के पार्श्वों को धो लें और आसुत जल मिलाकर विलयन 200 cm<sup>3</sup> बना लें। उबलने तक गरम करें। ज्वाला को हटाकर धीरे-धीरे शुद्ध निस्यंदित 1:1 अमोनिया विलयन (50% अमोनिया, 50% पानी) की कुछ अधिक मात्रा मिलाएं ताकि बीकर में द्रव के ऊपर मौजूद वाष्प से अमोनिया की गंध आने लगे (लाल लिटमस कागज अथवा HCl में निम्नजित छड़ से जांच कर लें)। इससे लोहे का पूर्ण अवक्षेपण सुनिश्चित होता है।

एक चम्मच निस्यंद पत्र लुगदी को अवक्षेप में मिलाएं और लगभग 20 मिनट तक उबलते जल अवगाह में पाचन करें। बीकर के पार्श्व से अमोनिया विलयन मिलाकर पूर्ण अवक्षेपण की जांच कर लें। अधिक लवी द्रव रंगहीन होना चाहिए।

अवक्षेप को नीचे बैठने दें। ह्वाटमन निस्यंदन पत्र नं. 41 द्वारा निधारकर छान लें। इस अवस्था में अवक्षेप को बीकर से पृथक न होने दें अन्यथा वह निस्यंदन पत्र के रंधों को बंद कर देगा। निस्यंदन पत्र में दो तिहाई से अधिक द्रव न भरें।

बीकर में अवक्षेप को गरम 2% अमोनियम नाइट्रेट विलयन से तीन-चार बार धो लें। धावन द्रव का अगला भाग मिलाने से पहले पिछले भाग को पूर्णतया बह जाने दें। निस्यंद का क्लोराइड आयनों की अनुपस्थिति के लिए परीक्षण करें (तनु नाइट्रिक अम्ल और सिल्वर नाइट्रेट विलयन के साथ परीक्षण करने पर सफेद अवक्षेप अथवा आविलता (turbidity) उत्पन्न नहीं होना चाहिए)।

धावन बोतल से गरम पानी की सहायता से अवक्षेप को पूर्णतया निस्स्यंदन पत्र में स्थानांतरित करें। काँच की छड़ और बीकर के पार्श्वों से चिपके अवक्षेप को रबर पुलिसमैन की मदद से पृथक कर लें।

जब निस्स्यंदन पत्र पूर्णतया अपवाहित (drained) हो जाए, उसके किनारों को मोड़कर तुली हुई सिलिका क्रूसिबल में स्थानांतरित कर दें। बहुत मंद ज्वाला में सावधानीपूर्वक गरम करें ताकि निस्स्यंदन पत्र आग पकड़े बिना धीरे-धीरे झुलस जाए। यदि पत्र आग पकड़ ले तो बर्नर को हटाकर क्रूसिबल को ढकने से ढक दें। पत्र के पूर्णतया झुलस जाने के बाद कार्बन को यथाशक्य निम्नतम ताप पर जलने दें। आयरन(III) ऑक्साइड के अपचयन से बचने के लिए आवश्यक है कि हवा मुक्त रूप से उपलब्ध हो। अंत में लाल ताप पर 15 मिनट के लिए अवक्षेप का ज्वलन करें। क्रूसिबल में ज्वाला को न आने दें अन्यथा वह अवक्षेप का धमन कर देगी। अवक्षेप को 1-2 मिनट तक ठंडा होने दें और उसके बाद जलशोषित्र में ठंडा करें। सामान्य ताप तक ठंडा होने पर क्रूसिबल को तोल लें। तापन, शीतलन और तोलन को तब तक दोहराएं जब तक भार स्थिर न हो जाए।

धावन के लिए अमोनियम नाइट्रेट विलयन के स्थान पर अमोनियम क्लोराइड विलयन का उपयोग नहीं किया जा सकता है क्योंकि ज्वलन के दौरान वाष्पशील  $FeCl_3$  बनेगा जिससे अवक्षेप के भार में कमी हो जाएगी।

### 3.5.4 प्रेक्षण (Observations)

#### संकुल का भार

- i) रिक्त तोल बोतल का भार = .....g  
 ii) तोल बोतल + संकुल का भार = .....g  
 iii) संकुल के स्थानांतरण के बाद तोल बोतल का भार = .....g

#### क्रूसिबल का भार

- iv) रिक्त सिलिका क्रूसिबल का पहला भार = .....g  
 v) रिक्त सिलिका क्रूसिबल का दूसरा भार = .....g

#### क्रूसिबल + आयरन(III) ऑक्साइड का भार

- vi) क्रूसिबल + आयरन(III) ऑक्साइड का पहला भार = .....g  
 vii) क्रूसिबल + आयरन(III) ऑक्साइड दूसरा भार = .....g

### 3.5.5 परिकलन (Calculations)

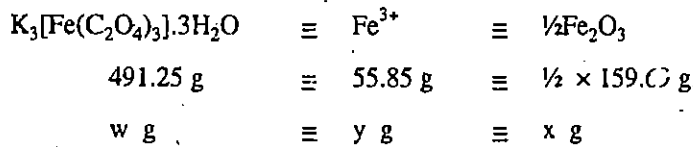
पोटैशियम ट्राइऑक्सेलेटोफेरेट(III) में  $Fe^{3+}$  आयनों का प्रतिशत इस प्रकार परिकलित करें :

विश्लेषण के लिए प्रयुक्त संकुल का भार = ii)-iii) g = w g.

निर्मित  $Fe_2O_3$  का भार = vii)-v) g = x g

आप जानते हैं कि ट्राइऑक्सेलेटोफेरेट(III),  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ , के एक मोल में  $Fe^{3+}$  आयनों का एक मोल होता है जो अवक्षेपण और ज्वलन के बाद  $Fe_2O_3$  के आधे मोल में परिवर्तित हो जाता है।

इस प्रकार,



इसलिए  $Fe_2O_3$  के x g में  $Fe^{3+}$  का भार

$$y = \frac{55.85}{79.85} \times x \text{ g}$$

$Fe^{3+}$  आयनों के ये y g, विश्लेषण के लिए प्रयुक्त संकुल के w g में उपस्थित हैं। इसलिए संकुल में  $Fe^{3+}$  आयनों का प्रतिशत,

$$\%Fe^{3+} = \frac{y}{w} \times 100\%$$

$$= \frac{55.85}{79.85} \times \frac{x}{w} \times 100\%$$

$$\%Fe^{3+} = \frac{55.85 \times \text{निर्मित } Fe_2O_3 \text{ का भार} \times 100}{79.85 \times \text{प्रयुक्त पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरैट(III) का भार}}$$

इस मान की तुलना पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरैट(III) में  $Fe^{3+}$  आयनों की सैद्धांतिक प्रतिशत मात्रा से कीजिए। सिद्धांत रूप में 491.25 g संकुल में  $Fe^{3+}$  आयनों के 55.85 g होते हैं।

इसलिए संकुल में  $Fe^{3+}$  आयनों का सैद्धांतिक प्रतिशत,

$$\%Fe = \frac{55.85}{491.25} \times 100\% = 11.37\%$$

यदि आपने प्रयोग सावधानीपूर्वक किया हो, तो प्रायोगिक और सैद्धांतिक मानों में 0.5% से अधिक का अंतर नहीं होना चाहिए। इसी प्रकार प्रक्रिया का अनुसरण कर किसी भी आयरन यौगिक में  $Fe^{3+}$  आयनों की प्रतिशत मात्रा परिकलित की जा सकती है।

### 3.5.6 परिणाम (Result)

आप परिणाम को परामर्शदाता के निर्देशानुसार नीचे दिए गए किसी भी रूप में रिपोर्ट कर सकते हैं।

निर्मित  $Fe_2O_3$  का भार = ..... g. अथवा

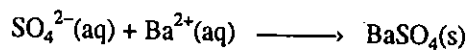
पोटैशियम ट्राइऑक्सीलेटोफेरैट(III) में  $Fe^{3+}$  आयनों का प्रतिशत = ..... %

## 3.6 प्रयोग 8 : बेरियम सल्फेट के रूप में सल्फेट आयनों का निर्धारण

इस प्रयोग में आप किसी जलविलेय पदार्थ में सल्फेट आयनों का भारात्मक आकलन करेंगे, जैसे टेट्राएम्मीनकॉपर(II) सल्फेट, पोटैश फिटकरी आदि।

### 3.6.1 सिद्धांत (Principle)

इसमें सल्फेट आयनों को बेरियम सल्फेट के रूप में अवक्षेपित किया जाता है जिसके लिए सल्फेट आयनों के गरम विलयन में बेरियम क्लोराइड का तनु विलयन धीरे-धीरे मिलाया जाता है। सल्फेट आयनों के विलयन को पहले किंचित अम्लीकृत कर लिया जाता है। बेरियम सल्फेट के अवक्षेप को छानकर पानी से धो लिया जाता है। फिर लाल ताप पर सावधानीपूर्वक ज्वलित करने के पश्चात् बेरियम सल्फेट के रूप में तोल लिया जाता है।



यदि विश्लेषण के लिए प्रयुक्त नमूने का भार और निर्मित बेरियम सल्फेट का भार ज्ञात हों, तो नमूने में सल्फेट आयनों का प्रतिशत ज्ञात किया जा सकता है।

### 3.6.2 आवश्यकताएं (Requirements)

रासायनिक द्रव्य	उपकरण	
टेट्राएम्मीनकॉपर(II) सल्फेट	बीकर 400 cm <sup>3</sup>	1
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	बीकर 250 cm <sup>3</sup>	1
बेरियम क्लोराइड विलयन	बुन्सन बर्नर	1
आसुत जल	मृदूनलिका त्रिकोण	1
	जलशोषित्र	1

रासायनिक द्रव्य	उपकरण
	फनल काँच 1
	फनल स्टैंड 1
	काँच की छड़ 1
	संदशिका 1
	रबर पुलिसमैन 1
	सिलिका क्रुसिबल 1
	त्रिपाद स्टैंड 1
	धावन बोतल 1
	वाच ग्लास 1
	जल अवगाह 1
	तोल बोतल 1
	ह्वाटमन निस्यंदन पत्र नं 42 1
	तार की जाली 1

### 3.6.3 कार्यविधि (Procedure)

एक तोतल बोतल में लगभग 0.4 g टेट्राप्रेमीनकोपर(II) सल्फेट संकुल अथवा 0.5 g द्विलवण पोटैश फिटकरी टीक-टीक (निकटतम 0.2 mg तक) तोलकर 400 cm<sup>3</sup> बीकर में डालें। नमूने को 150 cm<sup>3</sup> आसुत जल में घोल लें। वैकल्पिक रूप से अपने परामर्शदाता द्वारा बनाए गए विलयन के 25 cm<sup>3</sup> एक 400 cm<sup>3</sup> बीकर में लें और उसमें 100-125 cm<sup>3</sup> आसुत जल मिलाएं। लगभग 2 cm<sup>3</sup> सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर एक विलोडक छड़ डाल दें और बीकर को वाच ग्लास से ढक दें। अंतर्वस्तुओं के साथ बीकर को उबलने (80-90°C) तक गरम करें।

दूसरे बीकर में बेरियम क्लोराइड विलयन (2%) को उबलने तक (80-90°C) गरम करें।

गरम बेरियम क्लोराइड विलयन को शीघ्रता के साथ, जोर से विलोडित करते हुए, सल्फेट विलयन में मिलाएं। मिश्रण को अच्छी तरह से 2-3 मिनट तक विलोडित करें। बेरियम सल्फेट अवक्षेप को नीचे बैठने दें तथा बीकर के पार्श्व से बेरियम क्लोराइड विलयन मिलाकर पूर्ण अवक्षेपण का परीक्षण करें।

अवक्षेपित बेरियम सल्फेट का 1-2 घंटे तक उबलते जल अवगाह में पाचन करें। अधिप्लवी द्रव स्वच्छ हो जाएगा और अवक्षेप बीकर की तली में बैठ जाएगा।

इस प्रक्रम में आरंभ में बने बेरियम सल्फेट के छोटे-छोटे क्रिस्टलों के पुनर्क्रिस्टलन से बड़े और आसानी से निस्यंदित होने वाले क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

गरम अधिप्लवी द्रव को ह्वाटमन निस्यंदन पत्र नं 42 में निधार लें। इस बात का ध्यान रहे कि निस्यंदन पत्र में दो-तिहाई से अधिक द्रव न भरें। वैकल्पिक रूप से बेरियम सल्फेट के अवक्षेप को चूषण निस्यंदन का उपयोग करते हुए G4 रन्ध्रता के निन्दित काँच क्रुसिबल से निस्यंदित किया जा सकता है।

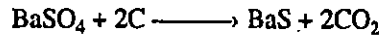
अवक्षेप को आसुत जल से बीकर में धो लें। अधिप्लवी द्रव को निधारकर निस्यंदन पत्र में छान लें। अवक्षेप को गरम जल से जब तक धोते जाएं जब तक निस्यंद क्लोराइड आयनों के लिए नकारात्मक परीक्षण न दे।

अवक्षेप को सावधानीपूर्वक निस्यंदन पत्र में स्थानान्तरित करने के बाद, उसे धावन बोतल द्वारा निस्यंदन पत्र के शंकु में धो लें। काँच की छड़ और बीकर के पार्श्व में चिपके अवक्षेप के अंतिम कणों को स्थानान्तरित करने के लिए रबर पुलिसमैन का प्रयोग करें।

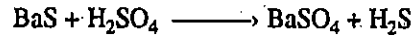
निस्यंदन पत्र को पूर्णतया अपवाहित होने दें अथवा अवक्षेप सहित निस्यंदन पत्र को गरम वायु शंकु में सुखा लें। जब किंचित् आर्द्र रह जाए तो हटा लें। उसे सावधानीपूर्वक मोड़कर एक स्थिर भार सिलिका क्रुसिबल में रखें। निस्यंदन पत्र को मंद ज्वाला में धीरे-धीरे झुलसने दें। जब धुआ निकलना रुक जाए, तो ज्वाला का ताप बढ़ाएं ताकि पत्र राख में बदल जाए और क्रुसिबल मंद लाल चमकने लगे। क्रुसिबल को संदशिका की मदद से घुमाते जाएं ताकि उस पर चिपका कार्बन अथवा तार जल जाए। अंत में क्रुसिबल को 15-20 मिनट तक तेज गरम करें।

क्रुसिबल को हवा में दो मिनट तक ठंडा होने दें। फिर उसे जल शोषित्र में रखकर सामान्य ताप तक ठंडा होने दें। भार को रिकार्ड कर लें। स्थिर भार प्राप्त होने तक क्रुसिबल को गरम करें।

यदि ज्वलन के समय समुचित सावधानी न ली जाए तो निस्यंदन पत्र के कार्बन द्वारा  $BaSO_4$  के आंशिक अपचयन से  $BaS$  प्राप्त हो सकता है।



बाद में हवा में मौजूद  $O_2$  द्वारा बेरियम सल्फाइड पुनः  $BaSO_4$  में ऑक्सीकृत हो जाता है। वैकल्पिक रूप से अवक्षेप का तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की 3-4 बूंदों के साथ उपचार करने के पश्चात् तेज गरम किया जाता है ताकि यदि कोई बेरियम सल्फाइड हो तो वह बेरियम सल्फेट में परिवर्तित हो जाए।



### 3.6.4 प्रेक्षण (Observations)

#### संकुल का भार

- i) रिक्त तोल बोतल का भार = ..... g  
 ii) तोल बोतल + संकुल का भार = ..... g  
 iii) संकुल को बीकर में स्थानांतरित करने के बाद तोल बोतल का भार = ..... g

#### सिलिका क्रुसिबल का भार

- iv) सिलिका क्रुसिबल का पहला भार = ..... g  
 v) सिलिका क्रुसिबल का दूसरा भार = ..... g

#### सिलिका क्रुसिबल + बेरियम सल्फेट का भार

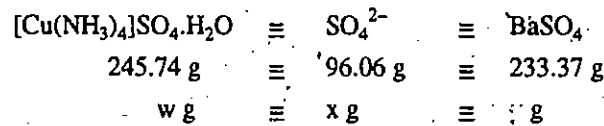
- vi) सिलिका क्रुसिबल + बेरियम सल्फेट का पहला भार = ..... g  
 vii) सिलिका क्रुसिबल + बेरियम सल्फेट का दूसरा भार = ..... g

### 3.6.5 परिकलन (Calculations)

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$  में  $SO_4^{2-}$  आयनों का प्रतिशत इस प्रकार परिकलित करें :

विश्लेषण के लिए प्रयुक्त संकुल का भार = ii) - iii) = w g  
 निर्मित  $BaSO_4$  का भार = vii) - v) = x g

आप जानते हैं कि  $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$  के एक मोल में  $SO_4^{2-}$  आयनों का एक मोल होता है जो  $BaCl_2$  के साथ अभिक्रिया द्वारा  $BaSO_4$  के एक मोल में परिवर्तित हो जाते हैं।



इसलिए x g बेरियम सल्फेट में सल्फेट आयनों का भार,

$$y = \frac{96.06 \times x}{233.37} \text{ g}$$

सल्फेट आयनों के ये y g विश्लेषण के लिए प्रयुक्त संकुल के w g में मौजूद हैं। इसलिए संकुल में सल्फेट आयनों का प्रतिशत,

$$\begin{aligned} \%SO_4^{2-} &= \frac{y}{w} \times 100\% \\ &= \frac{96.06 \times x}{233.37 \times w} \times 100\% \end{aligned}$$



$$\% \text{SO}_4^{2-} = \frac{96.06 \times \text{निर्मित BaSO}_4 \text{ का भार}}{237.37 \times \text{प्रयुक्त संकुल का भार}} \times 100\%$$

इस मान की तुलना संकुल में सल्फेट आयनों के सैद्धांतिक प्रतिशत से कीजिए। सैद्धांतिक रूप से  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  के 245.74 g में  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों के 96.06 g होते हैं।

इसलिए संकुल में  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों का सैद्धांतिक प्रतिशत,

$$\% \text{SO}_4^{2-} \text{ (सैद्धांतिक)} = \frac{96.06}{245.74} \times 100\% = 39.09\%$$

यदि आपने प्रयोग सावधानीपूर्वक किया हो तो, प्रायोगिक तथा सैद्धांतिक मानों में 0.5% से अधिक का अंतर नहीं होना चाहिए। इसी प्रकार की प्रक्रिया का अनुसरण कर आप किसी भी अन्य यौगिक में  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों का प्रतिशत ज्ञात कर सकते हैं।

### 3.6.6 परिणाम

आप अपने परिणाम परामर्शदाता के निर्देशानुसार नीचे दिए गए किसी भी रूप में व्यक्त कर सकते हैं :

निर्मित  $\text{BaSO}_4$  का भार = ..... g  
 अथवा  
 टेट्राएम्मीनकॉपर(II) सल्फेट संकुल में सल्फेट आयनों का प्रतिशत = ..... %

## 3.7 सारांश

इस इकाई में ऐलुमिनियम, तांबा, लोहा और किसी जल विलेय यौगिक में विद्यमान सल्फेट आयनों के भारात्मक निर्धारण का उल्लेख किया गया। हमने पढ़ा कि भारात्मक निर्धारण में निहित विभिन्न प्रचालनों को कैसे किया जाता है तथा इन आयनों का उनके यौगिकों में प्रतिशत कैसे परिकल्पित किया जाता है।

NOTES

11



उत्तर प्रदेश  
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-L 6  
रसायन प्रयोगशाला-II

खंड

2

गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण

इकाई 4	
ऋणायनों की पहचान	5
इकाई 5	
धनायनों की पहचान-I	20
इकाई 6	
धनायनों की पहचान-II	43

## खंड 2 गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण

अकार्बनिक मिश्रण के गुणात्मक विश्लेषण के अंतर्गत मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों और धनायनों की पहचान की जाती है। इस पाठ्यक्रम में गुणात्मक विश्लेषण की चिरप्रतिष्ठित विधियों का अध्ययन किया जाएगा। इन्हें मोटे तौर पर दो वर्गों में विभाजित किया जा सकता है – शुष्क परीक्षण (dry tests) और आर्द्र परीक्षण (wet tests)। शुष्क परीक्षण ठोस नमूनों के साथ प्रायः उच्च ताप पर किए जाते हैं, जबकि आर्द्र परीक्षण विलयनों के साथ किए जाते हैं। यद्यपि इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में कुछ धनायनों के ज्वाला परीक्षणों की संक्षिप्त चर्चा की जाएगी, किंतु विशेष जोर आर्द्र रासायनिक परीक्षणों पर दिया जाएगा।

गुणात्मक विश्लेषण विभिन्न मात्राओं में किया जाता है। स्थूल (macro) विश्लेषण में, प्रयुक्त नमूने की मात्रा 0.1 से 0.5 g तथा विश्लेषण के लिए प्रयुक्त आयतन लगभग 20 cm<sup>3</sup> होता है। अर्धसूक्ष्म (semimicro) विश्लेषण में, कम करके उपर्युक्त मात्राओं का 10-20 वां भाग लिया जाता है अर्थात् नमूने के लगभग 0.05 g का और विलयन के 1 cm<sup>3</sup> का उपयोग किया जाता है। सूक्ष्म (micro) विश्लेषण में, स्थूल विश्लेषण की लगभग 1/100 वीं मात्रा ली जाती है अर्थात् उसमें ठोस के कुछ मिलीग्राम और विलयन को घन सेंटीमीटर के दसवें भागों में लिया जाता है। इसमें अत्यंत सूक्ष्मग्राही (sensitive) अभिक्रियाओं का उपयोग किया जाता है जिससे सूक्ष्म मात्राओं में विद्यमान आयनों की भी पहचान की जा सकती है।

अर्धसूक्ष्म मात्राओं में किया जाने वाला विश्लेषण सर्वाधिक उपर्युक्त गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण होता है क्योंकि उसके कुछ विशेष लाभ होते हैं। कुछ लाभ इस प्रकार हैं : रासायनिक द्रव्यों का कम उपभोग, विश्लेषण की तीव्र गति, पृथक्करण की अधिक तीक्ष्णता (sharpness), हानिकारक हाइड्रोजन सल्फाइड का कम उपभोग, आदि। किंतु इस पाठ्यक्रम में गुणात्मक विश्लेषण, स्थूल मात्राओं में किए जाएंगे जिसके दो कारण हैं। पहला, अर्धसूक्ष्म विश्लेषण में कुछ विशेष उपकरणों और अभिकर्मकों की आवश्यकता होती है जो सभी अध्ययन केंद्रों में उपलब्ध नहीं हो सकते हैं। दूसरा, जिन विद्यार्थियों ने गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण, इससे पहले स्थूल पैमाने पर न किए हों, उन्हें अर्ध-सूक्ष्म मात्रा में विश्लेषण करने में कठिनाई हो सकती है। एक बार स्थूल विश्लेषण से परिचित हो जाने के बाद वे बिना कठिनाई के अर्धसूक्ष्म विश्लेषण कर सकते हैं।

गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण का अध्ययन रसायन के प्रत्येक विद्यार्थी के लिए अत्यंत उपयोगी होता है क्योंकि उसमें वह उन अनेक पदार्थों का स्वयं इस्तेमाल करता है जिनका सिद्धांत पाठ्यक्रम के अंतर्गत अध्ययन किया जाता है। साथ ही इसमें विद्यार्थियों को तत्वों के रसायन को तथा जलीय विलयन में साम्यावस्था के सिद्धांतों को स्वयं करके सीखने का उत्तम अवसर मिलता है।

इस खंड में तीन इकाइयां हैं। इकाई 4 में अकार्बनिक मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की पहचान की चर्चा की जाएगी। इकाई 5 में धनायनों के विश्लेषण में निहित सिद्धांतों पर विचार किया जाएगा जबकि इकाई 6 में धनायनों की विश्लेषण योजना का उल्लेख किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद और निर्धारित प्रयोगों को कर चुकने के बाद, आप

- अकार्बनिक लवणों के गुणात्मक विश्लेषण में निहित सिद्धांतों का उल्लेख कर सकेंगे,
- अकार्बनिक लवणों के मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों और धनायनों की पहचान कर सकेंगे,
- अकार्बनिक लवणों के मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों और धनायनों की पहचान करने के लिए परीक्षण कर सकेंगे,
- अकार्बनिक लवणों के मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों और धनायनों के परीक्षणों के लिए रासायनिक समीकरण लिख सकेंगे,
- अकार्बनिक लवणों के मिश्रण में विद्यमान कुछ धनायनों के लिए ज्वाला परीक्षण कर सकेंगे,
- अकार्बनिक मिश्रण में ऋणायनों और धनायनों की उपस्थिति अथवा अनुपस्थिति के बारे में

परीक्षण और प्रेक्षण कर सकेंगे तथा सही-सही निष्कर्ष निकाल सकेंगे, और

- वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा धनायुनों का वैश्लेषिक वर्गों में पृथक्करण कर सकेंगे ।

## इकाई 4 ऋणायनों की पहचान

### इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 4.2 ऋणायनों का वर्गीकरण  
वर्ग I के ऋणायन  
वर्ग II के ऋणायन  
वर्ग III के ऋणायन
- 4.3 ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण  
वर्ग I के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण  
वर्ग II के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण
- 4.4 ऋणायनों की पहचान के लिए विलयन तैयार करना  
जल निष्कर्ष तैयार करना  
सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष तैयार करना
- 4.5 ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षण  
सल्फाइड आयन के परीक्षण  
सल्फाइड आयन के परीक्षण  
थायोसल्फेट आयन के परीक्षण  
नाइट्राइट आयन के परीक्षण  
ऐसीटेट आयन के परीक्षण  
नाइट्रेट आयन के परीक्षण  
ऑक्सैलेट आयन के परीक्षण  
क्लोराइड आयन के परीक्षण  
ब्रोमाइड आयन के परीक्षण  
आयोडाइड आयन के परीक्षण  
फ्लूओराइड आयन के परीक्षण  
सल्फेट आयन के परीक्षण  
फॉस्फेट आयन के परीक्षण  
बोरेट आयन के परीक्षण
- 4.6 ऋणायनों के मिश्रण के विशिष्ट परीक्षण  
सल्फाइड और / अथवा थायोसल्फेट आयन की उपस्थिति में कार्बोनेट आयन का परीक्षण  
नाइट्राइट आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण  
ब्रोमाइड और / अथवा आयोडाइड आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण  
एक-दूसरे की उपस्थिति में क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों के परीक्षण  
एक-दूसरे की उपस्थिति में ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों के परीक्षण  
एक-दूसरे की उपस्थिति में सल्फाइड, सल्फाइड, थायोसल्फेट और सल्फेट आयनों के परीक्षण  
फ्लूओराइड आयन की उपस्थिति में सल्फेट आयन का परीक्षण
- 4.7 व्यतिकारी ऋणायनों का पृथक्करण  
ऑक्सैलेट आयनों का पृथक्करण  
फ्लूओराइड आयनों का पृथक्करण  
बोरेट आयनों का पृथक्करण  
फॉस्फेट आयनों का पृथक्करण
- 4.8 सारांश

### 4.1 प्रस्तावना

आप जानते हैं कि गुणात्मक विश्लेषण के अंतर्गत अकार्बनिक मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों और

धनायनों की पहचान की जाती है। कभी-कभी मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की जानकारी से मिश्रण में उपस्थित धनायनों के बारे में और उस विश्लेषण की योजना के बारे में संकेत मिलता है जिसका अनुसरण करना हो। अतः यह वांछनीय है कि पहले ऋणायनों की उपस्थिति की पहचान की जाए और उसके बाद धनायनों की। इस इकाई में पहले ऋणायनों की पहचान की योजना पर चर्चा की जाएगी जिसके बाद इकाई 5 और 6 में धनायनों के विश्लेषण की योजना पर विचार किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की पहचान कर सकेंगे,
- विभिन्न ऋणायनों के परीक्षणों का उल्लेख कर सकेंगे,
- ऋणायनों के विभिन्न परीक्षणों में निहित रसायन की व्याख्या कर सकेंगे,
- जल निष्कर्ष और सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष बना सकेंगे,
- मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की पहचान के लिए परीक्षण कर सकेंगे,
- मिश्रण से व्यतिकारी ऋणायनों को पृथक कर सकेंगे, और
- ऋणायनों के विशेष संमिश्रणों की पहचान कर सकेंगे।

## 4.2 ऋणायनों का वर्गीकरण

किसी मिश्रण में उपस्थित ऋणायनों की क्रमबद्ध पहचान करने के लिए ऋणायनों को निम्नलिखित तीन वर्गों में विभाजित किया जाता है:

### 4.2.1 वर्ग I के ऋणायन

वर्ग I के ऋणायनों की तनु HCl अथवा तनु  $H_2SO_4$  के साथ अभिक्रिया से गैसों अथवा वाष्प उत्पन्न होती हैं। ये ऋणायन हैं: कार्बोनेट, सल्फाइड, सल्फाइड, थायोसल्फेट, नाइट्राइट और ऐसीटेट। ये दुर्बल अम्लों के ऋणायन होते हैं।

### 4.2.2 वर्ग II के ऋणायन

वर्ग II के ऋणायन, सान्द्र HCl अथवा सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ अभिक्रिया से गैसों अथवा वाष्प उत्पन्न करते हैं। ये ऋणायन हैं: फ्लूओराइड, क्लोराइड, ब्रोमाइड, आयोडाइड, नाइट्रेट और ऑक्सैलैट।

### 4.2.3 वर्ग III के ऋणायन

इस वर्ग के ऋणायनों की अम्लों के साथ अभिक्रिया से कोई गैस उत्पन्न नहीं होती है। ये कुछ अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया कर अवक्षेप बनाते हैं। सल्फेट, बोरेट और फॉस्फेट आयन इस वर्ग के उदाहरण हैं।

हम इस बात पर जोर देना चाहेंगे कि धनायनों के वर्गीकरण की योजना से भिन्न ऋणायनों के वर्गीकरण की कोई दृढ़ योजना नहीं है क्योंकि कुछ ऋणायन एक से अधिक वर्गों में शामिल रहते हैं, उदाहरण के लिए ऐसीटेट आयन। साथ ही यह भी हमेशा आवश्यक नहीं होता है कि किसी मिश्रण में वर्ग II और वर्ग III के ऋणायनों की उपस्थिति के लिए परीक्षण करने से पहले वर्ग I के ऋणायनों की उपस्थिति के लिए परीक्षण किए जाएं।

## 4.3 ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

इस इकाई में उपर्युक्त सभी ऋणायनों के परीक्षण की क्रमबद्ध चर्चा की जाएगी। पहले वर्ग I और वर्ग II के ऋणायनों की उपस्थिति की पहचान करने के लिए प्रारंभिक परीक्षणों की चर्चा की जाएगी

और उसके बाद उनके संपुष्टि (confirmatory) परीक्षणों के बारे में अध्ययन किया जाएगा। वर्ग III के ऋणायनों के लिए कोई प्रारंभिक परीक्षण नहीं है अतः केवल उनके संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की जाएगी।

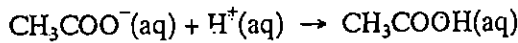
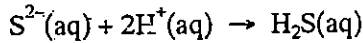
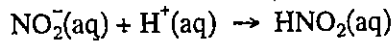
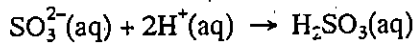
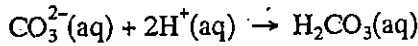
#### 4.3.1 वर्ग I के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

एक परख नली में लगभग 0.2 g शुष्क मिश्रण लें। उसमें 2 cm<sup>3</sup> तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं। यदि कोई गैस उत्पन्न हो, तो उसका रंग और गंध नोट करें तथा सारणी 4.1 की सहायता से निष्कर्ष निकालें। आवश्यक हो, तो परख नली को गरम करें। यदि कोई गैस या वाष्प न बने तो मिश्रण में इस वर्ग के ऋणायन अनुपस्थित हैं।

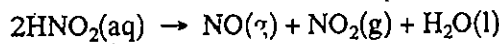
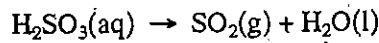
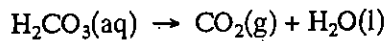
सारणी 4.1: वर्ग I के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

क्रमांक	प्रेक्षण	अनुमान	व्याख्या / अभिक्रिया
1.	तीव्र बुदबुदन के साथ उत्पन्न होने वाली रंगहीन गैस। चूने के पानी में प्रवाहित करने से वह दूधिया हो जाती है।	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> उपस्थित हो सकता है।	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) → CO <sub>2</sub> (g) + H <sub>2</sub> O(l) Ca(OH) <sub>2</sub> (aq) + CO <sub>2</sub> (g) → CaCO <sub>3</sub> (s) + H <sub>2</sub> O(l)
2.	रंगहीन, दम घोटने वाली गैस जिससे जलते गंधक की गंध आती है। यह गैस अम्लीकृत K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> कागज का रंग हरा कर देती है।	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> उपस्थित हो सकता है।	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) → H <sub>2</sub> O(l) + SO <sub>2</sub> (g) Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) + 3SO <sub>2</sub> (g) → 2Cr <sup>3+</sup> (aq) + 3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq) + H <sub>2</sub> O(l) (green)
3.	रंगहीन, दम घोटने वाली गैस जिससे जलते गंधक की गंध आती है और परख नली में गंधक जमा हो जाता है। यह गैस, अम्लीकृत K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> का रंग हरा कर देती है।	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> उपस्थित हो सकता है।	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) → H <sub>2</sub> O(l) + SO <sub>2</sub> (g) + S(s)
4.	सड़े अंडों के समान गंध वाली रंगहीन गैस जो आर्द्र लेड ऐसीटेट कागज का रंग कृष्ण कर देती है।	S <sup>2-</sup> उपस्थित हो सकता है।	S <sup>2-</sup> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) → H <sub>2</sub> S(g) Pb <sup>2+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> S(g) → PbS(s) + 2H <sup>+</sup> (aq) (black)
5.	हल्के भूरे रंग की गैस जो KI स्टार्च कागज का रंग नीला कर देती है।	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> उपस्थित हो सकता है।	2NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq) + 2H <sup>+</sup> (aq) → H <sub>2</sub> O(l) + NO(g) + NO <sub>2</sub> (g)
6.	परखनली को गरम करने से रंगहीन वाष्प निकलती है, जिससे सिरके की गंध आती है।	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> उपस्थित हो सकता है।	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq) + H <sup>+</sup> (aq) → CH <sub>3</sub> COOH(g)

जब वर्ग I के ऋणायनों के लवणों की प्रबल, अनाऑक्सीकारक अम्लों के साथ अभिक्रिया की जाती है, तो विलयन में संगत अम्ल उत्पन्न होते हैं।



इनमें H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> और HNO<sub>2</sub> ताप-अस्थायी हैं और गैसीय उत्पादों में अपघटित हो जाते हैं जबकि H<sub>2</sub>S और CH<sub>3</sub>COOH हल्का गरम करने पर वाष्प के रूप में उत्पन्न होते हैं।



#### 4.3.2 वर्ग II के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

एक शुष्क परख नली में 0.2–0.3g मिश्रण लेकर उसमें बूंद-बूंद करके 2–3 cm<sup>3</sup> सान्द्र सल्फ्यूरिक



अम्ल मिलाएं। सामान्य ताप पर अभिक्रिया का प्रेक्षण करें और उसके बाद परख नली को हल्का गरम करें। यदि कोई गैस अथवा वाष्प उत्पन्न न हो, तो इस वर्ग के ऋणायन अनुपस्थित हैं। सारणी 4.2 की मदद से निष्कर्ष निकालें।

सारणी 4.2: वर्ग II के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

क्रमांक	प्रेक्षण	अनुमान	व्याख्या / अभिक्रिया
1.	रंगहीन, तीखी गंध की गैस उत्पन्न होती है। जब जलीय अमोनिया में डूबी काँच की छड़ को उत्पन्न गैस में रखा जाता है, तो $\text{NH}_4\text{Cl}$ के सफेद, घने धूम प्राप्त होते हैं।	$\text{Cl}^-$ उपस्थित हो सकता है।	$\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$ $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{g})$
2.	लाल-भूरे रंग की गैस उत्पन्न होती है और परख नली के विलयन का रंग पीला-लाल हो जाता है।	$\text{Br}^-$ उपस्थित हो सकता है।	$\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HSO}_4(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
3.	$\text{I}_2$ के बैंगनी रंग के वाष्प उत्पन्न होते हैं जो आर्द्र स्टार्च कागज का रंग नीला कर देते हैं।	$\text{I}^-$ उपस्थित हो सकता है।	$2\text{I}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HSO}_4(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
4.	परख नली के भीतर तेल के समान बूंदें बन जाती हैं और तीखी गंध वाली गैस निकलती है जो काँच की आर्द्र छड़ पर सफेद रंग का निक्षेप जमा कर देती है।	$\text{F}^-$ उपस्थित हो सकता है।	$2\text{F}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HF}(\text{g})$
5.	$\text{NO}_2$ के तीखे गंध वाले भूरे रंग के धूम उत्पन्न होते हैं। अभिक्रिया मिश्रण को तांबे की कतरन के साथ गरम करने पर $\text{NO}_2$ अधिक तीव्र गति से उत्पन्न होने लगती है।	$\text{NO}_3^-$ उपस्थित हो सकता है।	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq})$ $4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{Cu}(\text{s}) + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
6.	रंगहीन, गंधहीन गैस उत्पन्न होती है जो चूने के पानी को दूधिया बना देती है और नीली ज्वाला के साथ जलती है।	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ उपस्थित हो सकता है।	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

#### 4.4 ऋणायनों के अभिनिर्धारण के लिए विलयन तैयार करना

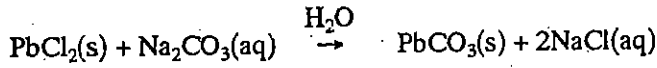
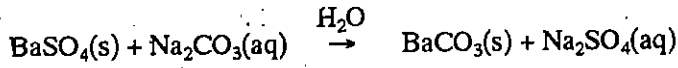
पिछले भाग में वर्णित प्रारंभिक परीक्षणों से मिश्रण में ऋणायनों की उपस्थिति का निश्चयात्मक प्रमाण नहीं मिलता है। इसलिए प्रारंभिक परीक्षणों द्वारा जिन ऋणायनों का संकेत मिलता है, उनकी संपुष्टि (confirmation) के लिए अतिरिक्त परीक्षण करने की आवश्यकता होती है। साथ ही वर्ग III के ऋणायनों का अभिनिर्धारण (identification) करने और संपुष्टि करने के लिए भी परीक्षण करने होते हैं क्योंकि उनका कोई प्रारंभिक परीक्षण नहीं है। इन संपुष्टि परीक्षणों को करने के लिए आवश्यक विलयन इस प्रकार बनाया जाता है।

##### 4.4.1 जल-निष्कर्ष तैयार करना

सभी सामान्य ऐसीटेट, नाइट्राइट, नाइट्रेट और थायोसल्फेट पानी में विलेय होते हैं। इन ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षण, मिश्रण के जल-निष्कर्ष (water extract) के साथ किए जा सकते हैं। जल-निष्कर्ष बनाने के लिए 1-2g मिश्रण को 10-15cm आसुत जल के साथ एक क्वथन नली में 1-2 मिनट के लिए उबाला जाता है। यदि कोई अवशेष बच जाए तो उसे छान लिया जाता है। प्राप्त निस्पंद को जल-निष्कर्ष कहते हैं।

#### 4.4.2 सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष तैयार करना

यदि कोई मिश्रण अंशतः अथवा पूर्णतः पानी में विलेय न हो, तो उसे संतृप्त सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ उबाला जाता है। इस उपचार में उभय-अपघटन (double decomposition) के फलस्वरूप मिश्रण में विद्यमान ऋणायन, विलेय सोडियम लवणों में परिवर्तित हो जाते हैं, उदाहरण के लिए



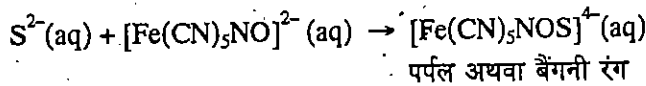
सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष बनाने के लिए एक क्वथन नली अथवा 50 cm<sup>3</sup> बीकर में 0.5 – 1.0 g चूर्णित मिश्रण, 1.0 – 2.0 g सोडियम कार्बोनेट और 5 – 10 cm<sup>3</sup> आसुत जल लें। विलोडित करते हुए 5-10 मिनट तक गरम करें। अंतर्वस्तुओं को ठंडा करके छान लें। निस्यंद को सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष कहते हैं। इस निष्कर्ष का उपयोग कार्बोनेट को छोड़कर अधिकांश ऋणायनों की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए किया जाता है। कार्बोनेट की संपुष्टि इसलिए नहीं हो सकती है क्योंकि निष्कर्ष तैयार करते समय सोडियम कार्बोनेट मिलाया जाता है।

#### 4.5 ऋणायनों के संपुष्टि (confirmatory) परीक्षण

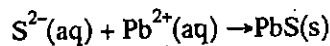
जल-निष्कर्ष अथवा सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष तैयार करने के बाद मिश्रण में उपस्थित विभिन्न ऋणायनों की संपुष्टि के लिए निम्नलिखित परीक्षण किए जाते हैं :

##### 4.5.1 सल्फाइड (sulphide) आयन के परीक्षण

1. एक परख नली में 1 cm<sup>3</sup> सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर उसमें 1 – 2 cm<sup>3</sup> सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड (sodium nitroprusside) विलयन मिलाएं। परपल अथवा बैंगनी रंग का उत्पन्न होना मिश्रण में सल्फाइड आयनों की संपुष्टि करता है।



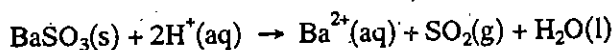
2. एक परख नली में 2 – 3 cm<sup>3</sup> सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय कर लें। CO<sub>2</sub> पृथक करने के लिए उबालें। उसके बाद लेड ऐसीटेट विलयन के 1 – 2 cm<sup>3</sup> मिलाएं। यदि काला अवक्षेप बने, तो सल्फाइड आयनों की संपुष्टि होती है।



##### 4.5.2 सल्फाइड (sulphite) आयन के परीक्षण

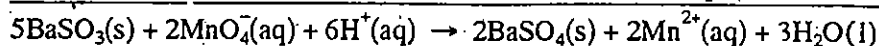
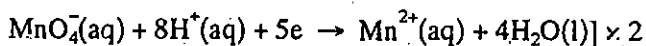
2–3 cm<sup>3</sup> सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर उसमें 2–3 cm<sup>3</sup> BaCl<sub>2</sub> विलयन मिलाएं। विलयन में SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> की उपस्थिति अथवा CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> आयनों की अधिकता के कारण सफेद अवक्षेप उत्पन्न होता है। अवक्षेप को छानकर तीन भागों में विभाजित कर लें।

1. पहले भाग में, तनु HCl मिलाएं। SO<sub>2</sub> गैस का बनना जो अम्लीकृत डाइक्रोमेट कागज का रंग हरा बना देती है, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> आयनों की संपुष्टि करता है :

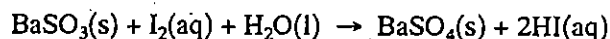


2. दूसरे भाग में KMnO<sub>4</sub> विलयन की कुछ बूंदें मिलाकर तनु H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> से अम्लीकृत कर लें। यदि KMnO<sub>4</sub> का गुलाबी रंग लुप्त हो जाए तो SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है :



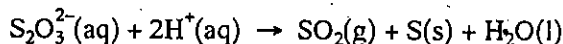


3. तीसरे भाग में  $\text{I}_2$  विलयन मिलाएं। यदि आयोडीन का रंग लुप्त हो जाए तो  $\text{SO}_3^{2-}$  आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है :

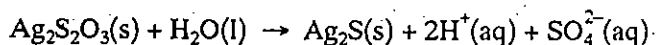
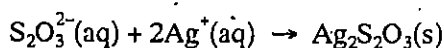


#### 4.5.3 थायोसल्फेट (Thiosulphate) आयन के परीक्षण

1. एक परख नली में  $1-2 \text{ cm}^3$  सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लें और उसमें तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  मिलाकर अम्लीय कर लें।  $\text{SO}_2$  का उत्पन्न होना और साथ ही गंधक के पीले अवक्षेप का बनना थायोसल्फेट (thiosulphate) आयनों की संपुष्टि करता है।



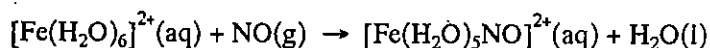
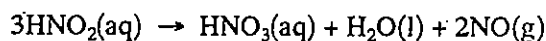
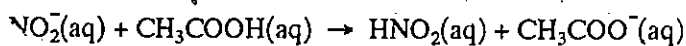
2. एक परख नली में  $1-2 \text{ cm}^3$  सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय कर लें।  $\text{AgNO}_3$  विलयन का  $1 \text{ cm}^3$  मिलाएं। सफेद अवक्षेप का बनना और शीघ्र बदलकर क्रमशः पीला, नारंगी-भूरा और अंत में काला हो जाना, थायोसल्फेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।



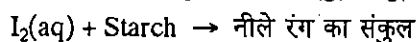
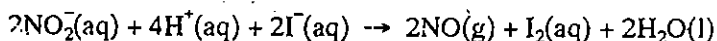
काला

#### 4.5.4 नाइट्राइट (Nitrite) आयन के परीक्षण

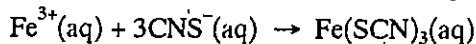
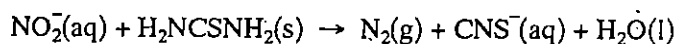
1. जल-निष्कर्ष की 5 बूंदें एक परख नली में लें। इसमें आसुत-जल की 5 बूंदें मिलाकर तनु कर लें।  $5\text{M}$  ऐसीटिक अम्ल तब तक मिलाएं जब तक वह किंचित् अम्लीय न हो जाए। परख नली को ठंडे जल-प्रवाह में ठंडा कर लें। ठंडे विलयन में ताजे बने  $0.2 \text{ M}$   $\text{FeSO}_4$  विलयन की 2-3 बूंदें मिलाएं। पूरे विलयन का भूरा रंग हो जाना नाइट्राइट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है:



2. जल-निष्कर्ष के  $1 \text{ cm}^3$  में  $\text{KI}$  विलयन की 5 बूंदें,  $1 \text{ cm}^3$  स्टार्च विलयन और  $1 \text{ cm}^3$  तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  मिलाएं। गहरे नीले रंग का उत्पन्न होना नाइट्राइट की उपस्थिति की संपुष्टि करता है:

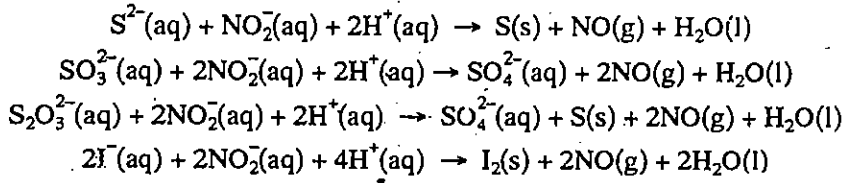


3. जल-निष्कर्ष की 5 बूंदें एक परख नली में लें और  $6 \text{ M}$  ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय कर लें। चूटकीभर थायोयूरिया मिलाकर भलीभांति विलोडित कर लें। इसमें  $\text{FeCl}_3$  विलयन की दो बूंदें मिलाएं। रुधिर लाल रंग का उत्पन्न होना नाइट्राइट आयनों की संपुष्टि करता है।



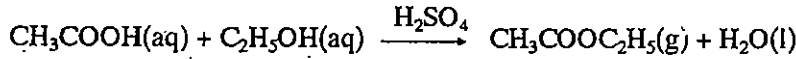
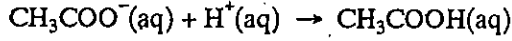
रुधिर लाल रंग

यह ध्यान देने की बात है कि अम्लीय माध्यम में नाइट्राइट आयन किंचित् प्रबल ऑक्सीकारक होता है। वह  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  और  $\text{I}^-$  आयनों को क्रमशः  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-} + \text{S}$  और  $\text{I}_2$  में ऑक्सीकृत कर देता है। इसलिए यदि मिश्रण में  $\text{NO}_2^-$  आयन हों, तो उपरोक्त आयन उपस्थित नहीं हो सकते हैं।



#### 4.5.5 ऐसीटेट (Acetate) आयन के परीक्षण

1. एक परख नली में 1 g मिश्रण, 1 cm<sup>3</sup> सान्द्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2-3 cm<sup>3</sup> परिशोधित स्पिरिट लें। अंतर्वस्तुओं को कई मिनट तक हल्का गरम करें। एथिल ऐसीटेट बनता है जिसे फलों की रुचिकर गंध से पहचाना जा सकता है। इससे मिश्रण में ऐसीटेट आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

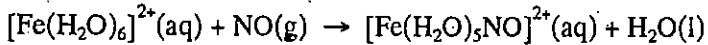
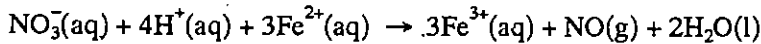


यदि प्रयोगशाला में आइसोऐमिल ऐल्कोहॉल उपलब्ध हो, तो इसके उपयोग को बेहतर माना जाता है क्योंकि प्राप्त होने वाले उत्पाद आइसोऐमिल ऐसीटेट की केले के समान गंध को आसानी से पहचाना जा सकता है।

2. एक परखनली में 0.5 cm<sup>3</sup> जल निष्कर्ष लें। यदि SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> और PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> आयन विद्यमान हों तो, उन्हें प्रवक्षेपित करने के लिए Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> विलयन मिलाएं। अवक्षेप को छानकर फेंक दें। निस्पंद में 0.1M La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> के 0.5 cm<sup>3</sup> मिलाएं तथा 0.01M I<sub>2</sub> विलयन को बूंद-बूंद कर तब तक मिलाएं जब तक I<sub>2</sub> का रंग स्थाई न हो जाए। 1 मिनट रुकने के बाद 1M जलीय अमोनिया की एक बूंद मिलाएं। यदि कुछ मिनटों में अमोनिया बूंद के चारों ओर नीले अथवा नीले-भूरे रंग का वलय बन जाए तो ऐसीटेट आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है। वलय बनने का कारण संभवतः क्षारकीय लैंथेनम ऐसीटेट द्वारा आयोडीन का अधिशोषण है।

#### 4.5.6 नाइट्रेट (Nitrate) आयन के परीक्षण

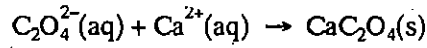
एक परख नली में जल निष्कर्ष के 2 cm<sup>3</sup> लें। इसमें सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के 4 cm<sup>3</sup> मिलाएं। दोनों द्रवों को भलीभांति मिलाने के बाद मिश्रण को टोंटी से बह रहे पानी की धारा के नीचे ठंडा कर लें। परख नली के पार्श्व से FeSO<sub>4</sub> के संतृप्त विलयन के 3 cm<sup>3</sup> धीरे-धीरे इस प्रकार डालें कि विलयन के उपर उसकी एक पृथक परत बन जाए। दो द्रवों के संपर्क स्थल पर भूरे रंग का वलय बन जाता है।



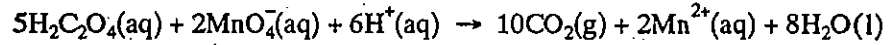
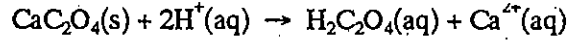
नाइट्रेट आयन का यह परीक्षण इस बात पर आधारित है कि अम्लीय विलयन में Fe<sup>2+</sup> का Fe<sup>3+</sup> में ऑक्सीकरण हो जाता है और साथ ही NO गैस उत्पन्न होती है। कम ताप पर NO, पानी में अधिक विलेय होती है और ठंडे विलयन में वह अतिरिक्त Fe<sup>2+</sup> के साथ अभिक्रिया कर भूरे रंग का नाइट्रोसिलआयरन(II) संकुल आयन, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>NO]<sup>2+</sup>, बनाती है। नाइट्राइट, ब्रोमाइट और आयोडाइट आयन इस परीक्षण में व्यवधान उत्पन्न करते हैं।

#### 4.5.7 ऑक्सैलेट (Oxalate) आयन के परीक्षण

एक परख नली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm<sup>3</sup> लें। उसे ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय कर लें। उसमें जलीय अमोनिया तब तक मिलाएं जब तक अमोनिया की गंध स्थाई रूप से न आने लगे (आप लिटमस कागज से परीक्षण कर सकते हैं)। अतिरिक्त अमोनिया को पृथक करने के लिए 2 मिनट तक गरम करें। इसके बाद CaCl<sub>2</sub> विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप का बनना ऑक्सैलेट आयनों की उपस्थिति व्यक्त करता है।

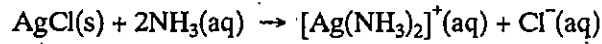
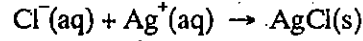


अवक्षेप को छानकर तनु  $H_2SO_4$  में घोल लें। हल्का गरम कर  $KMnO_4$  विलयन का  $1\text{ cm}^3$  मिलाएं। यदि गुलाबी रंग लुप्त हो जाए और साथ ही  $CO_2$  गैस उत्पन्न हो, तो ऑक्सेलेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।

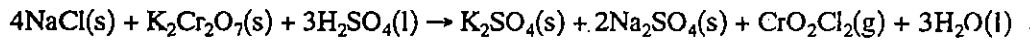


#### 4.5.8 क्लोराइड (Chloride) आयन के परीक्षण

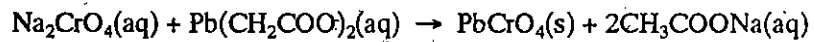
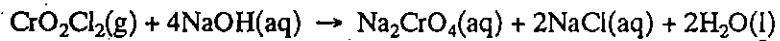
1. सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के  $2-3\text{ cm}^3$  को तनु  $HNO_3$  मिलाकर अम्लीय कर लें। उबालकर  $CO_2$  को पृथक कर दें। उसके बाद  $AgNO_3$  विलयन मिलाएं। थकेदार सफेद अवक्षेप का बनना जो जलीय अमोनिया में विलेय होता है, मिश्रण में क्लोराइड आयनों की संपुष्टि करता है।



2. एक शुष्क परख नली में  $0.5\text{g}$  शुष्क मिश्रण को  $0.5\text{g}$   $K_2Cr_2O_7$  और  $2\text{ cm}^3$  सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ गरम करें। क्रोमिल क्लोराइड के लाल रंग के वाष्प उत्पन्न होते हैं। इन वाष्पों को तनु  $NaOH$  विलयन में प्रवाहित करें। पीले रंग का विलयन प्राप्त होगा। विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय बना लें और उसके बाद लेड ऐसीटेट विलयन मिलाएं। लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है, जो  $NaOH$  में विलेय होता है। इससे क्लोराइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



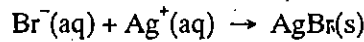
क्रोमिल क्लोराइड गैस



क्रोमिल क्लोराइड (chromyl chloride) गैस बनने के कारण इस परीक्षण को क्रोमिल क्लोराइड परीक्षण कहते हैं। यदि मिश्रण में  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  अथवा  $Ag^+$  के क्लोराइड हों, तो यह परीक्षण नहीं आता है।

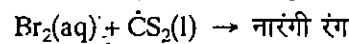
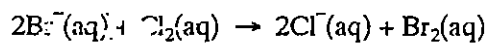
#### 4.5.9 ब्रोमाइड (Bromide) आयन के परीक्षण

1. सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के  $2-3\text{ cm}^3$  को तनु  $HNO_3$  से अम्लीय बनाकर  $CO_2$  को उबाल दें। यदि हल्का पीला अवक्षेप प्राप्त हो जो जलीय अमोनिया विलयन में अंशतः विलेय हो, तो ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।



हल्का पीला अवक्षेप

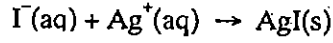
2. सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के  $2\text{ cm}^3$  लेकर उसे तनु  $HCl$  से अम्लीय कर लें और  $CO_2$  को उबाल कर निकाल दें। इसमें कार्बन डाइसल्फाइड, डाइक्लोरोमेथेन अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड के  $2\text{ cm}^3$  मिलाएं। उसके बाद क्लोरीन जल बूंद-बूंद करके मिलाएं और हिलाते रहें। ब्रोमाइड आयनों के ऑक्सीकरण से ब्रोमीन प्राप्त होती है जो कार्बनिक परत को नारंगी रंग प्रदान करती है। इससे मिश्रण में ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



#### 4.5.10 आयोडाइड (Iodide) आयन के परीक्षण

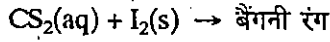
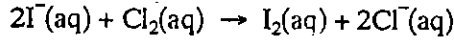
1. सोडियम निष्कर्ष के  $2-3\text{ cm}^3$  तनु  $HNO_3$  से अम्लीय बनाकर  $CO_2$  को उबाल कर निकाल

दें। इसमें  $\text{AgNO}_3$  विलयन मिलाएं। यदि हल्के पीले रंग का अवक्षेप बने जो जलीय अमोनिया में अविलेय हो, तो मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

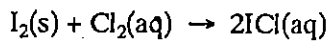


हल्का पीला अवक्षेप

2. एक परख नली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के  $2 \text{ cm}^3$  लें। उसे तनु  $\text{HCl}$  से अम्लीय बनाकर  $\text{CO}_2$  को उबाल दें। उसमें कार्बन डाइसल्फाइड, डाइक्लोरोमेथेन अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड के  $2 \text{ cm}^3$  मिलाएं। उसके बाद बूंद-बूंद करके क्लोरीन-जल मिलाएं और हिलाते रहें। आयोडाइड आयनों के ऑक्सीकरण से आयोडीन बनती है जो कार्बनिक परत को बैंगनी रंग प्रदान करती है।



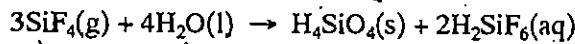
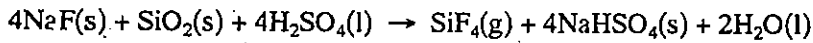
क्लोरीन-जल की अधिक मात्रा मिलाने से, बैंगनी रंग लुप्त हो जाता है। इससे मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



आयोडीन मोनोक्लोराइड (रंगहीन)

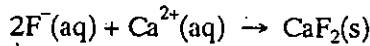
#### 4.5.11 फ्लुओराइड (Fluoride) आयन के परीक्षण

1. एक शुष्क परख नली में  $0.5 \text{ g}$  चूर्णित मिश्रण, इतनी ही मात्रा में बालू और  $2 \text{ cm}^3$  सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  लें। परखनली को गरम करें।  $\text{SiF}_4$  के वाष्प उत्पन्न होंगे। वाष्प में एक कांच की आर्द्र छड़ ले जाएं। कांच की छड़ पर मोम के समान सफेद निक्षेप का बनना, मिश्रण में फ्लुओराइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि करता है।



सिलिसिक अम्ल हाइड्रोफ्लुओसिलिसिक अम्ल  
(मोम के समान निक्षेप)

2. एक परख नली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के  $2 \text{ cm}^3$  लें। इसे ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय बनाकर  $\text{CO}_2$  को उबाल लें। इसमें  $\text{CaCl}_2$  विलयन मिलाएं।  $\text{CaF}_2$  का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है।

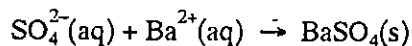


अवक्षेप को छानकर तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  में घोल लें। हल्का गरम करने के बाद  $\text{KMnO}_4$  विलयन की कुछ बूंदें मिलाएं।  $\text{KMnO}_4$  का गुलाबी रंग लुप्त नहीं होता है (ऑक्सैलेट से भिन्नता)। इससे मिश्रण में फ्लुओराइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

अभी तक वर्ग I और वर्ग II के ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की गई जिनका संकेत सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ प्रारंभिक परीक्षणों से मिलता है। अब वर्ग III के ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की जाएगी जिनका प्रारंभिक परीक्षणों से कोई संकेत नहीं मिलता है। इस वर्ग में सल्फेट, फॉस्फेट और बोरेट आयन आते हैं।

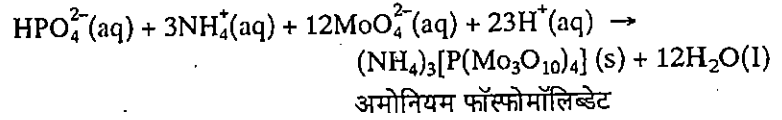
#### 4.5.12 सल्फेट (Sulphate) आयन के परीक्षण

परख नली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के  $2-3 \text{ cm}^3$  लें। तनु  $\text{HCl}$  मिलाकर अम्लीय बना लें और  $\text{CO}_2$  को उबाल लें। इसमें  $\text{BaCl}_2$  विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप का बनना जो सान्द्र  $\text{HCl}$  अथवा सान्द्र  $\text{HNO}_3$  में अविलेय होता है, सल्फेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।

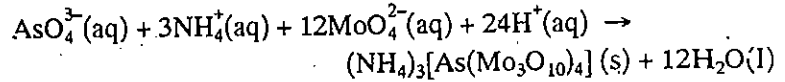


#### 4.5.13 फॉस्फेट आयन के परीक्षण

एक परख नली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 1-2 cm<sup>3</sup> लें। उसे 6 M HNO<sub>3</sub> से अम्लीय बना लें। विलयन को धीरे-धीरे 40°C तक गरम करें। धीरे-धीरे कैनेरी पीला अवक्षेप बनता है जो अमोनियम ऐसीटेट, जलीय अमोनिया और कास्टिक क्षार में विलेय होता है। इससे फॉस्फेट आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



इस परीक्षण में आर्सेनेट आयन व्यवधान पैदा करते हैं क्योंकि वह भी अमोनियम आर्सेनोमॉलिब्डेट का इसी प्रकार का पीला अवक्षेप उत्पन्न करते हैं।

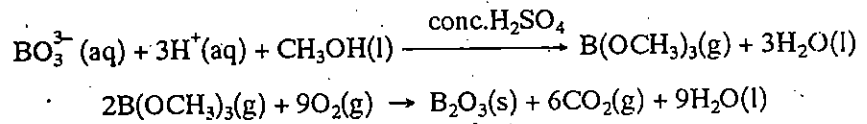


अमोनियम ऐसीटेट विलयन के साथ उबालने पर अमोनियम फॉस्फोमॉलिब्डेट और अमोनियम आर्सेनोमॉलिब्डेट दोनों घुल जाते हैं किंतु ठंडा करने पर केवल अमोनियम आर्सेनोमॉलिब्डेट ही सफेद अवक्षेप बनाता है। मिश्रण में फॉस्फेट आयनों की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए वर्ग II के निस्यंद के साथ, As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> अथवा As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> के अवक्षेपण के बाद, इस प्रकार परीक्षण किया जाता है :

एक चाइना डिश में 2-3 cm<sup>3</sup> निस्यंद लेकर H<sub>2</sub>S को उबाल लें। उसमें 1 cm<sup>3</sup> 6M नाइट्रिक अम्ल और 1 cm<sup>3</sup> अमोनियम मॉलिब्डेट विलयन मिलाएं। हल्का गरम करने के बाद 2 मिनट तक रुक जाएं। यदि पीला अवक्षेप प्राप्त हो, तो मिश्रण में फॉस्फेट आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

#### 4.5.14 बोरट (Borate) आयन के परीक्षण

बोरट आयनों का परीक्षण सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ( जो निर्जलीकारक का काम करता है ) उनकी मेथेनॉल के साथ अभिक्रिया पर आधारित है। गरम करने पर वाष्पशील मेथिल बोरट प्राप्त होता है जो हरे किनारे वाली ज्वाला के साथ जलता है। इससे बोरट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।



जलने से पूर्व वाष्पों को मिश्रण से अलग कर लें अन्यथा Ba<sup>2+</sup> और Cu<sup>2+</sup> लवण बाधा उत्पन्न करते हैं क्योंकि ये लवण भी एल्कोहॉल ज्वाला को हरा रंग प्रदान करते हैं।

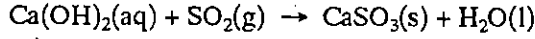
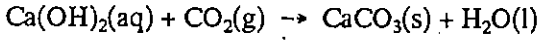
एक चाइना डिश में 0.5g मिश्रण 1 cm<sup>3</sup> सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल और 1 cm<sup>3</sup> मेथेनॉल अथवा एथेनॉल लें। डिश के ऊपर एक फनल उलट दें। डिश को तार की जाली के ऊपर रखकर हल्का गरम करें। वाष्पों को फनल डंडी से निकलने दें। वाष्पों को जलायें। हरे रंग की ज्वाला से मिश्रण में बोरट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।

### 4.6 ऋणायनों के मिश्रणों के विशिष्ट परीक्षण

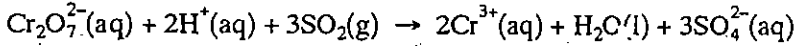
पूर्ववर्ती भाग में जिन ऋणायनों की चर्चा की गई है, उनमें से कुछ ऋणायन मिश्रण में कुछ अन्य ऋणायनों की उपस्थिति के कारण संपुष्टि परीक्षण नहीं देते हैं। उदाहरण के लिए, यदि मिश्रण में फ्लोडाइड आयन भी उपस्थित हों, तो ब्रोमाइड आयनों का सिल्वर नाइट्रेट के द्वारा परीक्षण नहीं कर सकते हैं क्योंकि सिल्वर नाइट्रेट के साथ दोनों पीले रंग का अवक्षेप देते हैं। इस भाग में ऋणायनों के ऐसे संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की जाएगी, जिन्हें दूसरे ऋणायनों की उपस्थिति में भी किया जा सकता है।

#### 4.6.1 सल्फाइड और /अथवा थायोसल्फेट आयन की उपस्थिति में कार्बोनेट आयन का परीक्षण

सल्फाइडों और थायोसल्फेटों की तनु  $H_2SO_4$  के साथ अभिक्रिया में  $SO_2$  उत्पन्न होती है जो  $CO_2$  की भांति चूने के पानी को आविल (turbid) अथवा दूधिया बना देती है। अतः यह निष्कर्ष नहीं निकाला जा सकता है कि आविलता का कारण कार्बोनेट है, सल्फाइड है अथवा थायोसल्फेट हैं।



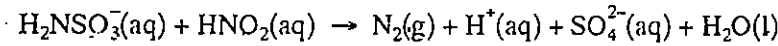
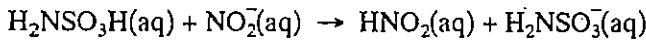
सल्फाइड अथवा थायोसल्फेट आयनों की उपस्थिति में कार्बोनेट आयनों के परीक्षण के लिए एक परख नली में 0.5g मिश्रण और 0.5g  $K_2Cr_2O_7$  लें। उसमें तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के 2-3 cm<sup>3</sup> मिलाएं। परख नली को गरम करें और उत्पन्न गैस को चूने के पानी में प्रविष्ट करें। यदि चूने का पानी दूधिया हो जाए तो मिश्रण में कार्बोनेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है। परख नली में तनु  $H_2SO_4$  के साथ सल्फाइड और/अथवा थायोसल्फेट की अभिक्रिया से मुक्त  $SO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  द्वारा विपाशित हो जाती है जिसका रंग हरा हो जाता है।



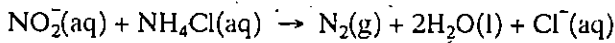
#### 4.6.2 नाइट्राइट आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण

नाइट्राइट आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण नाइट्रेट को सान्द्र  $H_2SO_4$  के साथ गरम करके अथवा वलय-परीक्षण द्वारा नहीं किया जा सकता है, क्योंकि नाइट्राइट और नाइट्रेट दोनों ही  $NO_2$  उत्पन्न करते हैं। इसलिए नाइट्रेट का परीक्षण करने से पहले नाइट्राइट को पूर्णतया नष्ट करना चाहिए। नाइट्राइट आयनों को नीचे दी गई किसी भी विधि द्वारा नष्ट किया जा सकता है :

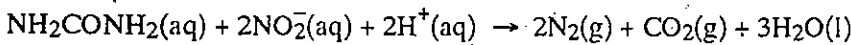
1.  $NO_3^-$  और  $NO_2^-$  आयनों वाले जल-निष्कर्ष में सल्फामिक अम्ल,  $H_2NSO_3H$  मिलाएं। तनु  $H_2SO_4$  मिलाकर विलयन को अम्लीय कर लें। नाइट्राइट अपघटित हो जाएगा और नाइट्रोजन गैस उत्पन्न होगी।



2. 2-3 cm<sup>3</sup> जल-निष्कर्ष लेकर 1g ठोस  $NH_4Cl$  मिलाएं और बुदबुदन समाप्त होने तक उबालें।



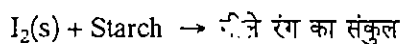
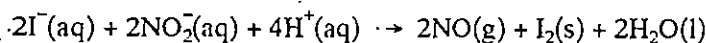
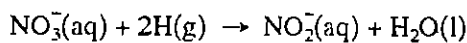
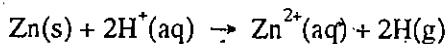
3. 2-3 cm<sup>3</sup> जल-निष्कर्ष लेकर यूरिया मिलाएं और तनु  $H_2SO_4$  से अम्लीय बना लें। बुदबुदन समाप्त होने तक विलयन को उबालें।



इस प्रकार प्राप्त नाइट्राइट आयन मुक्त विलयन के दो हिस्से करें।

क) नाइट्रेट आयनों की संपुष्टि के लिए एक हिस्से के साथ वलय परीक्षण करें।

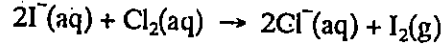
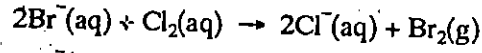
ख) दूसरे हिस्से को तनु  $H_2SO_4$  से अम्लीय बनाकर किंचित  $KI$  और 1 cm<sup>3</sup> स्टार्च विलयन मिलाएं। यदि कोई नीला रंग उत्पन्न न हो, तो यह संकेत मिलता है कि नाइट्राइट आयन पूर्णतया नष्ट हो चुके हैं। इसके बाद विलयन में दानेदार जस्ते का एक टुकड़ा मिलाएं। नीले रंग के उत्पन्न होने से नाइट्रेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :





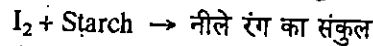
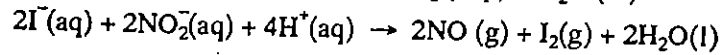
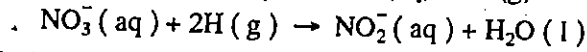
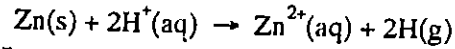
#### 4.6.3 ब्रोमाइड और आयोडाइड आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण

1. नाइट्रेट आयन के वलय परीक्षण में ब्रोमाइड और आयोडाइड आयन बाधा उत्पन्न करते हैं जिसका कारण मुक्त होने वाली ब्रोमीन और आयोडीन का रंग है। आयोडाइड और / अथवा ब्रोमाइड की उपस्थिति में नाइट्रेट की पहचान करने के लिए वलय परीक्षण करने से पहले व्यतिकारी हैलाइड को निष्कासित कर देना चाहिए। इसके लिए एक चाइना डिश में जल निष्कर्ष अथवा सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm<sup>3</sup> को पर्याप्त क्लोरिन-जल के साथ तब तक उबाला जाता है जब तक नीली अथवा आयोडीन के वाष्प निकलने बंद न हो जाएं।



अब मिश्रण में नाइट्रेट आयन की पहचान करने के लिए हैलाइड मुक्त विलयन के साथ वलय परीक्षण करें।

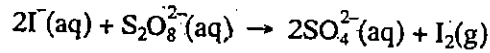
2. वैकल्पिक रूप से एक परख नली में 2-3 cm<sup>3</sup> जल-निष्कर्ष लें। तनु H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> मिलाकर अम्लीय बना लें। इसके बाद KI विलयन का 1 cm<sup>3</sup>, स्टार्च विलयन का 1 cm<sup>3</sup> और जस्ते की कणिकाएं मिलाएं। नीले रंग का उत्पन्न होना, मिश्रण में नाइट्रेट आयन की उपस्थिति की पुष्टि करता है।



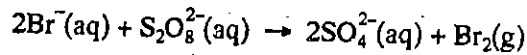
#### 4.6.4 एक-दूसरे की उपस्थिति में क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों के परीक्षण

आप जानते हैं कि क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों की AgNO<sub>3</sub> विलयन के साथ अभिक्रिया से अवक्षेप प्राप्त होता है। अतः यदि मिश्रण में उनमें से एक से अधिक आयन विद्यमान हों तो विशिष्ट परीक्षणों की आवश्यकता होती है। इन कृपायनों को एक-दूसरे की उपस्थिति में नीचे दी गई किसी भी विधि द्वारा पहचाना जा सकता है :

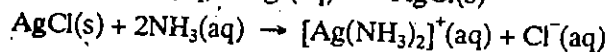
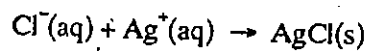
1. एक चाइना डिश में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm<sup>3</sup> लें। तनु H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> की पर्याप्त मात्रा मिलाकर अम्लीय बना लें। पोटैशियम परमल्फेट के 0.5g मिलाकर हल्का गरम करें। आवश्यक हो, तो शुष्कता को रोकने के लिए आसुत जल मिलाएं। I<sub>2</sub> के वाष्पों का उत्पन्न होना I<sup>-</sup> आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।



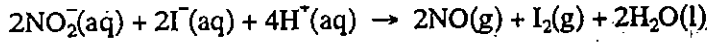
जब तक I<sub>2</sub> के वाष्पों का निकलना बंद न हो जाए, विलयन को उबालते रहें। यदि I<sub>2</sub> के निष्कासन के बाद विलयन का रंग भूरा हो जाए, तो Br<sup>-</sup> आयनों की उपस्थिति का संकेत मिलता है। उबालते रहें, Br<sub>2</sub> के भूरे वाष्प उत्पन्न होंगे।



यदि आवश्यक हो, तो अतिरिक्त K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> मिलाएं। अवशिष्ट विलयन को रंगहीन होने तक उबालते रहें। विलयन को ठंडा करने के बाद तनु HNC<sub>3</sub> और AgNO<sub>3</sub> विलयन मिलाएं। थकेदार सफेद अवक्षेप का बनना जो अमोनिया में विलेय हो, मिश्रण में Cl<sup>-</sup> आयनों की उपस्थिति की पुष्टि करता है।

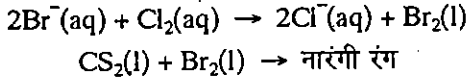


2. एक चाइना डिश में 2-3 cm<sup>3</sup> सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर तनु H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> से अम्लीय बना लें। CO<sub>2</sub> को उबाल कर निकाल दें। ठोस सोडियम-नाइट्राइट मिलाकर फिर उबालें। तेजी से I<sub>2</sub> के वाष्पों का निकलना मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।

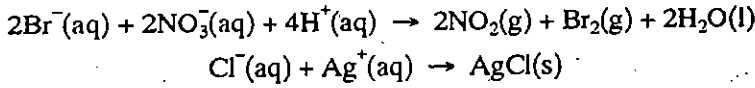


शुष्कता को रोकने के लिए आवश्यक हो, तो आसुत जल मिलाएं। संपूर्ण आयोडीन के विमुक्त होने तक उबालते रहें। विलयन को ठंडा कर दो भागों में विभाजित कर लें।

पहले भाग में 1 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> (अथवा CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> अथवा CCl<sub>4</sub>) और 2 cm<sup>3</sup> क्लोरीन जल मिलाकर हिलाएं। कार्बनिक परत में नारंगी रंग के उत्पन्न होने से ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।

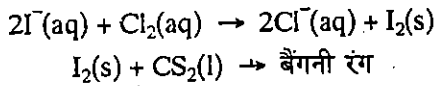


यदि Br<sup>-</sup> उपस्थिति हो, तो दूसरे भाग को 1 cm<sup>3</sup> सान्द्र HNO<sub>3</sub> के साथ उबालकर Br<sub>2</sub> गैस का निष्कासन कर दें। यदि Br<sup>-</sup> आयन अनुपस्थित हों, तो इस उपचार को करने की आवश्यकता नहीं है। उसके बाद AgNO<sub>3</sub> विलयन मिलाएं। थक्केदार सफेद अवक्षेप के बनने से Cl<sup>-</sup> आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :

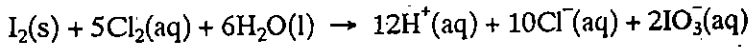


#### 4.6.5 एक-दूसरे की उपस्थिति में ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों के परीक्षण

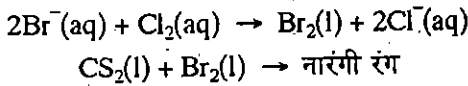
एक परख-नली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm<sup>3</sup> लेकर तनु HCl से अम्लीय बना लें। इसमें CS<sub>2</sub> (अथवा CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> अथवा CCl<sub>4</sub>) के 2 cm<sup>3</sup> मिलाएं और बूंद-बूंद करके क्लोरीन-जल डालें तथा हिलाते रहें। कार्बनिक परत में बैंगनी रंग के उत्पन्न होने से मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



क्लोरीन जल तब तक मिलाते और हिलाते रहें जब तक रंगहीन आयोडिक अम्ल बनने से बैंगनी रंग लुप्त न हो जाए।

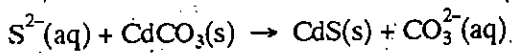


क्लोरीन-जल मिलाना और हिलाना जारी रखें। यदि कार्बनिक परत का रंग नारंगी हो जाए तो मिश्रण में ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :

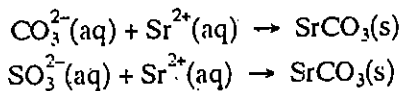


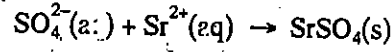
#### 4.6.6 एक-दूसरे की उपस्थिति में सल्फाइड, सल्फाइड, थायोसल्फेट और सल्फेट आयनों के परीक्षण

एक परख नली में उपर्युक्त ऋणायनों वाले सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm<sup>3</sup> लेकर ठोस CdCO<sub>3</sub> मिलाएं। यदि पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त हो, तो सल्फाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



अवक्षेप को छानकर निस्पंद में Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> विलयन मिलाएं। SrCO<sub>3</sub>, SrSO<sub>3</sub> और SrSO<sub>4</sub> के बनने से सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है :





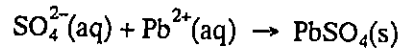
विलेय होने के कारण  $\text{SrSO}_4$  विलयन में रहेगा। विलयन को छानकर निम्नलिखित विधि से आगे बढ़ें :

<p>निस्यंद में <math>\text{SrSO}_4</math> हो सकता है। <math>\text{AgNO}_3</math> विलयन की कुछ बूंदें मिलाएं। यदि सफेद अवक्षेप प्राप्त हो, जो बदलकर क्रमशः पीला, नारंगी और अंत में काला हो जाए तो थायोसल्फेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।</p> $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ <p style="text-align: center;">काला</p>	<p>अवशिष्ट में <math>\text{SrCO}_3</math>, <math>\text{SrSO}_3</math> और <math>\text{SrSO}_4</math> हो सकते हैं। तनु <math>\text{HCl}</math> मिलाकर छान लें।</p>
	<p>निस्यंद में <math>\text{SrSO}_3</math> हो सकता है। सान्द्र <math>\text{HNO}_3</math> मिलाकर गरम करें, सफेद अवक्षेप के बनने से सल्फाइड आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।</p> $\text{SrSO}_3(\text{aq}) + \text{O} \rightarrow \text{SrSO}_4(\text{s})$

#### 4.6.7 फ्लुओराइड आयन की उपस्थिति में सल्फेट आयन का परीक्षण

क्योंकि  $\text{BaF}_2$  भी तनु  $\text{HCl}$  में अविलेय होता है, अतः  $\text{F}^-$  आयनों की उपस्थिति,  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों के  $\text{BaCl}_2$  के द्वारा परीक्षण में बाधा उत्पन्न करती है। किन्तु तनु ऐसीटिक अम्ल में  $\text{PbF}_2$  विलेय होता है जबकि  $\text{PbSO}_4$  अविलेय होता है। इसलिए  $\text{F}^-$  आयनों की उपस्थिति में  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों की पहचान करने के लिए निम्नलिखित परीक्षण किया जाता है :

एक परख नली में  $2-3 \text{ cm}^3$  सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लें। तनु ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय बनाकर  $\text{CO}_2$  को उबाल दें। अब लेड ऐसीटेट विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप के बनने से मिश्रण में  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :

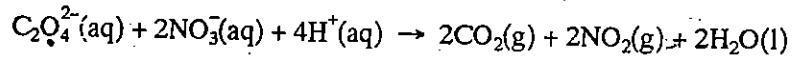


### 4.7 व्यतिकारी ऋणायनों का पृथक्करण

अधिकांश फ्लुओराइड, बोरेट, ऑक्सैलेट और फॉस्फेट तनु प्रबल अम्लों में विलेय किन्तु उदासीन और क्षारकीय विलयनों में अविलेय होते हैं। इसलिए जब वर्ग II के निस्यंद में जलीय अमोनिया विलयन मिलाया जाता है, तो न केवल  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  और  $\text{Fe}^{3+}$  के हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित होते हैं, बल्कि वर्ग III-VI के धनायनों के फ्लुओराइड, बोरेट, ऑक्सैलेट अथवा फॉस्फेट भी अवक्षेपित हो जाते हैं। इस प्रकार ये ऋणायन, वर्ग III से वर्ग VI के धनायनों के विश्लेषण में व्यतिकारण करते हैं अर्थात् बाधा उत्पन्न करते हैं। अतः फ्लुओराइड, बोरेट, ऑक्सैलेट और फॉस्फेट को व्यतिकारी (interfering) ऋणायन कहते हैं। वर्ग III के धनायनों का अवक्षेपण करने से पहले इन ऋणायनों का निराकरण आवश्यक है।

#### 4.7.1 ऑक्सैलेट आयनों का पृथक्करण

ऑक्सैलेट आयनों के पृथक्करण के लिए ठोस मिश्रण अथवा वर्ग II के निस्यंद का सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ लगभग शुष्कन तक उद्वाष्पन किया जाता है। इस प्रक्रम की अनेक बार पुनरावृत्ति की जाती है ताकि अवशिष्ट ऑक्सैलेट आयनों के लिए नकारात्मक परीक्षण दे। नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सैलेट आयनों का  $\text{CO}_2$  और पानी में ऑक्सीकरण हो जाता है।

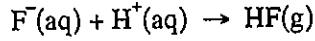


वर्ग II के निस्यंद को एक चाइना डिश में लें। उसमें से  $\text{H}_2\text{S}$  को उबाल लें (लेड ऐसीटेट कागज से परीक्षण करें)।  $2-3 \text{ cm}^3$  सान्द्र  $\text{HNO}_3$  मिलाकर लगभग शुष्कन तक उद्वाष्पन कर लें। अवशिष्ट का पूर्ण शुष्कन न करें क्योंकि ऐसा करने पर आयरन(III) ऑक्साइड, क्रोमियम(III) ऑक्साइड और ऐलुमिनियम(III) ऑक्साइड अविलेय हो जाते हैं। इस प्रक्रिया को 2-3 बार दोहराएं ताकि अवशिष्ट ऑक्सैलेट आयनों के लिए नकारात्मक परीक्षण दे। अवशिष्ट को तनु  $\text{HCl}$  में घोल लें और विलयन को वर्ग III-VI के धनायनों के विश्लेषण के लिए प्रयोग करें।

#### 4.7.2 फ्लुओराइड आयनों का पृथक्करण

शुष्क मिश्रण अथवा वर्ग II के निस्यंद का सान्द्र  $\text{HCl}$  के साथ चाइना डिश में बार-बार उद्वाष्पन

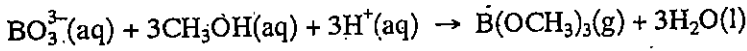
करके फ्लुओराइड आयनों का निराकरण किया जा सकता है। फ्लुओराइड आयन हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के रूप में वाष्पीकृत हो जाते हैं :



वर्ग II के निस्यंद को एक चाइना डिश में लें। उसमें से H<sub>2</sub>S को उबालकर निकाल दें (लेड ऐसीटेट कागज से परीक्षण करें)। 2-3 cm<sup>3</sup> सान्द्र HCl मिलाकर लगभग शुष्क तक उद्वाष्पन करें। इस प्रक्रम को 2-3 बार दोहराएं ताकि फ्लुओराइड आयनों का पूर्णतया निराकरण हो जाए। अवशिष्ट को तनु HCl में निष्कर्षित कर विलयन का उपयोग वर्ग III-VI के धनायनों के विश्लेषण के लिए करें।

#### 4.7.3 बोरेट आयनों का पृथक्करण

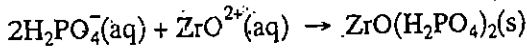
एक चाइना डिश में वर्ग II के निस्यंद को उबालकर H<sub>2</sub>S को पृथक् कर लें (लेड ऐसीटेट कागज से परीक्षण करें) फिर उसे उद्वाष्पन द्वारा सुखा लें। ठंडा करने के बाद 2 cm<sup>3</sup> सान्द्र HCl और 2 cm<sup>3</sup> मेथिल अथवा ऐथिल ऐल्कोहॉल मिलाएं। वैकल्पिक रूप से चाइना डिश में 0.5g शुष्क मिश्रण लें और उसमें 2 cm<sup>3</sup> सान्द्र HCl और 2 cm<sup>3</sup> मेथिल अथवा ऐथिल ऐल्कोहॉल मिलाएं। जल अवगाह में गरम कर लगभग सुखा लें। इस प्रक्रम को एक बार दोहराएं। बोरेट आयनों का मेथिल बोरेट के रूप में वाष्पीकरण हो जाता है :



अंत में अवशिष्ट को 2-3 cm<sup>3</sup> तनु HCl में निष्कर्षित कर निष्कर्ष का वर्ग III-VI के धनायनों के विश्लेषण के लिए उपयोग करें।

#### 4.7.4 फॉस्फेट आयनों का पृथक्करण

फॉस्फेट आयनों का पृथक्करण इस तथ्य पर आधारित है कि जर्कोनिल फॉस्फेट, ZrO(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, उस विलयन से अवक्षेपित हो जाता है, जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता 1M से अधिक न हो :



अवक्षेप का अस्थिर (variable) संघटन होता है जो ZrO<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> और H<sup>+</sup> आयनों की सान्द्रताओं पर निर्भर करता है। इसमें Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ZrPO<sub>4</sub> और ZrO(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> के समान स्पीशीज़ बनती हैं।

वर्ग II के निस्यंद को एक चाइना डिश में स्थानांतरित करें और H<sub>2</sub>S को उबाल कर निकाल दें (लेड ऐसीटेट कागज के साथ परीक्षण कर लें)। सान्द्र HNO<sub>3</sub> की कुछ बूंदें मिलाएं। HCl की सान्द्रता को इस प्रकार समंजित करें कि वह 1M से अधिक न हो। 1.0-2.0g ठोस NH<sub>4</sub>Cl मिलाएं। उसके बाद जर्कोनियम नाइट्रेट बूंद-बूंद करके मिलाएं और कांच की छड़ से विलोडित करें। उबलते जल-अवगाह में दो मिनट तक गरम करें। ठंडा करके छान लें। संपूर्ण फॉस्फेट आयन अवक्षेपित हो चुके हैं, यह सुनिश्चित करने के लिए जर्कोनिल नाइट्रेट की अतिरिक्त बूंदें मिलाएं। निस्यंद का उपयोग वर्ग III-VI के धनायनों के विश्लेषण के लिए करें।

## 4.8 सारांश

इस इन्फो में आपने किसी अकार्बनिक मिश्रण में विद्यमान विभिन्न ऋणायनों की पहचान और अभिनिर्धारण करने के परीक्षणों का अध्ययन किया। आपने ऋणायनों के मिश्रण के विशिष्ट परीक्षणों का अध्ययन भी किया। यदि किसी मिश्रण में ऑक्सैलेट, फ्लुओराइड, बोरेट और फॉस्फेट आदि ऋणायन विद्यमान हो, तो वे मिश्रण में मौजूद धनायनों के अभिनिर्धारण में बाधा डालते हैं। इन ऋणायनों को व्यतिकारी ऋणायन कहते हैं। इसलिए मिश्रण में विद्यमान धनायनों का अभिनिर्धारण करने से पहले व्यतिकारी ऋणायनों की पहचान करके पृथक् कर देना चाहिए। आपने व्यतिकारी ऋणायनों के अभिनिर्धारण के लिए प्रयुक्त परीक्षणों और उनके पृथक्करण के लिए मिश्रण के साथ किए जाने वाले उपचार के बारे में भी पढ़ा।

## इकाई 5 धनायनों की पहचान-I

### इकाई की रूपरेखा

- 5.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 5.2 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण
- 5.3 विलेयता और विलेयता गुणनफल  
विलेयता और विलेयता गुणनफल के बीच संबंध  
सवर्णों की आपेक्षिक विलेयताओं की तुलना के लिए विलेयता गुणनफलों का उपयोग
- 5.4 सम-आयन प्रभाव
- 5.5 संकुल विरचन
- 5.6 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण  
वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का अवक्षेपण  
वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों से वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का पृथक्करण  
वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का अवक्षेपण  
वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का अवक्षेपण
- 5.7 अवक्षेपों का विलयनीकरण  
ऋणायन को दुर्बल विद्युत् अपघट्य में परिवर्तित करने से  
रेडॉक्स अभिक्रिया द्वारा ऋणायनों को दूसरी स्पीशीज में परिवर्तित करने से  
संकुल आयन विरचन द्वारा
- 5.8 सारांश
- 5.9 उत्तर

### 5.1 प्रस्तावना

इकाई 4 में आपने किसी मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की पहचान करने की विधियों का अध्ययन किया। उसमें आपने पढ़ा कि ऋणायनों को वर्गों में विभाजित किया जाता है। ऋणायनों की पहचान करने के लिए पहले वर्ग-परीक्षण किए जाते हैं जिससे ज्ञात हो सके कि ऋणायनों का कौन-सा वर्ग उपस्थित है और कौन-सा नहीं। उसके बाद विशिष्ट परीक्षणों द्वारा वर्ग के पृथक ऋणायनों का अभिनिर्धारण किया जाता है।

इस इकाई में और आगामी इकाई में आप किसी मिश्रण में विद्यमान धनायनों के विश्लेषण की योजना के बारे में पढ़ेंगे। आपको मिश्रण में विद्यमान तीन अथवा चार धनायनों की पहचान करनी पड़ सकती है।

इस पाठ्यक्रम में आप धनायनों के विश्लेषण की जिस योजना का अध्ययन करेंगे, उसमें भी धनायनों को अनेक वर्गों अथवा समूहों में विभाजित किया जाता है और उसके बाद पृथक धनायनों का अभिनिर्धारण किया जाता है। विश्लेषण की यह योजना विलेयता, विलेयता गुणनफल, सम-आयन प्रभाव और संकुल विरचन की संकल्पनाओं पर आधारित है। इस इकाई में आप इन संकल्पनाओं का और गुणात्मक विश्लेषण में उनके अनुप्रयोग का अध्ययन करेंगे। आगामी इकाई में आप वास्तविक विश्लेषण योजना के बारे में तथा उसमें सम्मिलित परीक्षणों और अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे।

### उद्देश्य

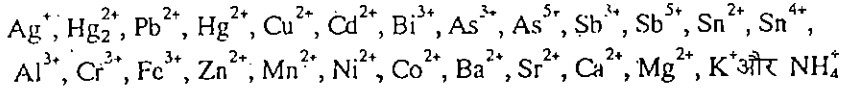
इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- विलेयता एवं विलेयता-गुणनफल की परिभाषा कर सकेंगे और उनके परस्पर संबंध की व्याख्या कर सकेंगे,

- विलेयता आंकड़ों से विलेयता गुणनफल का परिकलन कर सकेंगे और विलोमतः,
- धनायनों के वर्गीकरण और विश्लेषण में विलेयता गुणनफल के अनुप्रयोगों की व्याख्या कर सकेंगे,
- सम-आयन प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे,
- लवण की विलेयता पर संकुल विरचन के प्रभाव का वर्णन कर सकेंगे,
- विलयन से लवण के वरणात्मक अवक्षेपण के लिए आवश्यक शर्तों का उल्लेख कर सकेंगे, और
- स्पष्ट कर सकेंगे कि विलयन में आयन की सांद्रता को कैसे समंजित किया जाता है।

## 5.2 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण

इस पाठ्यक्रम में आपको निम्नलिखित 26 धनायनों में से तीन अथवा चार धनायनों का पहचान करनी पड़ सकती है :



यदि इनमें से प्रत्येक आयन के लिए पृथक विशिष्ट परीक्षण हो और ऐसा प्रत्येक परीक्षण एक विशेष आयन के लिए ही अनुप्रयोज्य (applicable) हो, तो उनका एक-एक करके प्रयोग किया जा सकता है और मिश्रण में विद्यमान विभिन्न आयनों की पहचान की जा सकती है, यद्यपि यह एक बोझिल कार्य है। किन्तु हमारे पास ऐसे परीक्षण नहीं हैं जो केवल पृथक धनायनों के लिए अनुप्रयोज्य हों और दूसरे धनायन उनमें बाधा न डालें। इसलिए मिश्रण में धनायनों के अभिनिर्धारण की व्यवस्थित योजना विकसित की गई है। इस योजना के अंतर्गत धनायनों को सात छोटे वर्गों अथवा समूहों में पृथक किया जाता है और उसके बाद विशिष्ट परीक्षणों द्वारा प्रत्येक वर्ग के धनायनों की भ्रलग-अलग पहचान की जाती है।

धनायनों का समूहों में पृथक्करण उनके समान रासायनिक गुणधर्मों पर आधारित है। उदाहरण के लिए किसी उभयनिष्ठ अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से अवक्षेप का बनना। इस प्रकार जब विभिन्न धनायनों के विलयन में तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (0.2M) मिलाया जाता है तो केवल  $Ag^+, Hg_2^{2+}$  और  $Pb^{2+}$  सफेद अवक्षेप बनाते हैं जिसे छान लिया जाता है जबकि अन्य सभी धनायन विलयन में रहते हैं।  $Ag^+, Hg_2^{2+}$  और  $Pb^{2+}$  इस योजना के वैश्लेषिक समूह I के सदस्य हैं और तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल समूह I का समूह अभिकर्मक है। सारणी 5.1 में धनायनों का वर्गीकरण, समूह अभिकर्मकों के नाम तथा अवक्षेपों के सूत्र दिए गए हैं।

सारणी 5.1: वैश्लेषिक समूहों में धनायनों का वर्गीकरण

वैश्लेषिक समूह	धनायन	समूह अभिकर्मक	अवक्षेप
I	$Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}$	0.2 M HCl	$AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$
II	$Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}$	0.3 M HCl की उपस्थिति में $H_2S$	$PbS, HgS, CdS, CuS, Bi_2S_3, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS \text{ and } SnS_2$
III	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$	1.5 M $NH_4Cl$ की उपस्थिति में 0.1 M $NH_4OH$	$Al(OH)_3, Cr(OH)_3, Fe(OH)_3$
IV	$Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	$NH_4Cl$ और $NH_4OH$ की उपस्थिति में $H_2S$	$ZnS, MnS, CoS, NiS$
V	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	$NH_4Cl$ और $NH_4OH$ की उपस्थिति में $(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3$
VI	$Mg^{2+}$	$NH_4Cl$ और $NH_4OH$ की उपस्थिति में $(NH_4)_2HPO_4$	$Mg(NH_4)PO_4$
शून्य	$K^+, NH_4^+$	कोई उभयनिष्ठ समूह अभिकर्मक नहीं	

यह ध्यान रहे कि उपयुक्त सारणी में वैश्लेषिक समूह संख्या का तात्पर्य आवर्त सारणी की समूह संख्या से नहीं है।

सारणी 5.1 में दिए गए धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण इस तथ्य पर आधारित है कि विनिर्दिष्ट शर्तों में कोई धनायन, समूह-अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने पर अविलेय लवण बनाता है अथवा नहीं। इस प्रकार वे सब धनायन जो किसी समूह अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने पर अविलेय लवण बनाते हैं, एक वैश्लेषिक समूह के अंतर्गत आते हैं। कोई लवण किसी विलयन में विलेय होगा अथवा अविलेय, यह लवण की विलेयता और विलेयता गुणनफल पर निर्भर करता है जिसका अध्ययन आगामी भाग में किया जाएगा। किन्तु उससे पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

#### बोध प्रश्न 1

$\text{Cu}^{2+}$  और  $\text{Co}^{2+}$  दोनों  $\text{H}_2\text{S}$  के साथ अभिक्रिया करने पर अवक्षेप बनाते हैं किन्तु उन्हें भिन्न वैश्लेषिक समूहों में रखा गया है, क्यों? एक अथवा दो वाक्यों में उत्तर दीजिए।

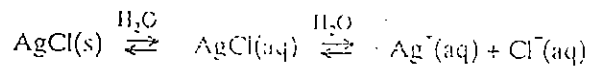
### 5.3 विलेयता और विलेयता गुणनफल

जब किसी ठोस को विलायक (solvent) की निश्चित मात्रा में मिलाया जाता है तो ठोस विलयन बना लेता है। यदि किसी ताप पर ठोस को विलयन में मिलाते जाएं, तो एक अवस्था आती है जब ठोस की कुछ मात्रा अविलेय रह जाती है। ऐसे विलयन को संतृप्त विलयन (saturated solution) कहते हैं। विलेय (solute) की वह मात्रा जिसे विनिर्दिष्ट ताप पर विलायक (solvent) की निश्चित मात्रा में घोलने पर संतृप्त विलयन प्राप्त होता है उसकी विलेयता (solubility) कहलाती है।

विलेयता को साधारणतया मोल प्रति घन डेसीमीटर ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) अथवा ग्राम प्रति घन डेसीमीटर ( $\text{g dm}^{-3}$ ) में व्यक्त किया जाता है। जब विलेयता को मोल प्रति घन डेसीमीटर में व्यक्त किया जाता है, तो मोलर विलेयता कहलाती है और जब ग्राम प्रति घन डेसीमीटर में व्यक्त किया जाता है, तो ग्राम विलेयता कहलाती है।

लगभग सभी यौगिक कुछ न कुछ मात्रा में पानी में विलेयशील होते हैं किन्तु उनकी विलेयता में बहुत भिन्नता होती है। जो यौगिक सामान्य ताप पर पानी में घुलकर लगभग 0.02 मोल प्रति घन डेसीमीटर सांद्रता का विलयन बनाते हैं, प्रायः विलेय यौगिक माने जाते हैं। यदि सामान्य ताप पर किसी यौगिक के विलयन की सांद्रता  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  से कम हो, तो उसे विलेय (sparingly soluble) यौगिक माना जाता है।

सिल्वर क्लोराइड की पानी में विलेयता  $1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  है, अतः वह अल्प विलेय लवण है। फलस्वरूप जब सिल्वर क्लोराइड को पानी में मिलाया जाता है, तो उसकी बहुत कम मात्रा पानी में घुलती है और संतृप्त विलयन प्राप्त हो जाता है। आप जानते हैं कि सभी अल्प विलेय लवण, प्रबल विद्युत् अपघट्य होते हैं। इसलिए  $\text{AgCl}$  की जो मात्रा घुलती है, वह  $\text{Ag}^+$  और  $\text{Cl}^-$  आयनों में पूर्णतया वियोजित हो जाती है। इस प्रकार अविलीन  $\text{AgCl}$  और विलयन में उसके आयनों के बीच साम्यावस्था रहती है:



उपर्युक्त अभिक्रिया के साम्य-स्थिरांक को इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]} \quad \dots (\text{Eq. 5.1})$$

उपर्युक्त व्यंजक में पानी शामिल नहीं है, क्योंकि अभिक्रिया में न तो उसका उपभोग होता है और न वह उत्पन्न होता है। उपर्युक्त व्यंजक में  $[Ag^+]$  और  $[Cl^-]$  पद मोल प्रति घन डेसीमीटर में क्रमशः  $Ag^+$  और  $Cl^-$  आयनों की सांद्रताओं को व्यक्त करते हैं जबकि अभिक्रिया साम्यावस्था पर होती हो और विलयन  $AgCl$  से संतृप्त हो,  $[AgCl(s)]$  पद ठोस  $AgCl$  की सांद्रता को, अर्थात् ठोस  $AgCl$  के एक घन डेसीमीटर में  $AgCl$  के मोलों की संख्या को, व्यक्त करता है। उसे  $AgCl$  के घनत्व और अणु भार द्वारा परिकलित किया जा सकता है। इस प्रकार,

$$[AgCl(s)] = \frac{\text{आयतन} \times \text{घनत्व}}{\text{अणुभार}} = \frac{1000 \times 5.56}{143.34} = 38.8 \text{ mol/dm}^3 = \text{स्थिरांक}$$

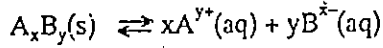
इसलिए Eq. 5.1 से, आप पायेंगे कि,

$$K_c \times [AgCl(s)] = [Ag^+][Cl^-]$$

क्योंकि,  $K_c$  और  $[AgCl(s)]$  का गुणनफल स्थिरांक होगा, अतः  $K_c \times [AgCl(s)]$  के स्थान पर नए स्थिरांक,  $K_{sp}$  का उपयोग किया जा सकता है। इसलिए,

$$K_c \times [AgCl(s)] = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \quad (\text{Eq. 5.2})$$

$K_{sp}$  को विलेयता गुणनफल स्थिरांक अथवा केवल विलेयता गुणनफल कहते हैं। साधारण रूप से किसी भी अल्प विलेय लवण,  $A_xB_y$  के लिए, जिसका वियोजन इस प्रकार होता हो:



$$\text{साम्य स्थिरांक } K_c = \frac{[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y}{[A_xB_y(s)]}$$

$$\text{अथवा } K_c \times [A_xB_y(s)] = K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \quad (\text{Eq. 5.3})$$

इसे शब्दों में इस प्रकार व्यक्त कर सकते हैं: किसी अल्प विलेय लवण का विलेयता गुणनफल स्थिरांक उसके संतृप्त विलयन में आयनों की सांद्रताओं के गुणनफल के बराबर होता है, जबकि प्रत्येक सांद्रता को यौगिक के एक सूत्र-इकाई में आयनों की संख्या के बराबर घात उत्थित (raised to the power) किया गया हो। कुछ सामान्य अकार्बनिक यौगिकों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों की सूची सारणी 5.2 में दी गई है।

सारणी 5.2: 25°C पर विलेयता गुणनफल स्थिरांक

यौगिक का नाम	सूत्र	विलेयता गुणनफल स्थिरांक
ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड	$Al(OH)_3$	$1.9 \times 10^{-33}$
ऐलुमिनियम फॉस्फेट	$AlPO_4$	$1.3 \times 10^{-20}$
ऐन्टिमनी सल्फाइड	$Sb_2S_3$	$2.0 \times 10^{-93}$
बेरियम कार्बोनेट	$BaCO_3$	$8.1 \times 10^{-9}$
बेरियम हाइड्रॉक्साइड	$Ba(OH)_2$	$5.0 \times 10^{-3}$
बेरियम सल्फेट	$BaSO_4$	$1.1 \times 10^{-10}$
बिस्मथ सल्फाइड	$Bi_2S_3$	$2.0 \times 10^{-72}$
कैडमियम सल्फाइड	$CdS$	$4.0 \times 10^{-29}$
कैल्सियम कार्बोनेट	$CaCO_3$	$4.8 \times 10^{-9}$
कैल्सियम हाइड्रॉक्साइड	$Ca(OH)_2$	$7.9 \times 10^{-6}$
कोबाल्ट सल्फाइड ( $\alpha$ )	$CoS(\alpha)$	$6.0 \times 10^{-21}$
कॉपर(II) सल्फाइड	$CuS$	$8.7 \times 10^{-36}$
आयरन(II) हाइड्रॉक्साइड	$Fe(OH)_2$	$8.0 \times 10^{-15}$
आयरन(III) हाइड्रॉक्साइड	$Fe(OH)_3$	$6.3 \times 10^{-38}$



आयरन(II) सल्फाइड	FeS	$5.0 \times 10^{-18}$
आयरन(III) सल्फाइड	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-48}$
सेड क्लोराइड	PbCl <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$
सेड सल्फाइड	PbS	$8.0 \times 10^{-28}$
मैग्नेशियम कार्बोनेट	MgCO <sub>3</sub>	$4.0 \times 10^{-5}$
मैग्नेशियम हाइड्रॉक्साइड	Mg(OH) <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^{-11}$
मैंगनीज(II) हाइड्रॉक्साइड	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-13}$
मैंगनीज(II) सल्फाइड	MnS	$5.0 \times 10^{-13}$
मरकरी(I) क्लोराइड	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-18}$
मरकरी(II) सल्फाइड	HgS	$3.0 \times 10^{-53}$
निकेल हाइड्रॉक्साइड	Ni(OH) <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-15}$
निकेल सल्फाइड (α)	NiS(α)	$3.0 \times 10^{-21}$
सिल्वर ब्रोमाइड	AgBr	$5.0 \times 10^{-13}$
सिल्वर क्लोराइड	AgCl	$1.8 \times 10^{-10}$
सिल्वर आयोडाइड	AgI	$1.5 \times 10^{-16}$
सिल्वर सल्फाइड	Ag <sub>2</sub> S	$7.0 \times 10^{-50}$
स्ट्रॉन्शियम कार्बोनेट	SrCO <sub>3</sub>	$9.4 \times 10^{-10}$
स्ट्रॉन्शियम हाइड्रॉक्साइड	Sr(OH) <sub>2</sub>	$3.2 \times 10^{-1}$
स्ट्रॉन्शियम सल्फेट	SrSO <sub>4</sub>	$2.8 \times 10^{-7}$
टिन(II) सल्फाइड	SnS	$8.0 \times 10^{-29}$
ज़िंक हाइड्रॉक्साइड	Zn(OH) <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-17}$
ज़िंक सल्फाइड	ZnS	$1.1 \times 10^{-21}$

\* यदि क्षारकीय विलयन से ताजा अवक्षेपित किया जाए तो CoS और NiS के अधिक विलेय आल्फा (α) रूप प्राप्त होते हैं।

विलेयता और विलेयता गुणनफल के परस्पर संबंध पर विचार करने के पहले विलेयता गुणनफल स्थिरांक पर बोध प्रश्न 2 का उत्तर दीजिए।

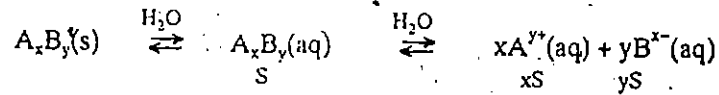
बोध प्रश्न 2

Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> और Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> के संतृप्त विलयनों के लिए विलेयता गुणनफल व्यंजक लिखिए।

### 5.3.1 विलेयता और विलेयता गुणनफल के बीच संबंध

आप विलेयता और विलेयता गुणनफल संबंधी संकल्पनाओं का अध्ययन कर चुके हैं। अब हम दोनों के बीच परस्पर संबंध स्थापित करेंगे ताकि एक ज्ञात हो तो दूसरे को ज्ञात किया जा सके।

माना अल्प विलेय लवण A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> की विलेयता S mol dm<sup>-3</sup> है, तो उसके संतृप्त विलयन में घनायनों और ऋणायनों की सांद्रताएं क्रमशः xS mol dm<sup>-3</sup> और yS mol dm<sup>-3</sup> होंगी :



समीकरण 5.3 में [A<sup>y+</sup>] और [B<sup>x-</sup>] के मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$K_{sp} = [xS]^x [yS]^y$$

अथवा  $K_{sp} = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$  (Eq. 5.4)

क्या अब आप  $AgCl$ ,  $CaF_2$  और  $As_2S_3$  की विलेयता और विलेयता गुणनफल स्थिरांक में परस्पर संबंध ज्ञात कर सकते हैं ?

$AgCl$  के लिए  $x = 1, y = 1$ , इसलिए समीकरण 5.4 से

$$K_{sp}(AgCl) = S^{1+1} = S^2$$

$25^\circ C$  पर  $AgCl$  की विलेयता  $1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  होती है, इसलिए

$$K_{sp}(AgCl) = (1.37 \times 10^{-5})^2 = 1.88 \times 10^{-10}$$

$CaF_2$  के लिए  $x = 1, y = 2$ , इसलिए समीकरण 5.4 से,

$$K_{sp}(CaF_2) = 1^1 \cdot 2^2 \cdot S^{1+2} = 4S^3$$

$As_2S_3$  के लिए  $x = 2, y = 3$ , इसलिए समीकरण 5.4 से,

$$K_{sp}(As_2S_3) = 2^2 \cdot 3^3 \cdot S^{2+3} = 4 \times 27 S^5 = 108 S^5$$

इस प्रकार यदि किसी अल्प-विलेय लवण की विलेयता ज्ञात हो, तो उसके विलेयता गुणनफल स्थिरांक को आसानी से मालूम किया जा सकता है।

### बोध प्रश्न 3

$CaF_2$  का विलेयता गुणनफल स्थिरांक  $4.0 \times 10^{-11}$  है। क्या आप पानी में  $CaF_2$  की विलेयता परिकलित कर सकते हैं ?

.....

.....

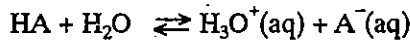
.....

.....

.....

### 5.3.2 लवणों की आपेक्षिक विलेयताओं की तुलना के लिए विलेयता गुणनफलों का उपयोग

किसी अम्ल,  $HA$ , के वियोजन स्थिरांक (dissociation constant),  $K_a$ , का मान उस अम्ल द्वारा विलयन में उत्पन्न  $H_3O^+$  आयनों की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होता है :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

इस प्रकार आप देख सकते हैं कि  $K_a$  का मान विलयन में  $H_3O^+$  आयनों की सांद्रता के अथवा दूसरे शब्दों में अम्ल की प्रबलता (strength) के अनुक्रमानुपाती होता है। इस प्रकार नीचे दिए गए  $K_a$  के मानों से आप निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा फॉर्मिक अम्ल अधिक प्रबल होता है :

फॉर्मिक अम्ल ( $HCOOH$ ),  $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

ऐसीटिक अम्ल ( $CH_3COOH$ ),  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

इसी प्रकार किसी क्षारक,  $B$ , के वियोजन स्थिरांक,  $K_b$ , का मान क्षारक द्वारा विलयन में उत्पन्न  $OH^-$  आयनों की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होता है :



$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

मेथिल ऐमीन के वियोजन स्थिरांक ( $K_b = 4.8 \times 10^{-4}$ ) और अमोनिया के वियोजन स्थिरांक ( $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ) की तुलना कर आप तुरंत कह सकते हैं कि अमोनिया की अपेक्षा मेथिल ऐमीन अधिक प्रबल क्षारक होता है।

अब प्रश्न उठता है कि क्या इसी प्रकार विलेयता गुणनफल के आंकड़ों का उपयोग, विलयन में लवणों की आपेक्षिक विलेयताओं की तुलना करने के लिए किया जा सकता है ?

इसका उत्तर होगा-हाँ, बशर्ते लवणों द्वारा विलयन में धनायनों और ऋणायनों की समान संख्या उत्पन्न की जाए। उदाहरण के लिए, CuS और NiS विलयन में धनायनों और ऋणायनों की समान संख्या उत्पन्न करते हैं और उनके विलेयता गुणनफल क्रमशः  $8.7 \times 10^{-36}$  और  $3.0 \times 10^{-21}$  हैं। इन लवणों के लिए  $K_{sp} = S^2$ , इसलिए आप तुरंत निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि पानी में CuS की अपेक्षा NiS की विलेयता अधिक होती है।

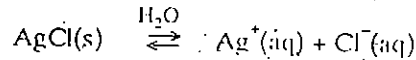
किन्तु, यदि लवणों द्वारा पानी में घुलने पर उत्पन्न धनायनों और ऋणायनों की संख्या भिन्न हो, तो उनके विलेयता गुणनफल संबंधी आंकड़ों से उनकी आपेक्षिक विलेयताओं का प्राक्कथन (predict) करना आसान नहीं होता है। यद्यपि  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  के विलेयता गुणनफल ( $8.1 \times 10^{-12}$ ) की अपेक्षा  $\text{CaCO}_3$  का विलेयता गुणनफल ( $4.8 \times 10^{-9}$ ) अधिक होता है, लेकिन यह निष्कर्ष निकालना त्रुटिपूर्ण होगा कि पानी में  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  की अपेक्षा  $\text{CaCO}_3$  अधिक विलेय होता है क्योंकि उनके द्वारा विलयन में उत्पन्न आयनों की संख्या समान नहीं होती है। सच तो यह है कि पानी में  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) की अपेक्षा  $\text{CaCO}_3$  ( $6.9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) कम विलेय होता है।

#### 5.4 सम-आयन प्रभाव (Common Ion Effect)

पिछले भाग में आपने किसी अल्प विलेय लवण के विलेयता और विलेयता गुणनफल के परस्पर संबंध का अध्ययन किया। इस भाग में आप सम-आयन प्रभाव के बारे में पढ़ेंगे जिसका अर्थ है, किसी अल्प विलेय लवण की विलेयता पर समान आयनों का प्रभाव।

सम-आयन का अर्थ है, वह आयन जो एक ही विलयन / मिश्रण में विद्यमान दो पदार्थों में उभयनिष्ठ हो। उदाहरण के लिए,  $\text{AgCl}$  और  $\text{AgNO}_3$  के मिश्रण के विलयन में  $\text{Ag}^+$  आयन, सम-आयन है। उसी प्रकार  $\text{AgCl}$  और  $\text{NaCl}$  के मिश्रण के विलयन में  $\text{Cl}^-$  आयन सम-आयन है। हम यह ज्ञात करने का प्रयत्न करेंगे कि यदि  $\text{AgCl}$  को  $\text{AgNO}_3$  अथवा  $\text{NaCl}$  के विलयन में (अर्थात् जिसमें सम-आयन हो) घोला जाए तो उसकी विलेयता पर क्या प्रभाव पड़ेगा।

ला-शातैलिए सिद्धांत के आधार पर इस प्रश्न का गुणात्मक उत्तर आसानी से मिल सकता है। इस सिद्धांत के अनुसार जब  $\text{Ag}^+$  अथवा  $\text{Cl}^-$  आयनों की सांद्रता में वृद्धि की जाती है, तो विलेयता साम्य बाई ओर को विस्थापित होना चाहिए ताकि  $\text{Ag}^+$  अथवा  $\text{Cl}^-$  आयनों की सांद्रता में वृद्धि के प्रभाव का विरोध करने के लिए अधिक ठोस  $\text{AgCl}$  बने।

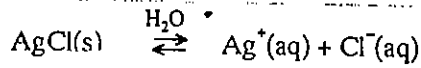


इसका अर्थ हुआ कि शुद्ध पानी की तुलना में  $\text{Ag}^+$  अथवा  $\text{Cl}^-$  जैसे सम-आयन की उपस्थिति में  $\text{AgCl}$  की विलेयता में कमी होगी। आइए, अब एक व्यंजक की व्युत्पत्ति करें, जो सम-आयनों की उपस्थिति में अल्प विलेय लवणों की विलेयता को परिकलित करने में उपयोगी हो।

**सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सिल्वर क्लोराइड की विलेयता**

माना सिल्वर क्लोराइड को ऐसे विलयन में घोला गया है जिसमें  $\text{AgNO}_3$  के  $C \text{ mol dm}^{-3}$  हों। इस प्रकार विलयन में  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  और  $\text{NO}_3^-$  आयन होंगे।  $\text{Cl}^-$  और  $\text{NO}_3^-$  आयन पानी में क्रमशः  $\text{AgCl}$  और  $\text{AgNO}_3$  के घुलने से प्राप्त होते हैं। किन्तु विलयन में  $\text{Ag}^+$  आयनों के दो स्रोत हैं। पहला  $\text{AgNO}_3$  के घुलने से और दूसरा  $\text{AgCl}$  के घुलने से।  $\text{AgNO}_3$  विलयन की सांद्रता  $C \text{ mol dm}^{-3}$  है। उससे विलयन में  $\text{Ag}^+$  आयन के  $C \text{ mol dm}^{-3}$  (और  $\text{NO}_3^-$  आयनों के

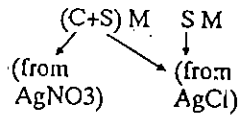
$C \text{ mol dm}^{-3}$ ) प्राप्त होंगे। यदि  $\text{AgNO}_3$  की उपस्थिति में साम्यावस्था पर  $\text{AgCl}$  की विलेयता  $S \text{ mol dm}^{-3}$  हो, तो विलयन में  $\text{Ag}^+$  आयनों के  $S \text{ mol dm}^{-3}$  (और  $\text{Cl}^-$  आयनों के  $S \text{ mol dm}^{-3}$ ) प्राप्त होंगे। इस परिघटना को नीचे दी गई विधि द्वारा निरूपित किया जा सकता है :



प्रारंभिक सांद्रता

$C \text{ M} \quad 0 \text{ M}$

साम्यावस्था पर सांद्रता



$\text{AgCl}$  के विलेयता गुणनफल व्यंजक में  $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$  और  $[\text{Cl}^-(\text{aq})]$  के मान रखने पर,

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$= (C+S)(S)$$

$$S = \frac{K_{sp}}{C+S}$$

शुद्ध पानी में  $\text{AgCl}$  की विलेयता  $1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  है।  $\text{AgNO}_3$  के विलयन में यह और भी कम होगी। अतः यह सोचना उचित ही होगा कि  $\text{AgNO}_3$  के घुलने से प्राप्त  $\text{Ag}^+$  आयन की सांद्रता,  $C$ , की तुलना में,  $\text{AgCl}$  के घुलने से प्राप्त  $\text{Ag}^+$  आयन की सांद्रता,  $S$ , बहुत कम होगी, अर्थात्  $C \gg S$ । इसलिए,

$$S = \frac{K_{sp}}{C}$$

$\text{AgCl}$  का  $K_{sp}$  मान  $1.88 \times 10^{-10}$  है। यदि  $\text{AgNO}_3$  विलयन की सांद्रता,  $C$ ,  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  हो, तो इस विलयन में साम्यावस्था पर  $\text{AgCl}$  की विलेयता,  $S$ , इस प्रकार होगी :

$$S = \frac{K_{sp}}{C} = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{1.0} = 1.88 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

यदि आप  $\text{AgNO}_3$  के  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  विलयन में  $\text{AgCl}$  की विलेयता की तुलना शुद्ध पानी में  $\text{AgCl}$  की विलेयता से करें तो पाएंगे कि शुद्ध पानी की अपेक्षा  $\text{AgNO}_3$  विलयन में  $\text{AgCl}$  की विलेयता लगभग 100,000 गुना कम है।

$$\frac{1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3 \text{ विलयन में AgCl की विलेयता}}{\text{शुद्ध पानी में AgCl की विलेयता}} = \frac{1.88 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}}{1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} = 1.37 \times 10^{-5}$$

$\text{AgNO}_3$  के विलयन में  $\text{AgCl}$  की विलेयता में कमी का कारण सम-आयन प्रभाव है। हम इसी प्रकार ज्ञात कर सकते हैं कि वह विलयन जिसमें  $\text{NaCl}$  के  $C \text{ mol dm}^{-3}$  घुले हों, उसमें  $\text{AgCl}$  की विलेयता,  $S$ , इस प्रकार होगी :

$$S = \frac{K_{sp}}{C} = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{C} \text{ mol dm}^{-3}$$

इस प्रकार हम कह सकते हैं कि  $\text{AgCl}$  के समान अल्प-विलेय लवणों की विलेयता सम-आयन प्रभाव के कारण और भी कम हो जाती है।

हमने अभी तक  $\text{AgNO}_3$  और  $\text{NaCl}$  की  $\text{C mol dm}^{-3}$  सांद्रता वाले विलयन में  $\text{AgCl}$  की विलेयता के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति की। क्या अब आप (i) शुद्ध पानी में, और (ii)  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaF}$  विलयन में  $\text{CaF}_2$  की विलेयता ज्ञात कर सकेंगे? दिया है कि  $\text{CaF}_2$  के लिए  $K_{sp}$  का मान  $4.0 \times 10^{-11}$  है।

i) माना शुद्ध पानी में  $\text{CaF}_2$  की विलेयता  $S$  है। समीकरण 5.4 के अनुसार

$$K_{sp} = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$$

$\text{CaF}_2$  के लिए,  $x = 1$  और  $y = 2$

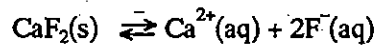
$$\text{इसलिए, } K_{sp} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot S^{1+2} = 4S^3$$

$$\text{अथवा } 4.0 \times 10^{-11} = 4S^3$$

$$\text{अथवा } S^3 = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{4}$$

$$\begin{aligned} \text{अथवा } S &= (1.0 \times 10^{-11})^{1/3} \\ &= 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

ii) माना साम्यावस्था पर  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  सांद्रता के  $\text{NaF}$  के विलयन में  $\text{CaF}_2$  की विलेयता  $S$  है। विलेयता साम्य व्यंजक के अनुसार,



प्रारंभिक सांद्रता	0 M	0.10 M (from NaF)
साम्य सांद्रता	S	(2S + 0.10) M
	(from $\text{CaF}_2$ )	(from NaF)

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^{-}]^2$$

$$\text{अथवा } 4.0 \times 10^{-11} = (S)(2S + 0.10)^2$$

क्योंकि 0.10 की तुलना में  $S$  बहुत कम है,

$$\text{इसलिए } 4.0 \times 10^{-11} = S(0 + 0.10)^2$$

$$\text{अथवा } S = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{(0.10)^2} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

आप देख सकते हैं कि 0.10M  $\text{NaF}$  के विलयन में  $\text{CaF}_2$  की विलेयता, शुद्ध पानी की अपेक्षा  $5.5 \times 10^4$  गुना कम है।

हम देख चुके हैं कि सम-आयन की उपस्थिति अल्प-विलेय लवण की साम्यावस्था को किस प्रकार प्रभावित करती है, अतः हम निम्नलिखित निष्कर्ष पर पहुँचते हैं :

- संतृप्त विलयन में विलेयता गुणनफल,  $K_{sp}$ , घटक आयनों की सांद्रताओं के गुणनफल के बराबर होता है, जिन्हें उपयुक्त घातों से उत्थित किया गया हो, अर्थात् आयनी गुणनफल (ionic product)  $Q$  के बराबर होता है।
- यदि विलेयता गुणनफल की अपेक्षा आयनी गुणनफल कम हो, अर्थात्  $Q < K_{sp}$  तो विलयन असंतृप्त होता है और अतिरिक्त लवण घोलकर आयनों की सांद्रता बढ़ाई जा सकती है।
- यदि सम-आयन वाले विलेयशील लवण को मिलाकर विलयन में अल्प विलेय लवण के दो आयनों में से किसी एक की सांद्रता बढ़ाई जाए, तो आयनी गुणनफल में वृद्धि होती है, अर्थात्  $Q > K_{sp}$ । साम्य इस प्रकार अनुक्रिया करता है कि  $K_{sp}$  का मान सुरक्षित रहे। फलस्वरूप अल्प विलेय लवण की विलेयता कम हो जाती है और लवण विलयन से अवक्षेपित हो जाता है।

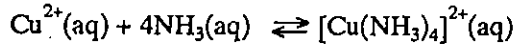
किसी यौगिक का आयनी गुणनफल, घटक आयनों की सांद्रताओं के गुणनफल के बराबर होता है, जबकि प्रत्येक सांद्रता को उस घात से उत्थित किया जाता है, जो यौगिक के एक ध्रुव-इकाई में विद्यमान आयनों की संख्या के बराबर होती है।

## 5.5 संकुल विरचन (Complex Formation)

पिछले भाग में आपने सम-आयन प्रभाव की संकल्पना और अल्प विलेय लवणों की विलेयता पर उसके प्रभाव का अध्ययन किया। इस भाग में संकुल विरचन की संकल्पना पर विचार किया जाएगा जिसका गुणात्मक विश्लेषण में विस्तृत अनुप्रयोग होता है।

सी.एच.ई.-02 पाठ्यक्रम में आपने पढ़ा होगा कि वह आयन अथवा यौगिक संकुल आयन अथवा संकुल यौगिक कहलाता है जिसमें केन्द्रीय धातु आयन/परमाणु दूसरे आयनों और/अथवा अणुओं के साथ इस प्रकार संलग्न रहे कि धातु की सामान्य संयोजकता में वृद्धि हो जाए।  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  और  $[HgCl_4]^{2-}$  संकुल आयनों के उदाहरण हैं। संकुल आयनों (यौगिकों) में केन्द्रीय धातु आयन (परमाणु) से संलग्न आयनों (अणुओं) को लिगण्ड कहते हैं।  $NH_3$ ,  $CN^-$  और  $Cl^-$  लिगण्ड के उदाहरण हैं। प्रत्येक लिगण्ड कम से कम इलेक्ट्रॉन युग्म देकर केन्द्रीय धातु आयन (परमाणु) के साथ आबद्ध रहता है।

जब जलीय विलयन में  $Cu^{2+}$  आयन अमोनिया अणुओं के साथ संयुक्त होता है, तो गहरे नीले रंग का संकुल आयन  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  बनता है।



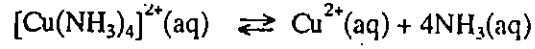
संकुल आयन साम्यावस्थाओं के संबंध में मात्रात्मक दृष्टि से विचार करते समय संकुलन अभिक्रियाओं के लिए साम्य-स्थिरांक (equilibrium constant) का उपयोग किया जाता है। संकुलन अभिक्रियाओं के लिए साम्य स्थिरांक को विरचन-स्थिरांक (formation constant)  $K_f$  कहते हैं। संयुक्त संकुलन अभिक्रिया के लिए विरचन स्थिरांक को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

सारणी 5.5 में कुछ संकुल-आयनों के विरचन-स्थिरांकों की सूची दी गई है। विरचन-स्थिरांक का मान जितना अधिक होगा, विलयन में संकुल आयन का स्थायित्व उतना ही अधिक होगा।

सारणी 5.5: कुछ संकुल आयनों के विरचन स्थिरांक		
संकुल आयन	साम्य अभिक्रिया	$K_f$
$[AgCl_2]^-$	$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$	$1.1 \times 10^5$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1.6 \times 10^7$
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	$5.6 \times 10^{18}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$1.7 \times 10^{13}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1.1 \times 10^{13}$
$[Cu(CN)_3]^{2-}$	$Cu^+ + 3CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_3]^{2-}$	$2.0 \times 10^{27}$
$[CdCl_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CdCl_4]^{2-}$	$6.3 \times 10^2$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	$7.1 \times 10^{18}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1.3 \times 10^5$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5.5 \times 10^8$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$2.9 \times 10^9$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$1.0 \times 10^{37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$
$[PbCl_4]^{2-}$	$Pb^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_4]^{2-}$	40

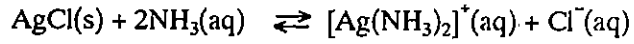
कभी-कभी संकुल आयन साम्यावस्था समीकरण संकुल आयन के वियोजन (dissociation) के लिए लिखी जाती है जो विरचन (formation) अभिक्रिया का उल्टम है। इसमें साम्य स्थिरांक को वियोजन स्थिरांक,  $K_d$ , अथवा अस्थायित्व स्थिरांक,  $K_i$ , कहते हैं। इस प्रकार निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,



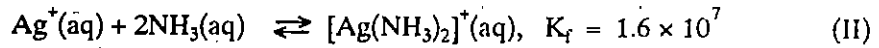
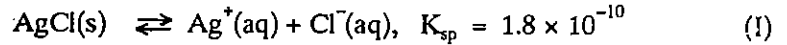
$$K_d = K_i = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 1/K_f$$

### विलेयता पर संकुल विरचन का प्रभाव

पिछली इकाई में आपने पढ़ा कि अमोनिया का मंद (moderate) सांद्र विलयन मिलाने से सिल्वर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप घुल जाता है :

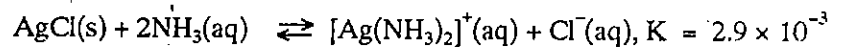


$\text{AgCl}$  से प्राप्त  $\text{Ag}^+$  आयन  $\text{NH}_3$  से मिलकर संकुल आयन  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  बनाता है। संकुल यौगिक  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  पानी में विलेय होता है, अतः  $\text{NH}_3$  अणुओं की उपस्थिति में  $\text{AgCl}$  पानी में घुल जाता है। यदि हम मान लें कि उपर्युक्त संकुलन अभिक्रिया में साथ-साथ दो साम्यावस्थाएं होती हैं, तो जलीय अमोनिया में  $\text{AgCl}$  के विलीनीकरण की भलीभांति व्याख्या की जा सकती है:



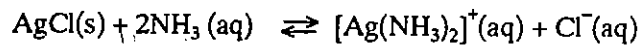
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  के विरचन स्थिरांक  $K_f$  का मान बहुत अधिक होता है जिससे संकेत मिलता है कि संकुलन अभिक्रिया में साम्यावस्था का विस्थापन दाईं ओर को हो जाता है।  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  की साम्य सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि आयनी गुणनफल  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ ,  $\text{AgCl}$  के विलेयता-गुणनफल से अधिक नहीं हो पाता है और  $\text{AgCl}$  घुल जाता है। विलेयता पर संकुल-विरचन के प्रभाव को समझने के लिए, आइए जलीय 1 M  $\text{NH}_3$  विलयन में  $\text{AgCl}$  की विलेयता परिकलित करें।

उपर्युक्त चर्चा से आप जानते हैं कि जलीय अमोनिया में  $\text{AgCl}$  के लिए समग्र अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जा सकती है,



समग्र अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक,  $K$ ,  $\text{AgCl}$  के  $K_{sp}$  और  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  के  $K_f$  के गुणनफल के बराबर होता है।

यदि  $\text{AgCl}$  की विलेयता  $x \text{ mol dm}^{-3}$  हो, तो उपर्युक्त समीकरण के अनुसार साम्यावस्था पर  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  और  $\text{Cl}^-$  आयनों की सांद्रताएं भी  $x \text{ mol dm}^{-3}$  होंगी।



प्रारंभिक सांद्रता	1.0 M	0 M	0 M
साम्यावस्था सांद्रता	(1 - 2x) M	x M	x M

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{अथवा} \quad 2.9 \times 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{(1 - 2x)^2}$$

दोनों ओर के वर्गमूल लेने पर,

$$5.4 \times 10^{-2} = \frac{x}{1-2x}$$

अथवा  $5.4 \times 10^{-2} (1-2x) = x$

अथवा  $5.4 \times 10^{-2} - 0.108x = x$

अथवा  $5.4 \times 10^{-2} = 1.108x$

इसलिए  $x = \frac{5.4 \times 10^{-2}}{1.108} = 4.9 \times 10^{-2} \text{ M.}$

इस प्रकार जलीय  $1\text{M NH}_3$  में  $\text{AgCl}$  की विलेयता  $4.9 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  है, जो शुद्ध पानी की अपेक्षा बहुत अधिक है

जलीय अमोनिया विलयन में  $\text{AgCl}$  की इस उच्चतर विलेयता का उपयोग वैश्लेषिक समूह I के धनायनों के विश्लेषण में  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  से  $\text{AgCl}(\text{s})$  को पृथक करने में किया जाता है।

$\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$  तथा  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  डाइसल्फाइड आयन,  $\text{S}_2^{2-}$ , के साथ अभिक्रिया कर विलेय संकुल बनाते हैं। इस तथ्य का उपयोग वैश्लेषिक समूह II ख से वैश्लेषिक समूह II क के धनायनों को पृथक करने में किया जाता है। इस इकाई के आगामी भागों में और इकाई 6 में आप गुणात्मक विश्लेषण में संकुल-विरचन के अनुप्रयोग के बारे में अतिरिक्त जानकारी प्राप्त करेंगे।

## 5.6 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथकरण

पिछले भागों में आपने विलेयता-गुणनफल, सम-आयन प्रभाव और संकुल-विरचन की संकल्पनाओं के बारे में पढ़ा। आइए, अब धनायनों को वैश्लेषिक समूहों में पृथक करने की योजना पर विचार करें जो मुख्यतः इन संकल्पनाओं पर आधारित हैं।

### 5.6.1 वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का अवक्षेपण

दूसरे धातु-क्लोराइडों की तुलना में  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  और  $\text{PbCl}_2$  के विलेयता गुणनफल बहुत कम होते हैं। अनेक धनायनों वाले विलयन में यदि  $\text{Cl}^-$  की सांद्रता में वृद्धि करने के लिए पर्याप्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाया जाए तो केवल  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  और  $\text{PbCl}_2$  के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक हो पाते हैं। फलस्वरूप अधिकांश  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  और  $\text{Pb}^{2+}$  आयन विलयन से अपने क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं, जबकि अन्य सभी धनायन विलयन में ही रहते हैं।

आइए, विलयन में अवशिष्ट (residual)  $\text{Ag}^+$  सांद्रता को परिकलित करें जबकि  $\text{Cl}^-$  आयन सांद्रता  $0.20\text{M}$  हो। इसे विलेयता गुणनफल व्यंजक की सहायता से परिकलित कर सकते हैं। हम जानते हैं कि  $\text{AgCl}$  का  $K_{sp}$  मान  $1.8 \times 10^{-10}$  होता है।

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

यदि इस व्यंजक में  $[\text{Cl}^-]$  मान प्रतिस्थापित किया जाए तो,

$$[\text{Ag}^+](0.2) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.2} = 9.0 \times 10^{-10} \text{ M}$$

इस प्रकार जिस विलयन में  $\text{Cl}^-$  आयनों की सांद्रता  $0.2\text{M}$  होती है, उसमें अवशिष्ट  $\text{Ag}^+$  आयन सांद्रता बहुत कम होती है और हम कह सकते हैं कि विलयन से  $\text{Ag}^+$  आयन पूर्णतया अवक्षेपित हो गए हैं। परिकलित करने पर आप देखेंगे कि अवशिष्ट  $\text{Hg}_2^{2+}$  आयनों की सांद्रता  $\text{Ag}^+$  आयनों की सांद्रता से भी कम होती है।

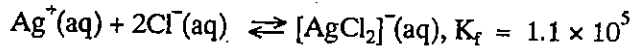
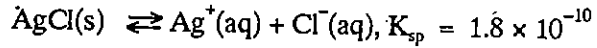
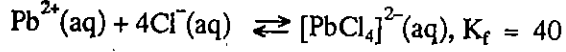
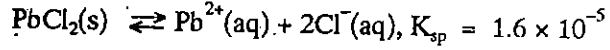
जिस विलयन में  $\text{Cl}^-$  आयनों की सांद्रता  $0.2\text{M}$  होती है, उसमें  $\text{Pb}^{2+}$  आयनों की सांद्रता  $4 \times 10^{-4}$  होती है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



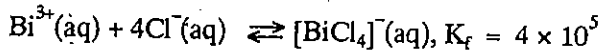
$$K_{sp}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{0.2 \times 0.2} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

आप देखेंगे कि अवशिष्ट लेड आयन सांद्रता, क्लोराइड आयन सांद्रता के वर्ग के व्युत्क्रमानुपाती होती है। सिद्धांत रूप में HCl मिलाने से  $\text{Cl}^-$  आयन सांद्रता में वृद्धि से अवशिष्ट  $\text{Pb}^{2+}$  आयन सांद्रता घटनी चाहिए। किंतु  $\text{Cl}^-$  सांद्रता में बहुत अधिक वृद्धि करने पर  $\text{Cl}^-$  आयनों के साथ विलेय संकुल आयनों के बनने से  $\text{PbCl}_2$  और  $\text{Cl}^-$  का अवक्षेप फिर से घुलने लगता है :



क्लोरो संकुल विरचन का एक परिणाम यह होता है कि  $\text{Ag}^+$  और  $\text{Pb}^{2+}$  आयन विलयन में रहते हैं और अपने क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित नहीं होते। बहुत अधिक  $\text{Cl}^-$  आयनों को मिलाने का दूसरा परिणाम यह होता है कि  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  आदि अन्य धनायनों के स्थायी क्लोरो संकुल भी बनते हैं।



स्थायी क्लोरो संकुलों के बनने से विलयन में  $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$  और  $\text{Bi}^{3+}(\text{aq})$  आयनों की सांद्रता कम हो जाती है और  $\text{H}_2\text{S}$  प्रवाहित करने पर ये आयन अवक्षेपित नहीं होते हैं। इस प्रकार गुणात्मक विश्लेषण योजना, ऐसे ही अनेक प्रतिद्वन्दी प्रक्रमों के बीच सूक्ष्म-संतुलन निरूपित करती है। विश्लेषण में त्रुटियों से बचने के लिए आपको इसका सावधानीपूर्वक अनुसरण करना चाहिए।

### 5.6.2 वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों से वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का पृथकरण

जब समूह II ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) और समूह IV ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) दोनों के धनायनों के विलयनों में  $\text{H}_2\text{S}$  प्रवाहित की जाती है तो वे अपने सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं। समूह II के धनायन तब अवक्षेपित होते हैं जब  $\text{H}_2\text{S}$  को उनके विलयन में HCl की उपस्थिति में प्रवाहित किया जाता है, जबकि समूह IV के धनायन तब अवक्षेपित होते हैं, जब  $\text{H}_2\text{S}$  को उनके विलयन में  $\text{NH}_4\text{OH}$  की उपस्थिति में प्रवाहित किया जाता है। समूह IV के धनायनों को समूह II के धनायनों से पृथक कर सकने का कारण यह है कि उनके सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों में बहुत अंतर होता है जैसा कि सारणी 5.5 में दिखाया गया है।

सारणी 5.5: 25°C पर समूह II और समूह IV के सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल स्थिरांक और मोलर विलेयताएं

समूह II			समूह IV		
सल्फाइड	$K_{sp}$	मोलर विलेयता	सल्फाइड	$K_{sp}$	मोलर विलेयता
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$2.0 \times 10^{-93}$	$1.1 \times 10^{-19} \text{ M}$	$\text{ZnS}$	$1.1 \times 10^{-21}$	$3.3 \times 10^{-11} \text{ M}$
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$2.0 \times 10^{-72}$	$1.8 \times 10^{-15} \text{ M}$	$\text{NiS}$	$3.0 \times 10^{-21}$	$5.5 \times 10^{-11} \text{ M}$
$\text{HgS}$	$3.0 \times 10^{-53}$	$5.5 \times 10^{-27} \text{ M}$	$\text{CoS}$	$6.0 \times 10^{-21}$	$7.8 \times 10^{-11} \text{ M}$
$\text{CuS}$	$8.7 \times 10^{-36}$	$3.0 \times 10^{-18} \text{ M}$	$\text{MnS}$	$5.0 \times 10^{-15}$	$7.1 \times 10^{-8} \text{ M}$
$\text{CdS}$	$4.0 \times 10^{-29}$	$6.3 \times 10^{-15} \text{ M}$			
$\text{SnS}$	$8.0 \times 10^{-29}$	$8.9 \times 10^{-15} \text{ M}$			
$\text{PbS}$	$8.0 \times 10^{-28}$	$2.8 \times 10^{-14} \text{ M}$			

सारणी 5.4 में दिए गए आंकड़ों से ज्ञात होता है कि समूह II के सल्फाइडों में PbS सबसे अधिक विलेय होता है और समूह IV के सल्फाइडों में ZnS सबसे कम विलेय होता है। यदि हम PbS को ZnS से पृथक कर सकें, तो समूह II के अन्य धनायनों को समूह IV के धनायनों से पृथक करने में कोई कठिनाई नहीं होगी। इसका कारण यह है कि दूसरे सल्फाइडों की विलेयताओं में अंतर PbS और ZnS से भी अधिक होंगे।

आप जानते हैं कि सम-आयन मिलाने पर अल्प विलेय लवण अपने विलयन से अवक्षेपित हो जाता है, क्योंकि लवण का आयनी गुणनफल विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है। यदि हम वह सल्फाइड आयन सांद्रता ज्ञात कर सकें जिस पर केवल PbS का आयनी गुणनफल इसके विलेयता गुणनफल से अधिक हो तो उस स्थिति में विलयन से केवल PbS अवक्षेपित होगा जब कि ZnS विलयन में ही रहेगा। इस प्रकार PbS को ZnS से पृथक किया जा सकेगा।

आइए अब  $Pb^{2+}$  को  $Zn^{2+}$  से पृथक करने के लिए आवश्यक  $S^{2-}$  आयन सांद्रता को परिकलित करें, यदि दोनों धनायनों की सांद्रता 0.02M हो। हम उस  $S^{2-}$  आयन सांद्रता को परिकलित करते हैं, जिस पर  $Zn^{2+}$  आयनों की 0.02M सांद्रता वाले विलयन से ZnS अवक्षेपित होने लगता है। हम जानते हैं कि,

$$K_{sp}(ZnS) = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

उपर्युक्त व्यंजक में  $K_{sp}$  और  $Zn^{2+}$  के मान प्रतिस्थापित करने पर  $S^{2-}$  आयनों की वह सांद्रता ज्ञात की जा सकती है जिस पर ZnS का अवक्षेपण होता है।

$$1.1 \times 10^{-21} = 0.02 \times [S^{2-}]$$

$$\text{इसलिए, } [S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-21}}{0.02} = 5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$$

इस प्रकार  $S^{2-}$  आयन सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$  होने पर ZnS अवक्षेपित होने लगता है। यदि सल्फाइड आयन सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$  से कम रखी जाए, तो कोई ZnS अवक्षेपित नहीं होगा।

अब हम ज्ञात करेंगे कि जब  $S^{2-}$  सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$  होती है, तो  $Pb^{2+}$  आयनों का क्या होता है। इसके लिए हम पहले PbS का आयनी गुणनफल ज्ञात करते हैं, जो इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$Q = [Pb^{2+}][S^{2-}] \\ = 0.02 \times 5.5 \times 10^{-20} = 1.1 \times 10^{-21}$$

$$\text{इसलिए, } Q > K_{sp}$$

क्योंकि PbS के विलेयता गुणनफल (जो  $8.0 \times 10^{-28}$  होता है) की अपेक्षा PbS का आयनी गुणनफल अधिक है, अतः विलयन से PbS अवक्षेपित होगा।

आइए, अब यह परिकलित करें कि जब  $S^{2-}$  आयन सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$  पर बनाए रखी जाती है, तो  $Pb^{2+}$  आयनों का कौन-सा अंश विलयन में रहेगा। हम जानते हैं कि

$$K_{sp}(PbS) = [Pb^{2+}][S^{2-}]$$

$$K_{sp} \text{ और } S^{2-} \text{ के मान प्रतिस्थापित करने पर, } 8.0 \times 10^{-28} = [Pb^{2+}] \times 5.5 \times 10^{-20}$$

$$\text{इसलिए, } [Pb^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-28}}{5.5 \times 10^{-20}} = 1.4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

आप देखेंगे कि 0.02 M  $Pb^{2+}$  आयनों में से केवल  $1.4 \times 10^{-8} \text{ M}$   $Pb^{2+}$  आयन विलयन में रहते हैं, शेष  $Pb^{2+}$  आयन PbS के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं। हम यह भी कह सकते हैं कि केवल

$$\frac{1.4 \times 10^{-8} \text{ M}}{0.02 \text{ M}} \times 100\% = 0.00007\% \text{ } Pb^{2+} \text{ आयन विलयन में रहते हैं, अर्थात् PbS का}$$

अवक्षेपण लगभग पूरा हो जाता है। अतः हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि यदि  $S^{2-}$  आयन सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$  पर बनाए रखी जाए, तो सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपण द्वारा समूह II के धनायनों को समूह IV के धनायनों से पृथक किया जा सकता है।

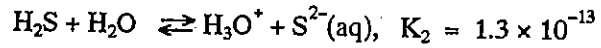
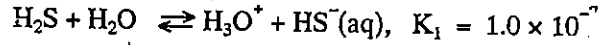
### विलयन में सल्फाइड आयन की सांद्रता समंजित करना

यह परिकल्पित किया जा चुका है कि यदि सल्फाइड आयन सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} \text{ M}$  से नीचे रखी जाए, तो उस विलयन में  $\text{Pb}^{2+}$  आयनों को  $\text{Zn}^{2+}$  आयनों से पृथक किया जा सकता है, जिसमें प्रत्येक धनायन के  $0.02 \text{ M}$  हों। अब दो प्रश्न उत्पन्न होते हैं :

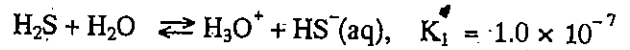
प्रश्न 1 :  $\text{H}_2\text{S}$  के संतृप्त विलयन में  $\text{S}^{2-}$  आयनों की सांद्रता कितनी होती है ?

प्रश्न 2 : दिए गए मान पर  $\text{S}^{2-}$  आयन सांद्रता को कैसे समंजित किया जाए ?

आइए, पहले प्रश्न 1 का उत्तर ज्ञात करें।  $\text{H}_2\text{S}$  के संतृप्त विलयन की सांद्रता  $0.1 \text{ M}$  होती है। हाइड्रोजन सल्फाइड एक दुर्बल द्विआम्लीय अम्ल होता है जैसा कि  $K_1 (1.0 \times 10^{-7})$  और  $K_2 (1.3 \times 10^{-13})$  के मानों से स्पष्ट है :



माना पहले चरण में  $\text{H}_2\text{S}$  के  $x \text{ mol dm}^{-3}$  आयनित होते हैं, इसलिए विलयन में अनायनित  $\text{H}_2\text{S}$  की सांद्रता  $(0.1 - x) \text{ mol dm}^{-3}$  होगी, जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



प्रारंभिक सांद्रता	0.1 M	0 M	0 M
प्रथम आयनीकरण के बाद सांद्रता	$(0.1 - x) \text{ M}$	x M	x M

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\text{अथवा} \quad 1.0 \times 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$$

$\text{H}_2\text{S}$  अत्यंत दुर्बल अम्ल होता है, अतः प्रथम चरण में आयनित होने वाली  $\text{H}_2\text{S}$  की मात्रा,  $x \text{ M}$ , बहुत कम होगी और उपर्युक्त व्यंजक के हर में उसकी उपेक्षा की जा सकती है :

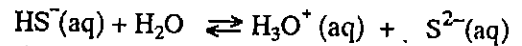
$$\text{इसलिए,} \quad 1.0 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0.1 - 0}$$

$$\text{अथवा} \quad x^2 = 1.0 \times 10^{-8}$$

$$\text{अथवा} \quad x = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{इसलिए,} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{HS}^-]$$

द्वितीय चरण में, प्रथम चरण में उत्पन्न  $\text{HS}^-$  आयनित होकर  $\text{H}_3\text{O}^+$  और  $\text{S}^{2-}$  देता है। माना इस चरण में आयनित होने वाले  $\text{HS}^-$  की सांद्रता  $y \text{ mol dm}^{-3}$  है, जिससे  $\text{H}_3\text{O}^+$  और  $\text{S}^{2-}$  प्रत्येक के  $y \text{ mol dm}^{-3}$  प्राप्त होते हैं।



प्रारंभिक सांद्रता	$1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$	$1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$	0 M
द्वितीय आयनीकरण के बाद सांद्रता	$(1.0 \times 10^{-4} - y) \text{ M}$	$(1.0 \times 10^{-4} + y) \text{ M}$	y M

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$\text{अथवा} \quad 1.3 \times 10^{-13} = \frac{(1.0 \times 10^{-4} + y) \times y}{1.0 \times 10^{-4} - y}$$

$K_2 (1.3 \times 10^{-13})$  का मान बहुत कम है जिससे संकेत मिलता है कि  $y$  का मान बहुत कम होगा। इसलिए हम मान सकते हैं कि  $1.0 \times 10^{-4} + y = 1.0 \times 10^{-4}$  और  $1.0 \times 10^{-4} - y = 1.0 \times 10^{-4}$ ।

इसलिए, उपर्युक्त व्यंजक इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है :

$$1.3 \times 10^{-13} = \frac{1.0 \times 10^{-4} y}{1.0 \times 10^{-4}}$$

अथवा  $y = 1.3 \times 10^{-13} M = S^{2-}$  आयन सांद्रता

इस प्रकार हमारा यह अनुमान कि  $y$  बहुत छोटा है, सही है। किंतु इससे विलयन में  $S^{2-}$  आयनों की साम्यावस्था-सांद्रता ज्ञात होती है।  $H_2S$  के संतृप्त विलयन में विद्यमान विभिन्न स्पीशीज की सांद्रता इस प्रकार होगी :

$$[H_2S] = (0.1 - x) M = 0.1 - 1.0 \times 10^{-4} M \approx 0.1 M$$

$$[S^{2-}] = y = 1.3 \times 10^{-13} M$$

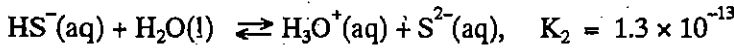
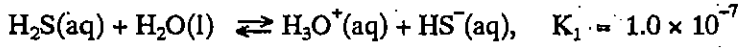
$$[HS^-] = 1.0 \times 10^{-4} - y = 1.0 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-13} \approx 1.0 \times 10^{-4} M$$

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4} + y = 1.0 \times 10^{-4} + 1.3 \times 10^{-13} \approx 1.0 \times 10^{-4} M$$

पिछले भाग में हमने पढ़ा कि  $S^{2-}$  आयनों की सांद्रता  $5.5 \times 10^{-20} M$  होने पर  $PbS$  (और निश्चित रूप से समूह II के अन्य सल्फाइड भी) पूर्णतया अवक्षेपित हो जाता है और  $ZnS$  अवक्षेपित होना आरंभ होता है। इस प्रकार  $H_2S$  के संतृप्त विलयन में, यद्यपि  $S^{2-}$  आयन सांद्रता बहुत कम होती है, किंतु वह समूह II और समूह IV दोनों के धनायनों के सल्फाइडों को अवक्षेपित करने के लिए पर्याप्त होती है। इसलिए समूह IV के धनायनों से समूह II के धनायनों को पृथक् करने के लिए  $S^{2-}$  आयनों की सांद्रता को समंजित करने की आवश्यकता होती है।

आइए, अब दूसरे प्रश्न का उत्तर ज्ञात करने का प्रयास करें अर्थात् यह ज्ञात करें कि  $H_2S$  के संतृप्त विलयन में  $S^{2-}$  की सांद्रता कैसे समंजित की जाए ?

जैसा कि ऊपर बताया गया है, जल में  $H_2S$  के संतृप्त विलयन की सांद्रता  $0.1 M$  होती है, जिसमें  $S^{2-}$  आयनों की सांद्रता  $1.3 \times 10^{-13} M$  होती है। जलीय विलयन में,  $H_2S$  चरणों में इस प्रकार वियोजित होती है :



उपर्युक्त दो समीकरणों के योग से  $H_2S$  के  $S^{2-}$  आयनों में समग्र वियोजन का समीकरण प्राप्त होता है :



समग्र अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक, पृथक चरणों के साम्य स्थिरांक व्यंजकों के गुणनफल के बराबर होता है :

$$K = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{[H_3O^+] [HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H_3O^+] [S^{2-}]}{[HS^-]}$$

अथवा 
$$K = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = K_1 \times K_2$$

अथवा 
$$K = \frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} = 1.3 \times 10^{-20}$$

इसलिए, 
$$[S^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-20} [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

H<sub>2</sub>S के संतृप्त विलयन की प्रारंभिक सांद्रता 0.1M होती है। क्योंकि H<sub>2</sub>S एक अत्यंत दुर्बल अम्ल है, अतः यह माना जा सकता है कि साम्यावस्था में H<sub>2</sub>S की सांद्रता, प्रारंभिक सांद्रता के लगभग बराबर ही होती है :

$$\text{इसलिए } [S^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-20} \times 0.1}{[H_3O^+]^2}$$

$$\text{अथवा } [S^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$$

इस प्रकार H<sub>2</sub>S के संतृप्त जलीय विलयन में S<sup>2-</sup> आयनों की सांद्रता, हाइड्रोजन आयन सांद्रता के वर्ग के व्युत्क्रमानुपाती होती है। H<sub>2</sub>S विलयन की हाइड्रोजन आयन सांद्रता को समजित कर S<sup>2-</sup> आयनों की सांद्रता को सुविधानुसार समजित किया जा सकता है। H<sub>2</sub>S के संतृप्त विलयन में विलयन के pH में परिवर्तन के साथ सल्फाइड आयनों की सांद्रता में होने वाले परिवर्तन को सारणी 5.6 में दिखाया गया है।

सारणी 5.6 : H<sub>2</sub>S के संतृप्त विलयन में विलयन के pH में परिवर्तन के साथ S<sup>2-</sup> आयनों की सांद्रता में होने वाले परिवर्तन

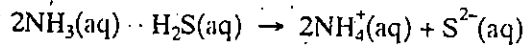
pH	[S <sup>2-</sup> ] mol dm <sup>-3</sup>
1	1.3 × 10 <sup>-19</sup>
3	1.3 × 10 <sup>-15</sup>
5	1.3 × 10 <sup>-11</sup>
7	1.3 × 10 <sup>-7</sup>
10	0.13

पिछले उपभाग से हम इस निष्कर्ष पर पहुंचे थे कि यदि S<sup>2-</sup> आयन सांद्रता 5.5 × 10<sup>-20</sup>M पर बनाए रखी जाए तो सल्फाइडों के अवक्षेपण द्वारा समूह II के धनायनों को समूह IV के धनायनों से पृथक किया जा सकता है। आइए, इस मान पर S<sup>2-</sup> आयन सांद्रता को समजित करने के लिए आवश्यक हाइड्रोजन आयन सांद्रता को परिकल्पित करें।

$$\begin{aligned} [H_3O^+]^2 &= \frac{1.3 \times 10^{-21}}{[S^{2-}]} \\ &= \frac{1.3 \times 10^{-21}}{5.5 \times 10^{-20}} \\ &= 2.4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$[H_3O^+] = 0.15 \text{ M}$$

इस प्रकार समूह II के सल्फाइडों के साथ ZnS के अवक्षेपण को रोकने के लिए H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> की सांद्रता कम से कम 0.15M होनी चाहिए। सुरक्षा को ध्यान में रखते हुए H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> की सांद्रता 0.3M पर बनाए रखी जाती है। किन्तु जलीय NH<sub>3</sub> और NH<sub>4</sub>Cl से उभय-प्रतिरोधित करने के बाद जब समूह IV के धनायनों के विलयन में H<sub>2</sub>S गैस प्रविष्ट की जाती है, तो सल्फाइड आयनों की अति उच्च सांद्रता प्राप्त होती है। इसका कारण यह है कि अम्ल (H<sub>2</sub>S) और क्षारक (NH<sub>3</sub>) परस्पर अभिक्रिया कर लवण (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S बनाते हैं, जो लगभग पूरी तरह वियोजित हो जाता है :



सल्फाइड आयन सांद्रता इतनी अधिक हो जाती है कि ZnS, NiS, CoS और MnS के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलो से अधिक हो जाते हैं और विलयन से ये सल्फाइड अवक्षेपित हो जाते हैं।

### 5.6.3 वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का अवक्षेपण

समूह III में Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> और Cr<sup>3+</sup> आते हैं। अत्यंत सांद्र अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में

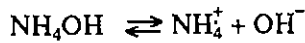
अमोनियम हाइड्रॉक्साइड इस समूह का समूह-अभिकर्मक होता है। समूह-अभिकर्मक मिलाने पर केवल  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  और  $Cr^{3+}$  ही हाइड्रॉक्साइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। इसे स्पष्ट करने के लिए आइए, समूह III, IV, V और VI के धनायनों के हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों पर विचार करें, जिन्हें सारणी 5.7 में दिया गया है।

सारणी 5.7 : 25°C पर समूह III, IV, V और VI के धनायनों के हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल

सूत्र	विलेयता गुणनफल
$Fe(OH)_3$	$6.3 \times 10^{-38}$
$Al(OH)_3$	$1.9 \times 10^{-33}$
$Cr(OH)_3$	$7.0 \times 10^{-31}$
$Zn(OH)_2$	$4.5 \times 10^{-17}$
$Co(OH)_2$	$2.0 \times 10^{-16}$
$Ni(OH)_2$	$2.0 \times 10^{-15}$
$Mn(OH)_2$	$2.0 \times 10^{-13}$
$Mg(OH)_2$	$1.5 \times 10^{-11}$
$Ca(OH)_2$	$7.9 \times 10^{-6}$
$Sr(OH)_2$	$3.2 \times 10^{-4}$
$Ba(OH)_2$	$5.0 \times 10^{-3}$

अमोनियम क्लोराइड की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का वियोजन कम हो जाता है। फलस्वरूप हाइड्रॉक्साइड आयनों की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि केवल कम विलेयशील  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$  और  $Fe(OH)_3$  के ही आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफल से अधिक हो पाते हैं और वे विलयन से अवक्षेपित हो जाते हैं। मोटे तौर पर यह व्याख्या सही लगती है। किंतु निम्नलिखित विचार-विमर्श से स्पष्ट होता है कि यह पूर्णतया सत्य नहीं है और  $Ni(OH)_2$ ,  $Co(OH)_2$  और  $Zn(OH)_2$  के अवक्षेपण को रोकने के लिए अन्य कारक भी उत्तरदायी होते हैं।

माना अमोनियम हाइड्रॉक्साइड की प्रारंभिक सांद्रता 0.1M है और साम्यावस्था में उसमें से  $x \text{ mol dm}^{-3}$  वियोजित होकर  $NH_4^+$  और  $OH^-$  आयन बनाते हैं :



प्रारंभिक सांद्रता            0.1 M            0 M            0 M

साम्यावस्था पर सांद्रता     $(0.1 - x) \text{ M}$      $x \text{ M}$      $x \text{ M}$

द्रव्य अनुगती क्रिया के नियम से,  $\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K(NH_4OH) = 1.8 \times 10^{-5}$

उपर्युक्त व्यंजक में मान रखने पर

$$\frac{x \cdot x}{0.1 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

क्योंकि  $NH_4OH$  अत्यंत दुर्बल विद्युत् अपघट्य है, अतः  $x$  का मान बहुत कम होगा और हर में उसकी उपेक्षा की जा सकती है। इसलिए,

$$\frac{x^2}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{अथवा } x^2 = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$\text{अथवा } x = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

इस प्रकार 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  विलयन में  $\text{OH}^-$  आयनों की सांद्रता  $1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$  है।

आप जानते हैं कि द्विसंयोजी और त्रिसंयोजी धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों के आयनी गुणनफल क्रमशः इस प्रकार लिखे जा सकते हैं,

$$\text{M(OH)}_2 \text{ के लिए, } [\text{M}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = Q \text{ M(OH)}_2 \text{ और}$$

$$\text{M(OH)}_3 \text{ के लिए, } [\text{M}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = Q \text{ M(OH)}_3.$$

यह मानते हुए कि धातु आयनों की सांद्रता,  $[\text{M}^{2+}]$  अथवा  $[\text{M}^{3+}]$ , 0.1M है। 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  की उपस्थिति में  $\text{M(OH)}_2$  और  $\text{M(OH)}_3$  के आयनी गुणनफल इस प्रकार होंगे,

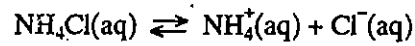
$$\text{M(OH)}_2 \text{ के लिए, } Q = (0.1) \times (1.34 \times 10^{-3})^2 = 1.79 \times 10^{-7} \text{ और}$$

$$\text{M(OH)}_3 \text{ के लिए, } Q = (0.1) \times (1.34 \times 10^{-3})^3 = 2.4 \times 10^{-10}$$

आप देख सकते हैं कि  $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  और  $\text{Cr(OH)}_3$  के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक हैं। इसलिए ये सब विलयन से अवक्षेपित होने चाहिए।  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$  और  $\text{Ba(OH)}_2$  के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से कम हैं, इसलिए ये विलयन में ही रहेंगे। इनके अवक्षेपण के लिए उच्च  $\text{OH}^-$  आयन सांद्रता की आवश्यकता होगी।

आइए, अब यह ज्ञात करें कि अमोनियम क्लोराइड की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में 0.1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  विलयन में  $\text{OH}^-$  आयन सांद्रता तथा  $\text{M(OH)}_2$  और  $\text{M(OH)}_3$  के आयनी गुणनफल का क्या मान होता है।

अमोनियम क्लोराइड की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में  $\text{NH}_4^+$  आयन की सांद्रता बढ़कर लगभग 1.5M हो जाती है, क्योंकि  $\text{NH}_4\text{Cl}$  एक प्रबल विद्युत् अपघट्य है और विलयन में पूर्ण रूप से आयनों में वियोजित हो जाता है :



$$1.5 \text{ M} \qquad \qquad 1.5 \text{ M} \qquad 1.5 \text{ M}$$

इसलिए  $[\text{NH}_4^+] = 1.5 \text{ M}$ , क्योंकि प्रबल विद्युत् अपघट्य  $\text{NH}_4\text{Cl}$  की तुलना में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड से प्राप्त  $\text{NH}_4^+$  आयनों की उपेक्षा की जा सकती है। किन्तु

$$\frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K(\text{NH}_4\text{OH})$$

$$\text{अथवा } \frac{1.5 \times [\text{OH}^-]}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{इसलिए } [\text{OH}^-] = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

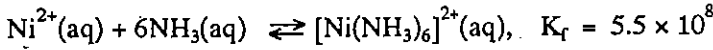
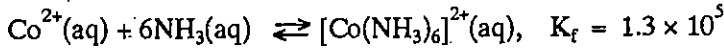
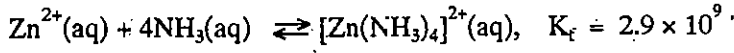
इस प्रकार  $\text{NH}_4\text{Cl}$  की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में, 0.1M सांद्रता वाले  $\text{NH}_4\text{OH}$  के विलयन में  $\text{OH}^-$  आयनों की सांद्रता घटकर  $1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$  रह जाती है। यह मानते हुए कि धातु आयनों की सांद्रता,  $[\text{M}^{2+}]$  अथवा  $[\text{M}^{3+}]$ , 0.1M है, 0.1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  और 1.5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  की उपस्थिति में  $\text{M(OH)}_2$  और  $\text{M(OH)}_3$  का आयनी गुणनफल इस प्रकार होगा :

$$\text{M(OH)}_2 \text{ के लिए, } Q = (0.1) \times (1.2 \times 10^{-6})^2 = 1.4 \times 10^{-13} \text{ और}$$

$$\text{M(OH)}_3 \text{ के लिए, } Q = (0.1) \times (1.2 \times 10^{-6})^3 = 1.7 \times 10^{-19}$$

उपर्युक्त व्यंजकों से आप देख सकते हैं कि  $\text{NH}_4\text{Cl}$  की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में भी  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  और  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक होते हैं। इसलिए 1.5 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  की उपस्थिति में भी इन सबको विलयन से अवक्षेपित होना चाहिए। किन्तु विलयन से केवल  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  और  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ही अवक्षेपित होते हैं, जबकि  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  और  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  विलयन में ही रहते हैं ऐसा क्यों ?

प्रायोगिक तथ्य (कि केवल  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  और  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  अवक्षेपित होते हैं) तथा विलेयता गुणनफल संकल्पना पर आधारित सैद्धांतिक प्राक्कथन के परस्पर विरोधाभास का मुख्य कारण यह है कि  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  और  $\text{Ni}^{2+}$  अमोनिया अणुओं के साथ विलेय संकुल आयन बनाते हैं। अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में अमोनिया अणु पर्याप्त संख्या में उपस्थित रहते हैं। वास्तव में, अमोनिया विलयन में मुक्त अमोनिया अणुओं की सांद्रता, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड अणुओं की सांद्रता से बहुत अधिक होती है।



विलेय संकुल आयनों के बनने से धातु आयनों की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में उनके हाइड्रॉक्साइडों के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफल से अधिक नहीं हो पाते हैं और वे विलयन में ही रहते हैं। किंतु  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  और  $\text{MnS}$  के विलेयता गुणनफल उनके हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल से बहुत कम होते हैं।  $\text{NH}_4\text{OH}$  की उपस्थिति में  $\text{H}_2\text{S}$  गैस प्रविष्ट करने पर सल्फाइडों के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाते हैं। इसलिए  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  और  $\text{MnS}$  विलयन से अवक्षेपित हो जाते हैं।  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  और  $\text{Mn}(\text{II})$  गुणात्मक विश्लेषण योजना के समूह IV के सदस्य हैं।

#### 5.6.4 वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का अवक्षेपण

$\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  और  $\text{Ca}^{2+}$  वैश्लेषिक समूह V के सदस्य हैं। इन्हें अविलेय कार्बोनेट समूह में रखा जाता है, क्योंकि उन्हें जलीय अमोनिया के उभय-प्रतिरोधी विलयन से अमोनियम कार्बोनेट मिलाकर अवक्षेपित किया जाता है।

यह ध्यान देने योग्य है कि ये धनायन आवर्त सारणी के एक ही समूह के धातुओं से प्राप्त होते हैं और उनके गुणधर्म भी समान होते हैं। इसलिए इन आयनों को पृथक् करना, पूर्ववर्ती समूहों के अधिकांश धनायनों के पृथक्करण से अधिक कठिन होता है। इस समूह में  $\text{Mg}^{2+}$  आयन अवक्षेपित नहीं होते हैं क्योंकि  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  और  $\text{CaCO}_3$  के विलेयता गुणनफलों (सारणी 5.8) की अपेक्षा  $\text{MgCO}_3$  का विलेयता गुणनफल बहुत अधिक होता है तथा  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  का अवक्षेपण रोकने के लिए जलीय अमोनिया विलयन उभय-प्रतिरोधी का काम करता है।

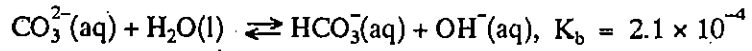
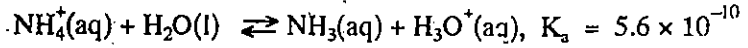
सारणी 5.8 : वैश्लेषिक समूह V के कार्बोनेटों और  $\text{MgCO}_3$  के विलेयता गुणनफल और मोलर विलेयताएं

धौगिक	विलेयता गुणनफल	मोलर विलेयता
$\text{MgCO}_3$	$4.0 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$
$\text{BaCO}_3$	$8.1 \times 10^{-9}$	$9.0 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{CaCO}_3$	$4.8 \times 10^{-9}$	$6.9 \times 10^{-5} \text{ M}$
$\text{SrCO}_3$	$9.4 \times 10^{-9}$	$3.1 \times 10^{-5} \text{ M}$

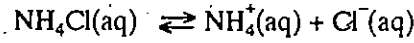
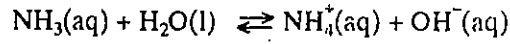
समूह V का अवक्षेपण कर्मक अमोनियम कार्बोनेट है, जिसमें दुर्बल क्षारक का धनायन और दुर्बल द्विक्षारकीय अम्ल का ऋणायन होता है। जलीय विलयन में ये दोनों जल अपघटित होते हैं। किन्तु



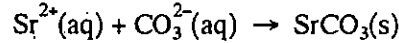
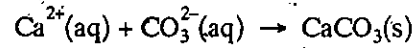
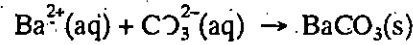
अमोनियम आयन की अपेक्षा कार्बोनेट आयन बहुत अधिक जल-अपघटित होता है, जैसा कि उनके वियोजन स्थिरांकों से स्पष्ट है :



इसलिए  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  के विलयन में  $\text{CO}_3^{2-}$  आयनों की सांद्रता इतनी अधिक नहीं होती है कि समूह V के कार्बोनेट पूर्णतया अवक्षेपित हो जाएं। इसलिए समूह V के धनायनों का अवक्षेपण, उभय प्रतिरोधित जलीय अमोनिया (अमोनियम हाइड्रॉक्साइड) विलयन में किया जाता है :



जलीय अमोनिया से प्राप्त  $\text{OH}^-$  आयन,  $\text{CO}_3^{2-}$  आयनों के जल-अपघटन का दमन (suppression) कर देते हैं। इस प्रकार  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  और  $\text{Ba}^{2+}$  के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त  $\text{CO}_3^{2-}$  आयन रहते हैं। जिनि अभिक्रियाओं द्वारा समूह V के धनायन अवक्षेपित होते हैं, उन्हें इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



ये कार्बोनेट सफेद, सघन, क्रिस्टलीय यौगिकों के रूप में अवक्षेपित होते हैं, अतः अवक्षेप की अपेक्षाकृत कम मात्रा प्राप्त होती है।

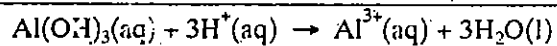
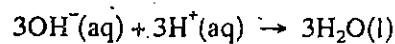
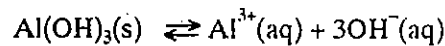
## 5.7 अवक्षेपों का विलयनीकरण

किसी विश्लेषक समूह के धनायनों के अवक्षेपण के बाद विश्लेषण का अगला कदम है धनायनों को एक-दूसरे से अलग करना। अवक्षेप के वरणत्मक (selective) विलयनीकरण द्वारा धनायनों को एक-दूसरे से अलग किया जाता है। अवक्षेप के विलयनीकरण के लिए घटक आयनों की सांद्रता को कम किया जाता है ताकि आयनी गुणनफल विलेयता गुणनफल से कम हो जाए, अर्थात्  $Q < K_{sp}$ । अवक्षेपों का विलयनीकरण, निम्नलिखित प्रकार की अभिक्रियाओं पर निर्भर करता है।

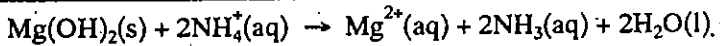
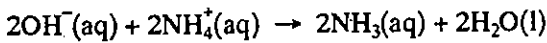
### 5.7.1 ऋणायन को दुर्बल विद्युत् अपघट्य में परिवर्तित करने से

जब अवक्षेप के ऋणायनी भाग को दुर्बल विद्युत् अपघट्य में परिवर्तित किया जाता है, तो यौगिक के विलेयता गुणनफल की तुलना में उसका आयनी गुणनफल कम हो जाता है जिससे अवक्षेप का विलयनीकरण हो जाता है। कुछ प्रारूपी उदाहरण इस प्रकार हैं :

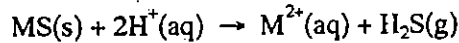
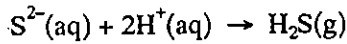
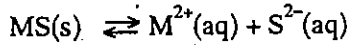
क) अविलेय  $\text{Al}(\text{OH})_3$  का उसके संतृप्त विलयन के संपर्क में अस्लीकरण करने से  $\text{OH}^-$  आयन दुर्बल विद्युत्-अपघट्य जल में परिवर्तित हो जाते हैं। इससे विलेयता साम्य दाईं ओर को विस्थापित हो जाता है, जिससे आयनी गुणनफल विलेयता गुणनफल से कम हो जाता है और अवक्षेप घुल जाता है :



ख)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  का  $\text{NH}_4\text{Cl}$  आदि किसी लवण से प्राप्त  $\text{NH}_4^+$  आयनों के साथ उपचार करने से  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  के संतृप्त विलयन से प्राप्त  $\text{OH}^-$  आयन, दुर्बल अपघट्य  $\text{NH}_3$  और  $\text{H}_2\text{O}$  में परिवर्तित हो जाते हैं। फलस्वरूप  $[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < K_{sp}$  और  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  घुल जाता है :



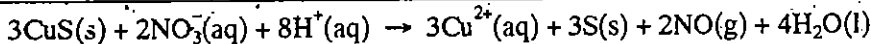
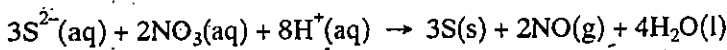
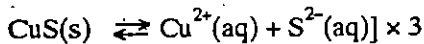
ग) ZnS और MnS जैसे कुछ धातु सल्फाइडों के अम्लीकरण से सल्फाइड के संतृप्त विलयन से प्राप्त  $\text{S}^{2-}$  आयन दुर्बल अपघट्य  $\text{H}_2\text{S}$  में परिवर्तित हो जाते हैं। फलस्वरूप  $[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{sp}$  हो जाता है और सल्फाइड घुल जाता है :



CuS, CdS, PbS, CoS, NiS आदि अत्यधिक अविलेय सल्फाइडों के संतृप्त विलयनों में  $\text{S}^{2-}$  आयनों की इतनी अधिक सांद्रता प्राप्त नहीं होती कि वे प्रबलतम ऑक्सीकारक अम्लों के साथ अभिक्रिया कर सकें। उनके विलयनीकरण के लिए  $\text{S}^{2-}$  आयनों के ऑक्सीकरण की आवश्यकता होती है।

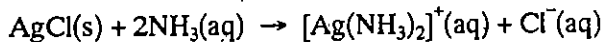
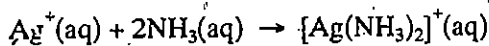
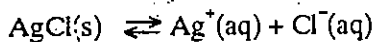
### 5.7.2 रेडॉक्स अभिक्रिया द्वारा ऋणायनों को दूसरी स्पीशीज में परिवर्तित करने से

जिस प्रकार के अत्यंत अविलेय धातु सल्फाइडों का ऊपर उल्लेख किया गया है, उन्हें गरम नाइट्रिक अम्ल में घोला जा सकता है क्योंकि  $\text{NO}_3^-$  आयन,  $\text{S}^{2-}$  आयनों को सल्फर में ऑक्सीकृत कर देते हैं, जिससे  $\text{S}^{2-}$  आयन विलयन से पृथक हो जाते हैं :

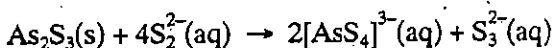
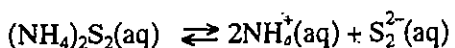


### 5.7.3 संकुल आयन विरचन द्वारा

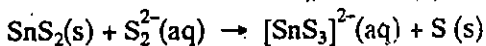
अनेक अविलेय यौगिकों को विलेय संकुल आयनों में परिवर्तित कर घोला जा सकता है। उदाहरण के लिए जब AgCl और  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  के अवक्षेप की जलीय अमोनिया विलयन के साथ अभिक्रिया की जाती है, तो AgCl संकुल आयन  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  में परिवर्तित होकर विलयन बना लेता है:



जब समूह II के धनायनों के सल्फाइडों के मिश्रण की पीले अमोनियम सल्फाइड के साथ अभिक्रिया की जाती है, तो विलेय संकुल आयनों के बनने से  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  और  $\text{SnS}_2$  घुल जाते हैं और अन्य धातु सल्फाइड शेष बच जाते हैं :



टेट्राथियोआर्सेनेट(V) आयन



ट्राइथियोस्टेनेट(IV) आयन

## 5.8 सारांश

इस इकाई में आपने विलेयता, विलेयता गुणनफल स्थिरांक और इन दोनों के परस्पर संबंध के बारे में पढ़ा। आपने सम-आयन प्रभाव, संकुल विरचन तथा धनायनों के वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण के बारे में भी पढ़ा। आपने पढ़ा कि वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा एक वैश्लेषिक समूह के धनायनों को दूसरे वैश्लेषिक समूहों के धनायनों से कैसे पृथक किया जाता है। एक ही वैश्लेषिक समूह के धनायनों को अनेक अवक्षेप के वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा एक-दूसरे से पृथक किया जाता है।

## 5.9 उत्तर

### बोध प्रश्नों के उत्तर

1.  $\text{Cu}^{2+}$  और  $\text{Co}^{2+}$  को क्रमशः अम्लीय और क्षारकीय माध्यम में  $\text{H}_2\text{S}$  के साथ अभिक्रिया द्वारा उनके सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है, इसलिए उनका संबंध दो भिन्न वैश्लेषिक समूहों से है।

2.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{\text{sp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$$

3.  $\text{A}_x\text{B}_y$  प्रकार के लवण के लिए विलेयता गुणनफल  $K_{\text{sp}} = x^x \cdot y^y \cdot \text{S}^{x+y}$ , जिसमें S लवण की विलेयता है।  $\text{CaF}_2$  के लिए  $x = 1$  और  $y = 2$ ,

$$\text{इसलिए, } K_{\text{sp}} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot \text{S}^{1+2}$$

$$\text{अथवा } 4 \times 10^{-11} = 4\text{S}^3$$

$$\text{अथवा } \text{S}^3 = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{4} = 1.0 \times 10^{-11}$$

$$\text{इसलिए, } \text{S} = (1.0 \times 10^{-11})^{1/3} = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{इसलिए, } \text{CaF}_2 \text{ की विलेयता} = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

## इकाई 6 धनायनों की पहचान-II

### इकाई की रूपरेखा

- 6.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 6.2 नमूने की प्रारंभिक जांच
- 6.3 धनायनों के विश्लेषण के लिए विलयन तैयार करना
- 6.4 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण
- 6.5 वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का विश्लेषण  
वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण
- 6.6 वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का विश्लेषण  
वैश्लेषिक समूह II का वैश्लेषिक समूह II क और समूह II ख में पृथक्करण  
वैश्लेषिक समूह II क के धनायनों का पृथक्करण  
वैश्लेषिक समूह II ख के धनायनों का पृथक्करण  
वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का अभिनिर्धारण
- 6.7 वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का विश्लेषण  
वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण
- 6.8 वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का विश्लेषण  
वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण
- 6.9 वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का विश्लेषण  
वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण
- 6.10 वैश्लेषिक समूह VI के धनायनों का विश्लेषण
- 6.11 शून्य वैश्लेषिक समूह के धनायनों का विश्लेषण
- 6.12 सारांश

### 6.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपने विलेयता, विलेयता गुणनफल, सम-आयन प्रभाव और संकुल विरचन की संकल्पनाओं का अध्ययन किया। आपने यह भी पढ़ा कि धनायनों को उनके अल्प विलेय लवणों के विलेयता व्यवहार में समानता के आधार पर तथा उनके रासायनिक व्यवहार में समानता के आधार पर सात वैश्लेषिक समूहों (analytical groups) में वर्गीकृत किया जाता है। साथ ही आपने यह भी देखा कि एक वैश्लेषिक समूह के धनायनों को दूसरे वैश्लेषिक समूह के धनायनों से वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा पृथक् किया जाता है। एक ही समूह के धनायनों को एक-दूसरे से उनके अवक्षेपों के वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा पृथक् किया जाता है तथा विशिष्ट संपुष्टि परीक्षणों द्वारा उनका अभिनिर्धारण किया जाता है। इस इकाई में विश्लेषण योजना का तथा मिश्रण में विद्यमान धनायनों के पृथक्करण और अभिनिर्धारण संबंधी रसायन का विस्तृत अध्ययन किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण कर सकेंगे,
- प्रत्येक वैश्लेषिक समूह के धनायनों की सूची बना सकेंगे,
- वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा धनायनों को वैश्लेषिक समूहों में पृथक् कर सकेंगे,
- धनायनों के क्रमबद्ध परीक्षण कर, मिश्रण में विद्यमान धनायनों की पहचान कर सकेंगे,

- धनायनों के विश्लेषण संबंधी रसायन की चर्चा कर सकेंगे,
- प्रत्येक धनायन द्वारा समूह अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने से प्राप्त अवक्षेप का रंग और रासायनिक सूत्र लिख सकेंगे,
- संभवतः मिश्रण में विद्यमान कुछ विशिष्ट धनायनों के ज्वाला परीक्षण कर सकेंगे।

## 6.2 नमूने की प्रारंभिक जांच

नमूने और विलयन के रंग को गौर से देखें। उससे धनायनों की पहचान करने के लिए संकेत मिल सकता है तथा उसके बाद नमूने का सफल विश्लेषण करने में सहायता मिल सकती है। कुछ धनायनों के रंगों की सूची नीचे दी गई है।

$\text{Cu}^{2+}$	नीला हरा
$\text{Ni}^{2+}$	हरा
$\text{Mn}^{2+}$	हल्का गुलाबी (0.5 M से अधिक सांद्रता होने पर)
$\text{Co}^{2+}$	गुलाबी-लाल
$\text{Cr}^{3+}$	बैंगनी-जाम्बुनी
$\text{Fe}^{2+}$	फीका-हरा
$\text{Fe}^{3+}$	पीला

विलयन का रंग कोष्ठक में दिए गए ऋणायनों की उपस्थिति के अनुसार बैंगनी ( $\text{MnO}_4^-$ ), फीका-हरा ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) अथवा नारंगी ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) हो सकता है।

कभी-कभी एक से अधिक स्पीशीज की उपस्थिति के कारण विलयन के रंग से सही पहचान नहीं होती है। विलयन में आयनों की सांद्रता भी बहुत महत्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए यदि  $\text{Mn}^{2+}$  लवणों के जलीय विलयन की सांद्रता 0.5M से अधिक न हो तो वह प्रायः रंगहीन होता है। क्लोराइड आयनों की उच्च सांद्रता होने पर कोबाल्ट के लवणों के विलयन का गहरा नीला रंग दिखाई देता है। इसी प्रकार उपस्थित ऋणायन के अनुसार निकैल(II) और ताम्र(II) लवणों का नीला अथवा हरा रंग दिखाई देता है। यद्यपि लौह लवणों का फीका हरा रंग होता है किंतु उनका जलीय विलयन रंगहीन होता है, इसलिए रंगीन धनायनों की उपस्थिति संबंधी प्रेक्षण पूरी तरह निर्णायक नहीं होते हैं।

## 6.3 धनायनों के विश्लेषण के लिए विलयन तैयार करना

धनायनों को जलीय विलयन से अल्प विलेय लवणों के रूप में वरणात्मक अवक्षेपण (selective precipitation) द्वारा वैश्लेषिक समूहों में पृथक किया जाता है। इसलिए सबसे पहले ठोस मिश्रण का विलयन तैयार किया जाता है।

100 mg बारीक चूर्णित पदार्थ को एक कांच की परखनली में लेकर उसमें नीचे दिए गए क्रम में विलायक मिलाएं :

- आसुत जल
- तनु HCl (6M)
- सान्द्र HCl (12M)
- तनु नाइट्रिक अम्ल (6M)
- सान्द्र नाइट्रिक अम्ल (16M)
- ऐक्वा रेजिया

पहले नमूने का आसुत जल के साथ उपचार करें। यदि पदार्थ पूर्णतया न घुले तो 10 मिनट तक उबलते जल-अवगाह में रखें और बीच-बीच में विलोडित करते रहें। यदि नमूना पूर्णतया घुल जाए

तो आसुत जल मिलाना रोक दें। यदि नमूना पूर्णतया न घुले तो अविशिष्ट का तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार करें और हल्का गरम करें। यदि अब भी ठोस बच जाए तो सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घोलने का प्रयास करें और ऊपर बताए अनुसार आगे बढ़ें।

यदि अब भी अवशेष बच जाए तो पहले तनु नाइट्रिक अम्ल में और फिर सान्द्र नाइट्रिक अम्ल में घोलने की कोशिश करें। यदि नमूना ऊपर वर्णित किसी भी विलायक में घुल जाए तो अन्य विलायकों के साथ घोलने का प्रयास न करें।

उदाहरण के लिए, यदि नमूना तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घुल जाए, तो सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा नाइट्रिक अम्ल में घोलने का प्रयास न करें। यदि पदार्थ ऊपर बताए गए किसी भी विलायक में पूर्णतया न घुले तो ऐंका रेजिया मिलाकर चाइना डिश में सूखने तक गरम करें। विलयन के रंग परिवर्तन तथा उत्पन्न गैसों के गंध और रंग की गौर से जांच करें। इससे कभी-कभी पदार्थ में विद्यमान आयनों के विश्लेषण में बहुत सहायता मिलती है। वाष्पशील अम्ल को निकलने दें और विलयन को सावधानीपूर्वक उद्वाष्पित करें ताकि आयतन 0.5-1.0 cm<sup>3</sup> रह जाए। विलयन को सूखने तक उद्वाष्पित न करें अन्यथा अविलेय ऑक्साइड बन जाएंगे जिन्हें घोलना कठिन होता है। धनायन विश्लेषण करने से पहले आसुत जल की अल्प मात्रा से निष्कार्षित कर तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाएं।

उपयुक्त विलायक का चयन करने के बाद किसी चाइना डिश अथवा छोटे बीकर में 500mg से 1.0g तक नमूने की मात्रा लें और उसे पूर्ण रूप से घोलने के लिए उपर दी गई विधि से आगे बढ़ें।

अधिकांश आयनी पदार्थों के लिए विलायक के रूप में जल को प्राथमिकता दी जाती है। अनेक अकार्बनिक यौगिक जिनमें दुर्बल अम्लों के ऋणायन होते हैं, पानी में अविलेय होते हैं। ऐसे यौगिक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के समान तनु (6M) प्रबल अम्लों में घुल जाते हैं। कार्बोनेट, सल्फाइड, ऑक्साइड, बोरेट, थायोसल्फेट आदि पदार्थ प्रबल अम्लों के तनु विलयनों में विलेय होते हैं।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के समान किसी अनाक्सीकारी प्रबल अम्ल का सान्द्र (12M) विलयन हाइड्रोनिम आयनों का समृद्ध स्रोत होता है। जब मिश्रण में प्रबल अम्लों के ऋणायन उपस्थित होते हैं तो मिश्रण को घोलने के लिए सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार आवश्यक होता है।

नाइट्रिक अम्ल के समान ऑक्सीकारक अम्ल गरम अवस्था में पदार्थों के साथ क्रिया कर उन्हें ऑक्सीकृत कर देता है। अंत में जब पदार्थ अन्य सभी अम्लों में नहीं घुलते हैं तो वे ऐंका रेजिया में घुल जाते हैं जिसका कारण उसकी ऑक्सीकारक क्रिया अथवा क्लोरो संकुलों का बनना है। सभी सल्फाइड ऐंका रेजिया में विलेय होते हैं। गरम तनु नाइट्रिक अम्ल में भी HgS को छोड़कर सभी सल्फाइड विलेय होते हैं।

यदि इसके उपरान्त भी अविशिष्ट बच जाए तो परामर्शदाता से संपर्क करें।

## 6.4 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण

प्रत्येक क्रमिक समूह में धनायन अल्प विलेय यौगिकों के रूप में अवक्षेपित होते हैं जिनमें ऋणायन समूह अभिकर्मक से प्राप्त होते हैं। एक समूह के धनायनों के अवक्षेप को निस्यंदन अथवा अपकेन्द्रण (centrifugation) द्वारा पृथक किया जाता है। निस्यंदन के बाद बचे विलयन को उसी प्रकार अन्य समूह अभिकर्मक द्वारा अल्प विलेय अवक्षेप में परिवर्तित कर दिया जाता है। अपितु इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि अगले समूह के धनायनों का अवक्षेपण करने से पहले पिछले समूह के धनायनों का अवक्षेपण पूरा हो जाए। पूर्ण अवक्षेपण को सुनिश्चित करने के लिए सदैव अवक्षेपण कर्मक की किंचित अधिक मात्रा मिलाएं।

धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण मुख्यतः इस प्रकार किया जाता है :

**वैश्लेषिक समूह I के धनायन: Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>**

ये क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं क्योंकि केवल Ag(I), Hg(I) और Pb(II) के क्लोराइड

ही 0.2M HCl विलयन की उपस्थिति में अविलेय होते हैं। अन्य धनायन विलयन में ही रहते हैं क्योंकि उनके क्लोराइड विलेय होते हैं।

**वैश्लेषिक समूह II के धनायन :**  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  
 $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{4+}$

इन्हें कम pH के विलयन से सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। HCl (0.3M सांद्रता) में विलयन बनाकर उसे  $H_2S$  अथवा  $H_2S$  जल से संतृप्त कर लिया जाता है। ये धनायन उच्च  $H^+$  आयन सांद्रता के विलयन से सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। इनके अवक्षेपण के लिए  $S^{2-}$  आयनों की कम सांद्रता की आवश्यकता होती है। क्योंकि इन धनायनों के सल्फाइडों की बहुत कम विलेयता होती है अर्थात् इस समूह के सल्फाइडों के  $K_{sp}$  मान सबसे कम होते हैं, इसलिए उन्हें अवक्षेपित करने के लिए सल्फाइड आयन सांद्रता बहुत कम रखी जाती है ताकि समूह IV के धनायनों के अधिक विलेय सल्फाइड अवक्षेपित न हों। अगले समूह के धनायनों का अवक्षेपण करने से पहले विलयन को कम से कम 100 गुना तनु कर देना चाहिए और हाइड्रोजन सल्फाइड प्रवाहित करना चाहिए अन्यथा संभव है कि  $Cd^{2+}$  की उपस्थिति का पता न लग सके। पीले अमोनियम सल्फाइड के उपयोग द्वारा इस समूह को उपसमूहों में विभाजित किया जाता है।

**वैश्लेषिक समूह III के धनायन :**  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$

$H_2S$  को उबालने और  $Fe^{2+}$  के ऑक्सीकरण के बाद इन धनायनों को हाइड्रॉक्साइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। इसके लिए  $NH_4Cl$  की उपस्थिति में  $NH_4OH$  मिलाकर  $OH^-$  आयनों की सांद्रता को नियंत्रित किया जाता है। अन्य सभी धनायन विलयन में ही रहते हैं।

**वैश्लेषिक समूह IV के धनायन :**  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$

इस समूह के धनायनों के सल्फाइड, समूह II के धनायनों के सल्फाइडों से अधिक विलेय होते हैं। स्पष्ट है कि इस समूह के धनायनों के अवक्षेपण के लिए  $S^{2-}$  आयनों की उच्च सांद्रता की आवश्यकता होती है। अतः इनके अवक्षेपण के लिए  $NH_4Cl-NH_4OH$  उभय-प्रतिरोधी विलयन की उपस्थिति में pH में वृद्धि की जाती है। उच्च समूहों के अन्य धनायन विलयन में ही रहते हैं।

**वैश्लेषिक समूह V के धनायन :**  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$

$H_2S$  को उबालने के बाद इन धनायनों को  $NH_4Cl$  और  $NH_4OH$  की उपस्थिति में अमोनियम कार्बोनेट के साथ अवक्षेपित किया जाता है। अन्य धनायन विलयन में ही रहते हैं। इस समूह को कभी-कभी अविलेय कार्बोनेट समूह भी कहते हैं।

**वैश्लेषिक समूह VI के धनायन :**  $Mg^{2+}$

$Mg^{2+}$  इस समूह में आता है जिसे उभयप्रतिरोधित जलीय अमोनिया विलयन में  $(NH_4)_2HPO_4$  मिलाकर  $Mg(NH_4)PO_4$  के रूप में अवक्षेपित किया जाता है।

**वैश्लेषिक समूह शून्य के धनायन :**  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$

$Na^+$ ,  $NH_4^+$  और  $K^+$  आयनों के लवण पानी में विलेय होते हैं जिन्हें कभी-कभी विलेय समूह के धनायन भी कहा जाता है। सामान्यतया समूह I के धनायनों का विश्लेषण करने से पहले उनका विश्लेषण किया जाता है, इसलिए उन्हें शून्य समूह के धनायन भी कहा जाता है।

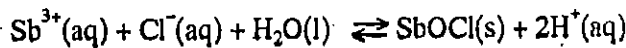
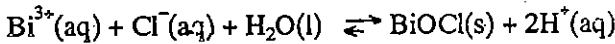
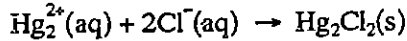
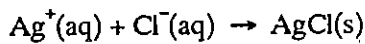
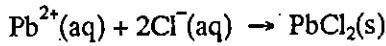
इस प्रक्रिया द्वारा मूल मिश्रण में विद्यमान धनायन अनेक समूहों में विभाजित हो जाते हैं। इसके बाद प्रत्येक समूह के धनायनों को एक-दूसरे से अलग किया जाता है, जिनके संपुष्टि परीक्षण किए जाते हैं।

धनायनों का विभिन्न वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण, साथ ही उनके समूह अभिकर्मक और अवक्षेपों के सूत्र तथा रंग सारणी 6.1 में दिए गए हैं। धनायनों को वैश्लेषिक समूहों में पृथक् करने की प्रक्रिया को संक्षेप में प्रवाह-संचित्र 6.1 में दिया गया है।

वैश्लेषिक समूह	समूह अभिकर्मक	आयन	उत्पाद
I	0.2 M HCl	Pb(II)	PbCl <sub>2</sub> (सफेद)
		Ag(I)	AgCl (सफेद)
		Hg(I)	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (सफेद)
II	0.3 M HCl, 3%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S	Hg(II)	HgS (काला)
		Pb(II)	PbS (गहरा भूरा)
		Bi(III)	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (काला)
		Cu(II)	CuS (काला)
		Cd(II)	CdS (पीला)
		As(III)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (पीला)
		As(V)	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (पीला)
		Sb(III)	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (नारंगी)
		Sb(V)	Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (नारंगी)
		Sn(IV)	SnS <sub>2</sub> (पीला)
III	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Cl	Fe(II)	Fe(OH) <sub>3</sub> (भूरा)
		Al(III)	Al(OH) <sub>3</sub> (सफेद)
		Cr(III)	Cr(OH) <sub>3</sub> (घूसर नीला)
IV	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>2</sub> S	Co(II)	CoS (काला)
		Ni(II)	NiS (काला)
		Mn(II)	MnS (गुलाबी)
		Zn(II)	ZnS (सफेद)
V	NH <sub>4</sub> OH/NH <sub>4</sub> Cl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ba(II)	BaCO <sub>3</sub> (सफेद)
		Sr(II)	SrCO <sub>3</sub> (सफेद)
		Ca(II)	CaCO <sub>3</sub> (सफेद)
VI	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl	Mg(II)	Mg(NH <sub>4</sub> )PO <sub>4</sub> (सफेद)
Zero	कोई नहीं	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup>	

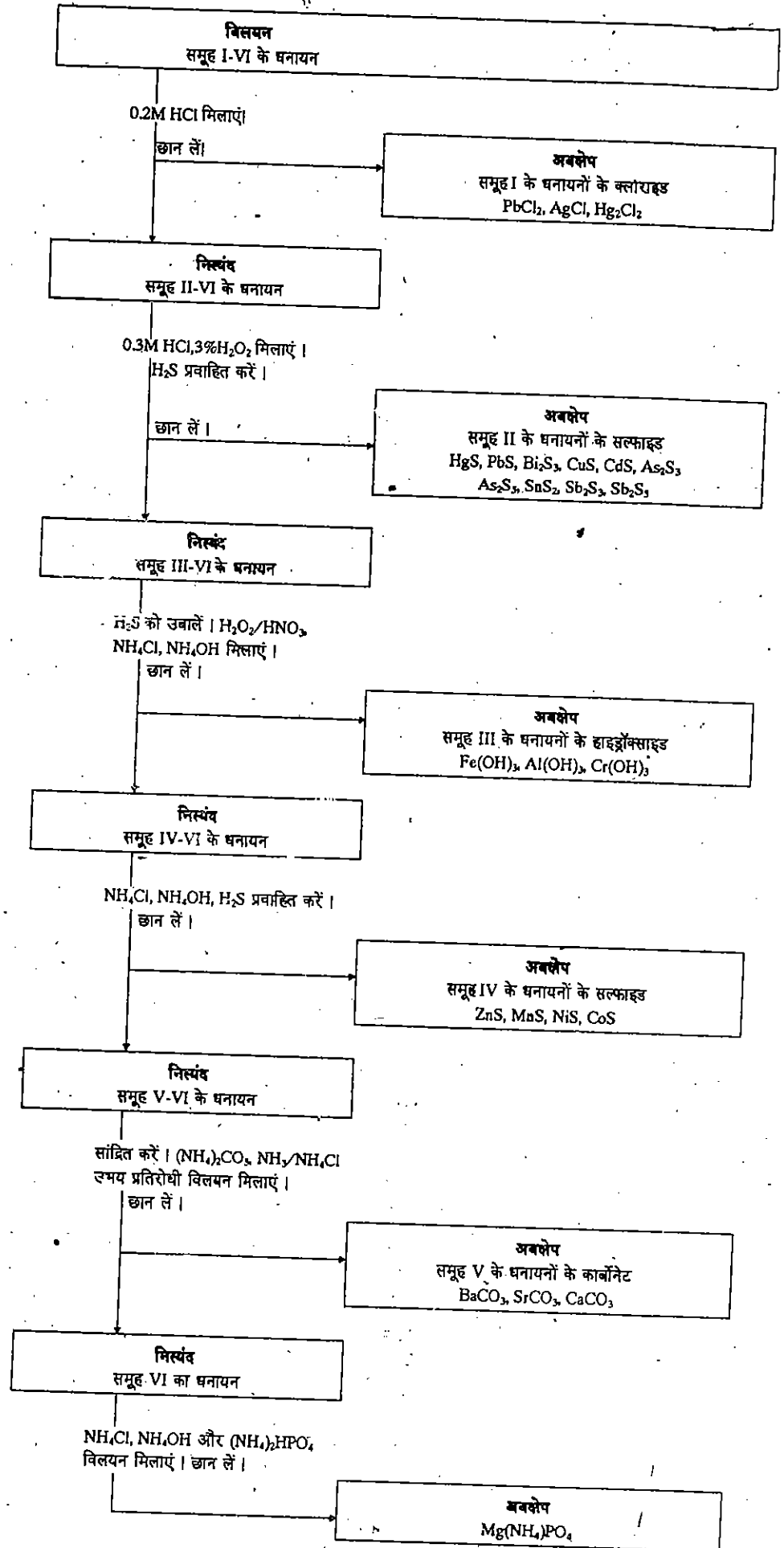
## 6.5 वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का विश्लेषण

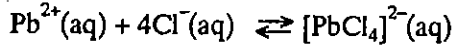
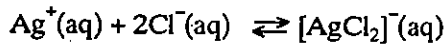
Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> और Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, समूह I के धनायन, क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। AgCl और Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> के K<sub>sp</sub> मान बहुत कम होते हैं जबकि PbCl<sub>2</sub> का K<sub>sp</sub> मान अधिक होता है। यदि इन आयनों के जलीय विलयन में पर्याप्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाया जाए, ताकि [Cl<sup>-</sup>] बढ़कर 0.2M हो जाए, तो बहुत कम Ag<sup>+</sup> अथवा Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> आयन विलयन में रहेंगे। हाइड्रोजन आयनों के विद्यमान होने से बिस्मथ और एन्टिमनी के ऑक्सीक्लोराइडों का अवक्षेपण नहीं होता है जबकि हाइड्रोजन आयनों की अनुपस्थिति में वे अवक्षेपित हो जाते हैं।



अम्ल की बहुत अधिक मात्रा में क्लोराइड आयनों की भी बहुत अधिक मात्रा मौजूद रहेगी। क्लोराइड आयनों की बहुत अधिक मात्रा होने पर सिल्वर और लेड क्लोराइड, विलेय क्लोरो संकुल बनाते हैं। क्लोरो संकुल बनने का एक परिणाम यह होगा कि क्लोराइड आयनों की अल्पता होने के कारण प्राप्त समूह-अवक्षेप पुनः घुल जाएगा। मरकरी(I) क्लोराइड नहीं घुलता है क्योंकि मरकरी (I) के क्लोरो संकुल अस्थिर होते हैं।







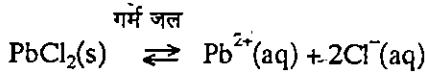
दूसरा परिणाम यह हो सकता है कि कुछ अन्य धनायनों के स्याई क्लोरो संकुल बन जाएं, जैसे कि  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ । क्योंकि  $\text{AgCl}$  और  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  की अपेक्षा  $\text{PbCl}_2$  गनी में कई गुना अधिक विलेय होता है, अतः  $\text{AgCl}$  और  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  को पृथक करने के बाद कुछ न कुछ  $\text{Pb(II)}$  विलयन में रह जाता है। फलस्वरूप धनायनों के समूह II में सदैव कुछ  $\text{Pb(II)}$  आयन अवश्य पाए जाते हैं।

### वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का पृथकरण और अभिनिर्धारण

इस समूह के धनायनों का क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपण हो जाने के बाद आयनों को पृथक करने की आवश्यकता होती है ताकि अलग-अलग आयनों के अभिनिर्धारण के लिए अलग-अलग परीक्षण किए जा सकें।

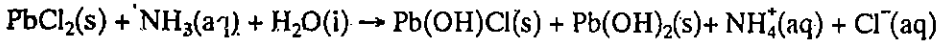
दूसरे सदस्यों से लेड(II) को पृथक करना अपेक्षाकृत आसान होता है क्योंकि सामान्य ताप की अपेक्षा गरम पानी में लेड क्लोराइड की विलेयता कई गुना अधिक होती है। इस तथ्य का उपयोग लेड को इस समूह के दूसरे धनायनों से पृथक करने में किया जाता है।  $\text{PbCl}_2$  की विलेयता सामान्य ताप पर  $9.9 \text{ g dm}^{-3}$  और  $100^\circ\text{C}$  पर  $33.4 \text{ g dm}^{-3}$  होती है। यद्यपि ताप-वृद्धि के साथ सिल्वर(I) और मरकरी(I) के क्लोराइडों की विलेयताओं में भी वृद्धि होती है किन्तु वे अब भी इतनी कम होती हैं कि गुणात्मक विश्लेषण द्वारा इन आयनों की पहचान नहीं हो सकती है।  $\text{AgCl}$  की विलेयता  $20^\circ\text{C}$  पर  $0.089 \text{ mg dm}^{-3}$  और  $100^\circ\text{C}$  पर  $0.21 \text{ mg dm}^{-3}$  तथा  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  की विलेयता  $20^\circ\text{C}$  पर  $0.21 \text{ mg dm}^{-3}$  और  $45^\circ\text{C}$  पर  $1.0 \text{ mg dm}^{-3}$  होती है।

समूह I के क्लोराइडों के अवक्षेप को पानी के साथ उबालकर छान लिया जाता है। लेड क्लोराइड का विलयन बन जाता है जबकि सिल्वर(I) क्लोराइड और मरकरी(I) क्लोराइड ठोस रूप में ही रहते हैं।

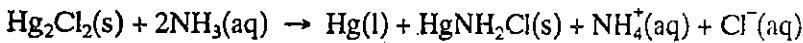


गरम निस्यंद को ठंडा करने पर लेड क्लोराइड निक्षेपित होता है। परिणामस्वरूप, गरम निस्यंद का उपयोग लेड(II) की संपुष्टि के लिए किया जाता है।

सिल्वर(I) क्लोराइड के अवक्षेप को जलीय अमोनिया मिलाकर मरकरी(I) क्लोराइड के अवक्षेप से अलग किया जाता है। लेकिन जलीय अमोनिया मिलाने से पहले सिल्वर(I) और मरकरी(I) क्लोराइडों के अवक्षेप को गरम पानी से भलीभांति धो लिया जाता है अन्यथा धूसर रंग का अवक्षेप, जो क्षारकीय लेड(II) क्लोराइड ( $\text{Pb(OH)Cl}$ ) और लेड(II) हाइड्रॉक्साइड ( $\text{Pb(OH)}_2$ ) का मिश्रण होता है, मरकरी(II) ऐमिडो क्लोराइड ( $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ) के अवक्षेप को विलोपित कर लेता है।



जलीय अमोनिया की सिल्वर(I) क्लोराइड के साथ अभिक्रिया से रंगहीन, विलेय ऐम्मीन संकुल  $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$  बनता है जबकि मरकरी(I) क्लोराइड का अमोनिया विलयन के आधिक्य में असमानुपातन होने से सूक्ष्म विभाजित मरकरी धातु (काला) और मरकरी(II) ऐमिडोक्लोराइड (सफेद) अवक्षेप के रूप में प्राप्त होते हैं।

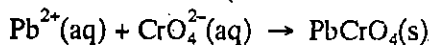


धूसर रंग का अवक्षेप  $\text{Hg}(\text{l})$  आयनों के उपस्थिति होने की संपुष्टि करता है।

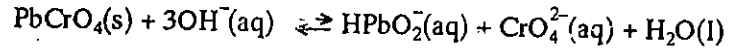
### लेड(II) का अभिनिर्धारण

लेड क्लोराइड के गरम विलयन को तीन भागों में विभाजित कर  $\text{Pb(II)}$  की उपस्थिति के लिए संपुष्टि परीक्षण करें।

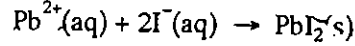
i) पोटैशियम क्रोमेट विलयन मिलाएं। पीले रंग का लेड क्रोमेट ( $\text{PbCrO}_4$ ) अवक्षेपित होता है :



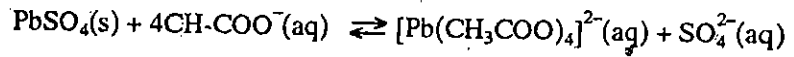
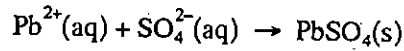
NaOH मिलाने पर  $PbCrO_4$  का अवक्षेप घुल जाता है और हाइड्रोजन प्लम्बेट(II) आयन ( $HPbO_2^-$ ) प्राप्त होता है। इस विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाने से लेड क्रोमेट पुनः अवक्षेपित हो जाता है क्योंकि अतिरिक्त हाइड्रॉक्साइड आयनों का उदासीनीकरण हो जाता है और साम्य बाई ओर विस्थापित हो जाता है:



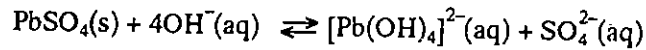
ii) पोटेशियम आयोडाइड विलयन मिलाएं।  $PbI_2$  का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। गरम करने के बाद प्राप्त विलयन को ठंडा करें।  $PbI_2$  के सुनहरे, चमकीले सुई के समान क्रिस्टल निक्षेपित होते हैं:



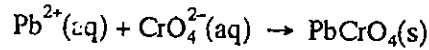
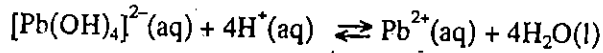
iii) विलयन में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं,  $PbSO_4$  का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है। ऐसीटेट आयनों के आधिक्य में  $PbSO_4$  घुल जाता है जिसका कारण टेट्राऐसीटेटोप्लम्बेट(II) संकुल आयन का बनना है :



लेड सल्फेट भी क्षार-हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य में विलेय होता है जबकि रंगहीन  $[Pb(OH)_4]^{2-}$  प्राप्त होता है :

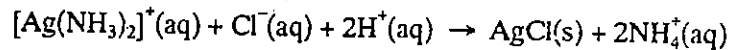


लेड(II) की और अधिक संपुष्टि के लिए ऐसीटिक अम्ल द्वारा अम्लीकरण करने के बाद  $K_2CrO_4$  विलयन मिलाया जाता है जिससे  $PbCrO_4$  का पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है:



### सिल्वर(I) का अभिनिर्धारण

रंगहीन विलयन में  $Ag^+$  आयनों की संपुष्टि के लिए तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ अम्लीकरण किया जाता है जबकि सिल्वर(I) क्लोराइड का सफेद अवक्षेप पुनः प्राप्त होता है :

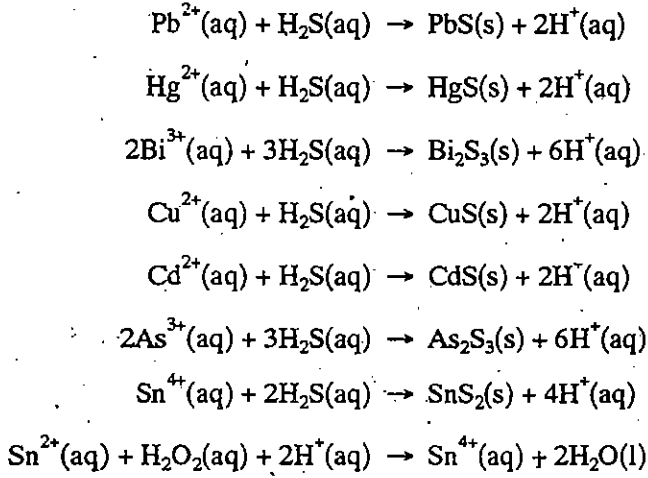


नाइट्रिक अम्ल  $NH_3$  को  $NH_4^+$  में परिवर्तित कर देता है जिससे संकुल आयन नष्ट हो जाता है। इससे विलयन में मुक्त सिल्वर आयनों की सान्द्रता बढ़ जाती है और  $AgCl$  पुनः अवक्षेपित हो जाता है। वैश्लेषिक समूह (I) के धनायनों के विश्लेषण की प्रक्रिया संक्षेप में प्रवाह-संचित्र 6.2 में दी गई है।

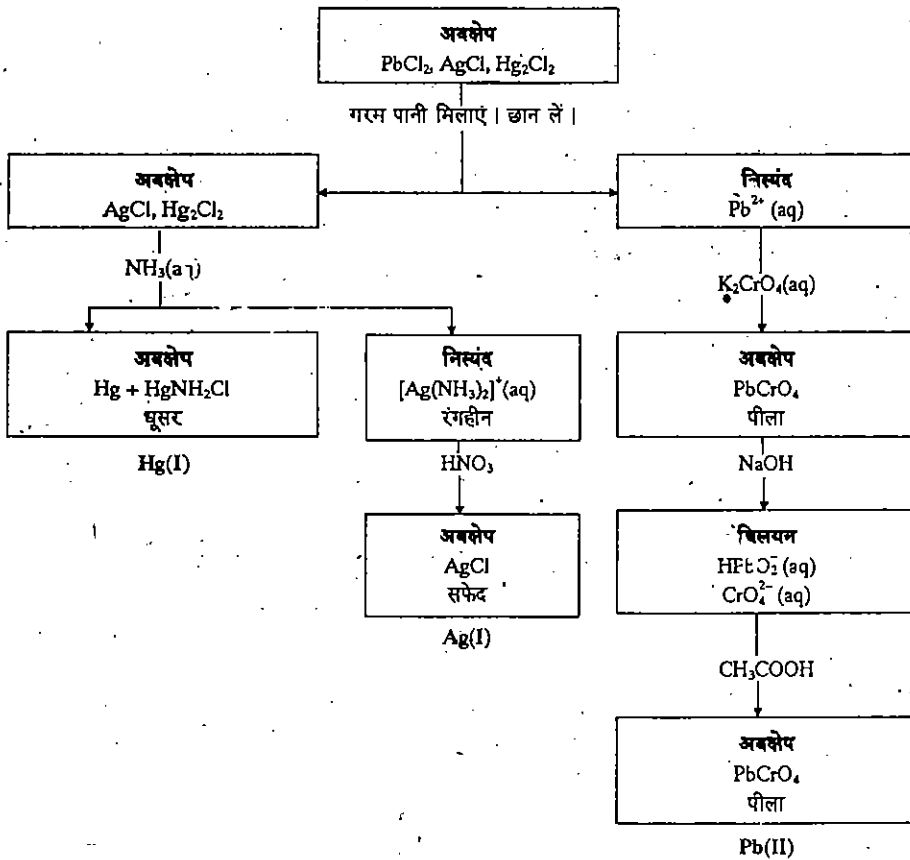
## 6.6 वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का विश्लेषण

$Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{4+}$  इस समूह के धनायन हैं। समूह II के ये धनायन 0.3M HCl में बने विलयन को  $H_2S$  द्वारा संतृप्त करने पर सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। इस समूह के सल्फाइडों के  $K_{sp}$  मान सबसे कम होते हैं। कम pH पर  $[S^{2-}]$  बहुत कम होती है और केवल वे धनायन अवक्षेपित होंगे जो बहुत कम  $K_{sp}$  मान वाले अल्प विलेय सल्फाइड उत्पन्न करते हैं। इन परिस्थितियों में अन्य समूहों के धनायन अवक्षेपित नहीं होंगे जिनके सल्फाइडों के  $K_{sp}$  मान अपेक्षाकृत अधिक होते हैं। इसलिए समूह II के धनायनों का पृथक्करण उनके सल्फाइडों के  $K_{sp}$  मानों में अंतर पर निर्भर करता है। वास्तविक समस्या  $CdS$  के अवक्षेपण की

होती है, जिसका मध्यवर्ती  $K_{sp}$  मान होता है। विलयन को तनु करने से  $H^+$  आयन सान्द्रता कम हो जाती है और साथ ही  $[CdCl_4]^{2-}$  संकुल से  $Cd^{2+}$  मुक्त होते हैं। pH में किंचित् वृद्धि करने से कैडमियम(II) सल्फाइड के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त  $S^{2-}$  आयन प्राप्त हो जाते हैं। Sn(II) का Sn(IV) में ऑक्सीकरण सुनिश्चित करने के लिए विलयन में हाइड्रोजन परॉक्साइड मिलाई जाती है ताकि बहुत कम विलेय सल्फाइड,  $SnS_2$  प्राप्त हो :



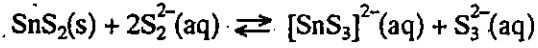
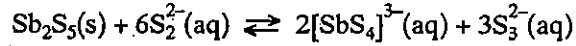
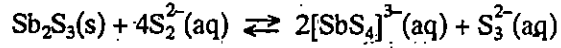
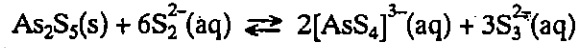
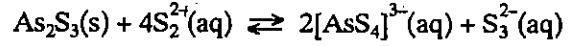
प्रवाह संक्षिप्त 6.2: समूह I के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



### 6.6.1 वैश्लेषिक समूह II का वैश्लेषिक समूह II क और II ख में पृथक्करण

अवक्षेपण के बाद अवक्षेप के वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा समूह II के धनायनों को समूह II क और समूह II ख में पृथक किया जाता है।

समूह के अन्य सदस्यों से पृथक करने के लिए आर्सेनिक, ऐन्टिमनी और टिन के सल्फाइडों को पीले अमोनियम सल्फाइड में घोलना जाता है :

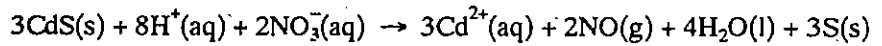
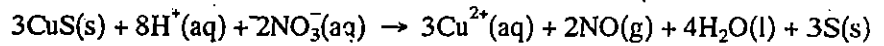
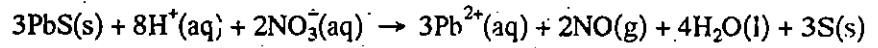


$\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  और  $\text{Sn}^{4+}$  धनायन समूह II ख के अंतर्गत आते हैं।

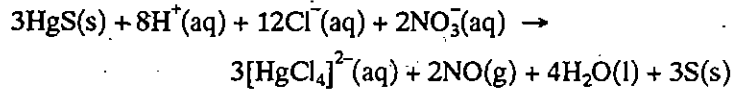
$\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  और  $\text{Cd}^{2+}$  के सल्फाइड पीले अमोनियम सल्फाइड में नहीं घुलते हैं और अवक्षेप के रूप में ही रह जाते हैं। ये समूह II क के अंतर्गत आते हैं। समूह II के धनायनों के अवक्षेपण की प्रक्रिया तथा उनके समूह II क और II ख में पृथक्करण को संक्षेप में प्रवाह-सचित्र 6.3 में दिखाया गया है।

### 6.6.2 वैश्लेषिक समूह II क के धनायनों का पृथक्करण

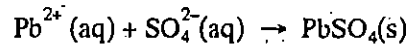
इस समूह के दूसरे सल्फाइडों से  $\text{HgS}$  का पृथक्करण इस बात पर निर्भर करता है कि  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuS}$  और  $\text{CdS}$  तनु  $\text{HNO}_3$  में विलेय हैं जबकि  $\text{HgS}$  अविलेय है :



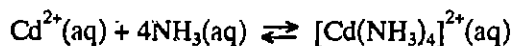
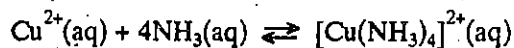
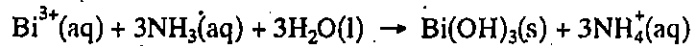
मरकरी(II) सल्फाइड ऐंका रेजिया में घुलता है जिसका कारण ऐंका रेजिया का अति उच्च ऑक्सीकारक होना और संकुल बनाने की क्षमता है। इसके फलस्वरूप स्थायी टेट्राक्लोरोमरक्यूरेट(II) संकुल आयन  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  प्राप्त होता है :



$\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  और  $\text{Bi}(\text{III})$  से  $\text{Pb}(\text{II})$  को पृथक् करने के लिए उसे  $\text{PbSO}_4$  के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। इसके लिए सान्द्र  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ धूमित कर नाइट्रिक अम्ल को पूर्णतया निकाल दिया जाता है क्योंकि  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  में विलेय होता है। उद्वाष्पन की क्रिया धूम-छत्र में करनी चाहिए क्योंकि  $\text{HNO}_3$  के वाष्प तथा नाइट्रोजन और गंधक के ऑक्साइड अत्यंत संक्षारक (corrosive) और आविषालु (toxic) होते हैं।  $\text{PbSO}_4$  को पुनः अवक्षेपित करने के लिए विलयन को तनु कर लिया जाता है :



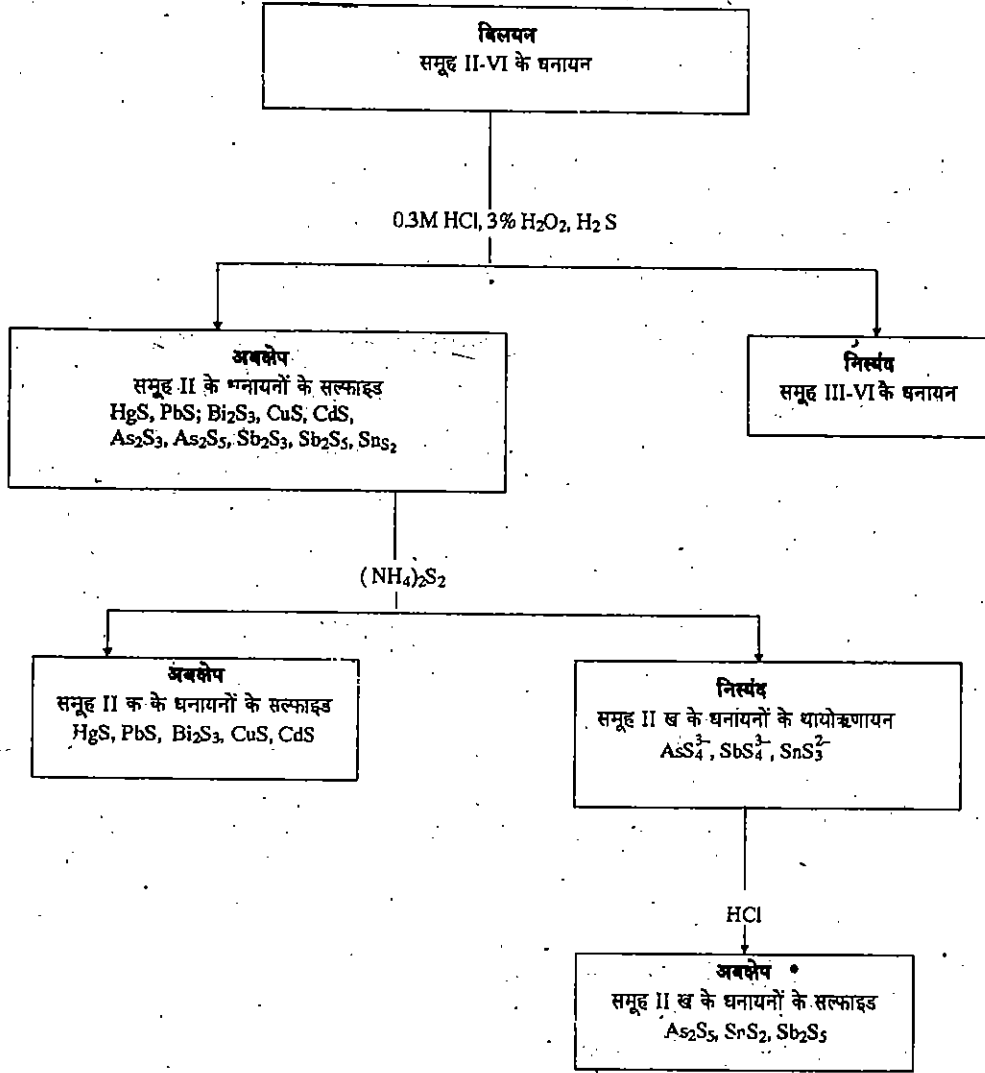
समूह के शेष सदस्यों अर्थात्  $\text{Cu}(\text{II})$  और  $\text{Cd}(\text{II})$  से बिस्मथ(III) को पृथक् करने के लिए उसे जलीय अमोनिया विलयन मिलाकर  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। कॉपर(II) और कैडमियम(II) विलयन में रहते हैं क्योंकि वे टेट्राऐम्मीन संकुल बनाते हैं। कॉपर(II) संकुल का गहरा नीला रंग होता है :



विलयन का नीला रंग  $\text{Cu}^{2+}$  आयन की उपस्थिति की ओर संकेत करता है।

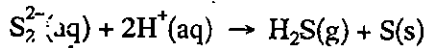
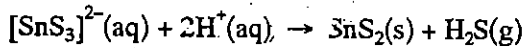
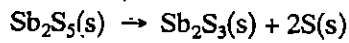
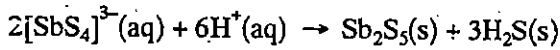
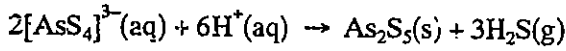
धनायनों की पहचान-II

प्रयोग संख्या 6.3: वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का अवक्षेपण तथा उनका वैश्लेषिक समूह II ख और II ख में पृथक्करण

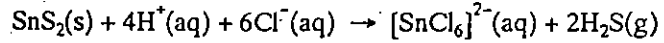
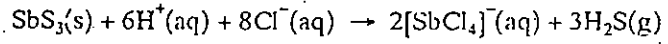


### 6.6.3 वैश्लेषिक समूह II ख के धनायनों का पृथक्करण

आर्सेनिक, ऐन्टिमनी और जिन के थायोक्सायनों वाले विलयन को तनु HCl द्वारा अम्लीकृत किया जाता है। इन धनायनों के सल्फाइडों का पुनः अवक्षेपण हो जाता है, साथ ही कोलॉइडी रूप में गंधक भी अवक्षेपित होता है :

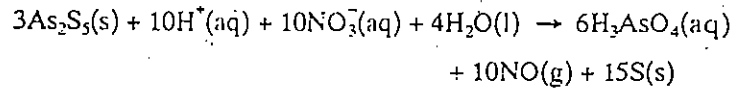
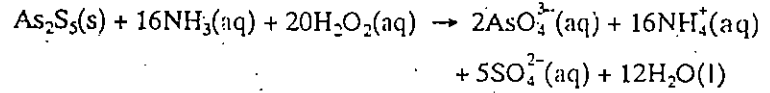


इस समूह के अन्य सदस्यों से  $\text{As}_2\text{S}_5$  का पृथक्करण, सान्द्र HCl में  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  और  $\text{SnS}_2$  के विलयनीकरण पर निर्भर करता है जिसके फलस्वरूप टेट्राक्लोरोऐन्टिमोनेट(III) और हेक्साक्लोरोस्टेनेट(IV) आयन बनते हैं :



$\text{H}_2\text{S}$  के निष्कासन के लिए विलयन को उबाला जाता है और इसका उपयोग ऐन्टिमनी और टिन की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए किया जाता है।

अविलेय  $\text{As}_2\text{S}_5$  का जलीय अमोनिया और  $\text{H}_2\text{O}_2$  अथवा नाइट्रिक अम्ल के साथ उपचार किया जाता है। उसके बाद प्राप्त विलयन को उद्वाष्पन द्वारा लगभग सुखा लिया जाता है। फलस्वरूप आर्सेनिक आयन उत्पन्न होते हैं। इस विलयन का उपयोग करके आर्सेनिक की संपुष्टि की जाती है।



वैश्लेषिक समूह II के धनायनों के अवक्षेपण और पृथक्करण की प्रक्रिया संक्षेप में प्रवाह संचित्र 6.3 में दी गई है।

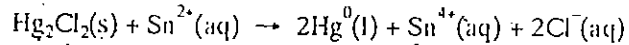
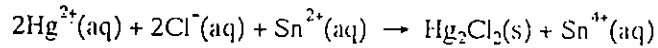
#### 6.6.4 वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का अभिनिर्धारण

ऊपर वर्णित वरणात्मक अवक्षेपण अथवा वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा धनायनों को पृथक करने के बाद अभिनिर्धारण परीक्षणों द्वारा प्रत्येक धनायन की अतिरिक्त संपुष्टि की जाती है।

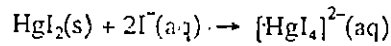
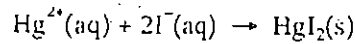
##### मरकरी(II) का अभिनिर्धारण

मरकरी(II) के अवक्षेप का रंग काला होता है। इस अवक्षेप को ऐंका रेजिया में घोलकर, विलयन को उद्वाष्पन द्वारा लगभग सुखा लें। सान्द्र  $\text{HCl}$  का  $1\text{cm}^3$  मिलाकर पुनः गरम करें। पानी मिलाकर तनु कर लें और तीन भागों में विभाजित कर लें।

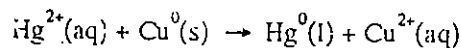
- i) एक भाग में  $\text{SnCl}_2$  विलयन की कुछ बूंदें मिलाएं। सफेद अवक्षेप जो बाद में धूसर रंग का हो जाता है, मरकरी(II) की संपुष्टि करता है :



- ii) दूसरे भाग में  $\text{KI}$  विलयन की कुछ बूंदें मिलाइए।  $\text{HgI}_2$  का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है।  $\text{KI}$  की अधिक मात्रा मिलाने से अवक्षेप घुल जाता है और टेट्राआयोडोमरक्यूरैट(II),  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ , संकुल आयन बन जाता है :



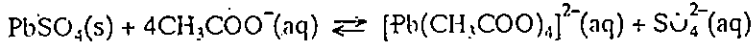
- iii) तीसरे भाग में तांबे के तार का छोटा टुकड़ा मिलाइए। तांबे के तार पर मरकरी का चमकीला निक्षेप प्राप्त होता है और विलयन का रंग हरा-नीला हो जाता है :



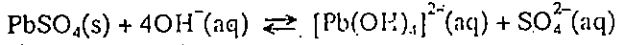
##### लेड(II) का अभिनिर्धारण

लेड सल्फेट का सफेद रंग होता है। अवक्षेप को दो भागों में विभाजित करने के बाद निम्नलिखित परीक्षण करें :

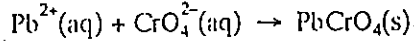
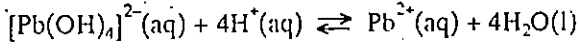
- i) अवक्षेप के एक भाग को अमोनियम ऐसीटेट विलयन की अधिकता के साथ गरम करें। टेट्राऐसीटेटोप्लम्बेट(II) संकुल आयन के बनने से अवक्षेप घुल जाता है :



ii) लेड सल्फेट के अवक्षेप के दूसरे भाग को सोडियम टेट्राहाइड्रोक्सोस्टेनाइट की अधिकता के साथ गरम करें। टेट्राहाइड्रोक्सोस्टेनाइट(II) आयन के बनने से अवक्षेप घुल जाता है और रंगहीन विलयन प्राप्त होता है :

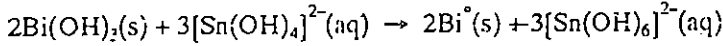


विलयन को ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय करने के बाद पोटेशियम क्रोमेट विलयन मिलाएं। लेड क्रोमेट का पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है :



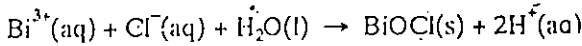
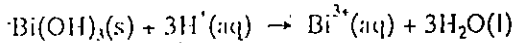
### बिस्मथ(III) का अभिनिर्धारण

$\text{Bi}(\text{OH})_3$  का अवक्षेप पारदर्शक और जिलेटिनी होता है।  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  में ताजा बना सोडियम टेट्राहाइड्रोक्सोस्टेनाइट(II) अभिकर्मक (सोडियम स्टेनाइट) मिलाएं। काले रंग का प्राक्विक बिस्मथ अवक्षेपित होता है, जिससे बिस्मथ(III) की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :

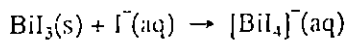
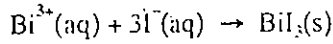


वैकल्पिक रूप से  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  को तनु  $\text{HCl}$  में घोलकर दो भागों में विभाजित करें।

i) एक भाग में आसुत जल मिलाएं जबकि सफेद बिस्मथ ऑक्सीक्लोराइड अवक्षेपित होता है :

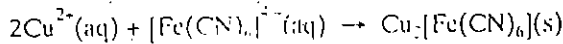
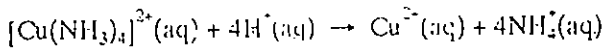


ii) दूसरे भाग में बूद-बूद करके पोटेशियम आयोडाइड अभिकर्मक मिलाएं।  $\text{BiI}_3$  का काले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है, जो पोटेशियम आयोडाइड अभिकर्मक की अधिकता में शीघ्र घुल जाता है और नारंगी रंग के टेट्राआयोडोबिस्मथेट आयन बनते हैं :

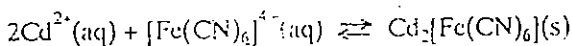


### कॉपर(II) का अभिनिर्धारण

कॉपर की उपस्थिति की संपुष्टि करने के लिए विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय किया जाता है और फिर पोटेशियम हेक्सासायनोफेरेट(II) मिलाया जाता है।  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  का लाल-भूरे रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है :



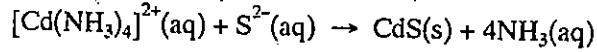
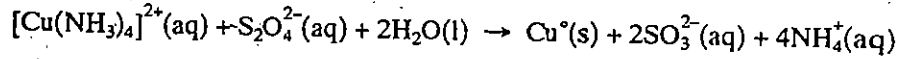
समान परिस्थितियों में कैडमियम आयनों द्वारा सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है :



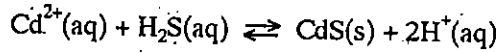
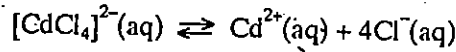
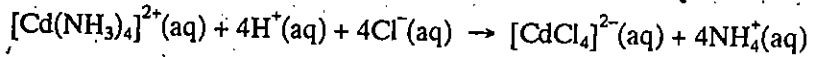
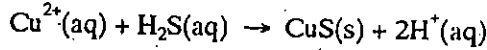
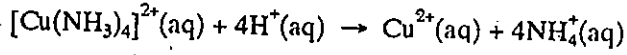
यदि कॉपर(II) और कैडमियम(II) दोनों उपस्थिति हों, तो ऐम्मीन संकुल का  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (सोडियम डाइथायोनेट) से अपचयन करके कॉपर आयन प्राक्विक कॉपर के रूप में पृथक कर लिए जाते हैं।



इन परिस्थितियों में कैडमियम आयन अपचित नहीं होते हैं। इसलिए धात्विक कॉपर को पृथक करने के बाद विलयन को  $H_2S$  से संतृप्त कर लिया जाता है जब पीले रंग का  $CdS$  अवक्षेपित होता है :



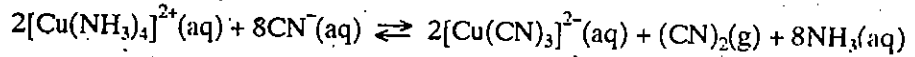
वैकल्पिक रूप से जिस विलयन में  $Cu(II)$  और  $Cd(II)$  हों, उसे तनु  $HCl$  मिलाकर अम्लीय कर लें और  $H_2S$  गैस प्रवाहित करें। केवल काले रंग का  $CuS$  अवक्षेपित होता है। अवक्षेप को पृथक कर लें। विलयन को कम से कम 100 गुना तनु बनाकर  $H_2S$  प्रवाहित करें।  $CdS$  का पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है :



तनु  $HNO_3$  में कॉपर सल्फाइड को घोल लें और उद्वाष्पन द्वारा विलयन को लगभग सुखा लें। पानी के साथ निष्कर्षित करने के बाद जलीय अमोनिया मिलाकर उदासीन कर लें।  $K_4[Fe(CN)_6]$  अभिकर्मक का उपयोग कर कॉपर(II) की संपुष्टि करें।

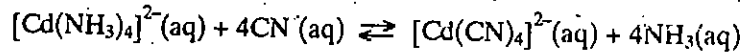
#### **Cu(II) और Cd(II) को पृथक करने के लिए KCN का उपयोग**

$H_2S$  के साथ संतृप्त करने से पहले  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  और  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  युक्त विलयन का  $KCN$  के साथ उपचार किया जाता है, जिससे  $Cu^{2+}$  का  $Cu^+$  में अपचयन हो जाता है तथा स्थाई संकुल  $[Cu(CN)_3]^{2-}$  उत्पन्न होता है ( $K_f = 2.0 \times 10^{27}$ )।

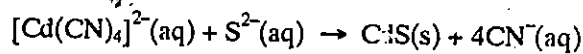


फलस्वरूप संकुल के साथ साम्यवस्था में  $Cu(I)$  आयन की सांद्रता बहुत कम होती है। विलयन को  $H_2S$  के साथ संतृप्त करने पर  $Cu_2S$  के आयनी गुणनफल का मान इसके विलेयता गुणनफल के मान से अधिक नहीं हो पाता है और  $Cu_2S$  अवक्षेपित नहीं होता है।

सायनाइड आयनों की उपस्थिति में कैडमियम(II) आयन, टेट्रासायनोकैडमेट(II) संकुल आयन बनाते हैं। किन्तु ट्राइसायनोक्यूप्रेट(I) आयनों की अपेक्षा टेट्रासायनोकैडमेट आयन बहुत कम स्थाई होते हैं और वे सल्फाइड आयनों के साथ अभिक्रिया कर कैडमियम सल्फाइड का पीला अवक्षेप बनाते हैं :



$$K_f = 7.1 \times 10^{18}$$

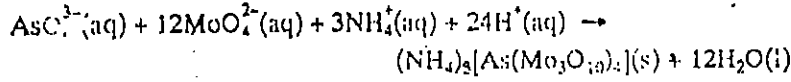


वैश्लेषिक समूह II के धनायनों के पृथकरण और अभिनिर्धारण को संक्षेप में प्रवाह संचित्र 6.4 में दिया गया है।

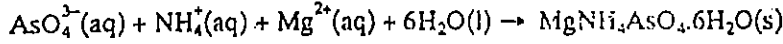
#### **आर्सेनिक(V) का अभिनिर्धारण**

आर्सेनिक आयन अपनी अभिक्रियाओं में फॉस्फेट आयन की भांति व्यवहार करता है। उदाहरण के लिए जब आर्सेनिक आयनों के विलयन में अमोनियम मॉलिब्डेट का विलयन और नाइट्रिक अम्ल मिलाए जाते हैं, तो पीला अवक्षेप प्राप्त होता है :

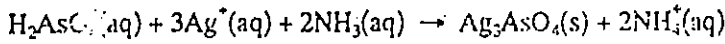
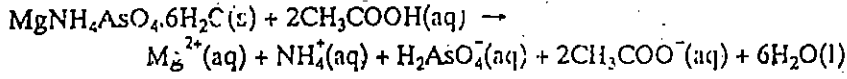
पोटेशियम सायनाइड एक घातक विष है। यथा कॉपर और कैडमियम को पृथक करने के लिए इसका उपयोग न करें।



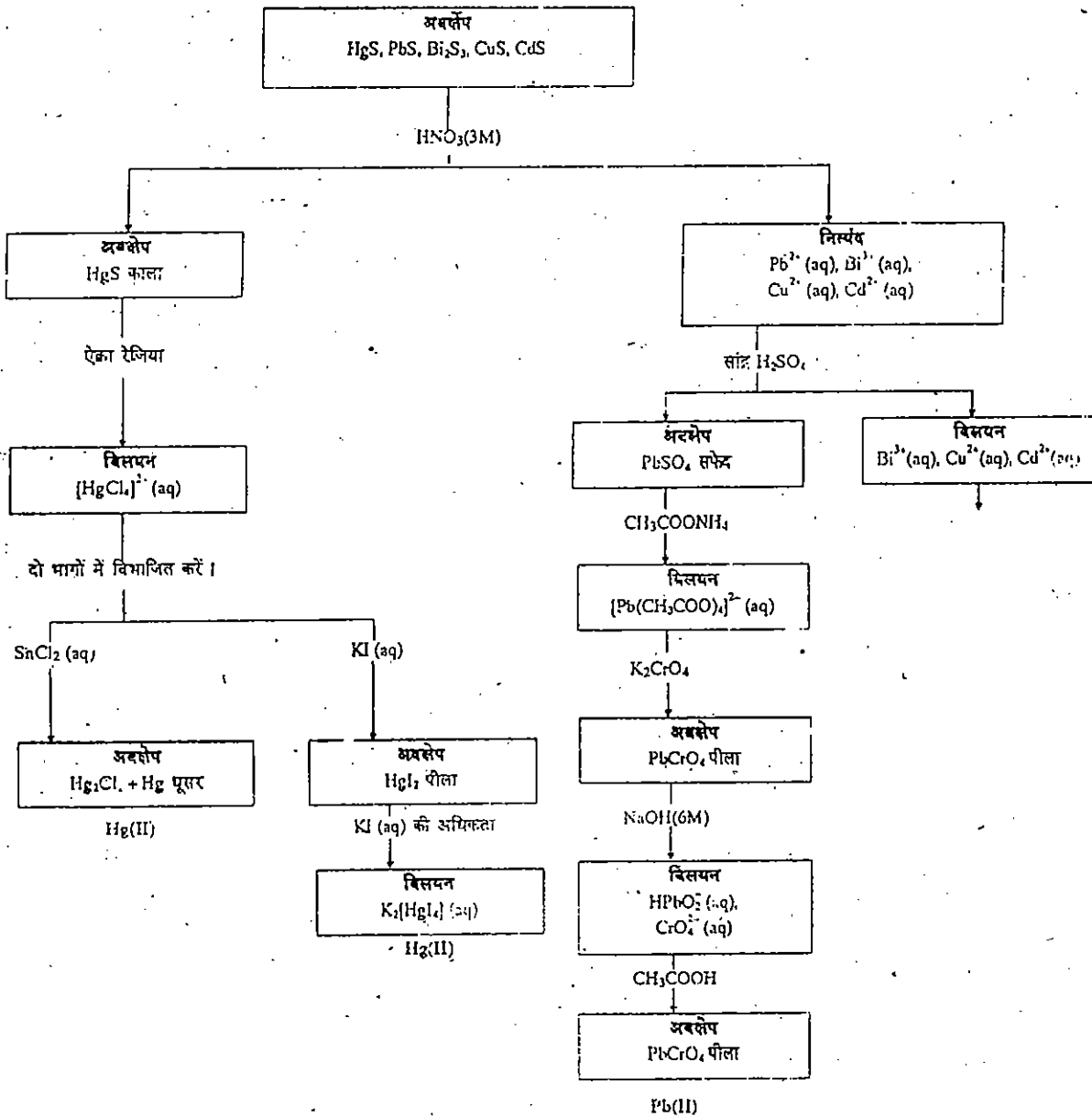
जब अमोनिया की उपस्थिति में मैग्नीशिया मिश्रण मिलाया जाता है, तो सफेद अविलेय मैग्नीशियम अमोनियम आर्सेनेट अवक्षेपित होता है :



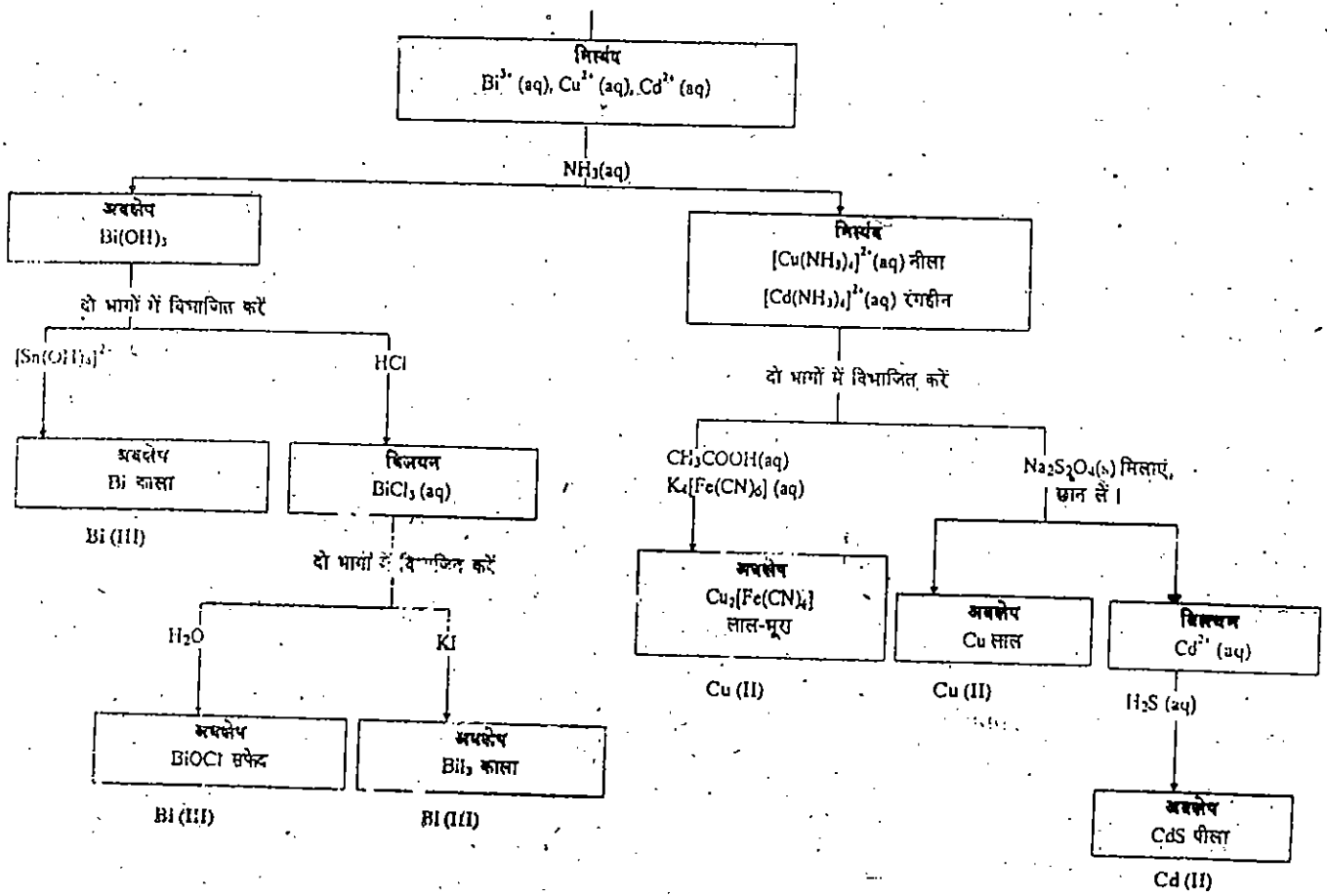
आर्सेनिक(V) की और अधिक संपुष्टि करने के लिए अवक्षेप को ऐसीटिक अम्ल में घोलकर प्राप्त विलयन में अमोनिया (जलीय) और  $\text{AgNO}_3$  विलयन मिलाए जाते हैं जबकि  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  का लाल-भूरे रंग का अवक्षेप उत्पन्न होता है :



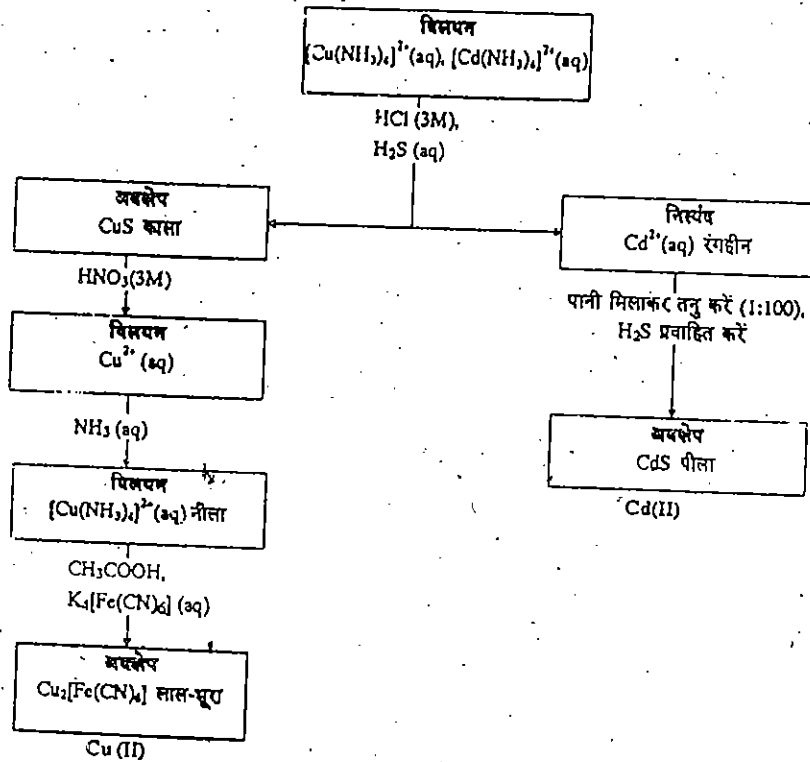
प्रयोग संश्लेष 6.4: वैलेन्सिक समूह II के घनायनों का पृथक्करण और अभिनियंत्रण



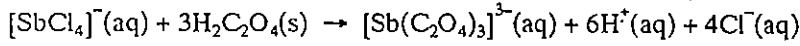
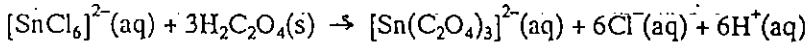
प्रवाह संक्षिप्त 6.4 जारी



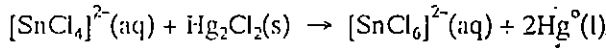
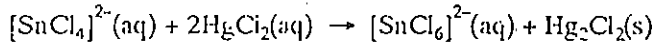
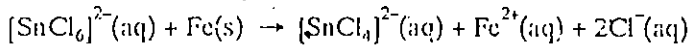
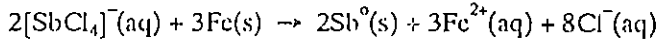
प्रवाह संक्षिप्त 6.4 जारी  
Cu (II) और Cd (II) के पृथक्करण की विशिष्ट विधि



Sn(IV) और Sb(III) आयन, ऑक्सैलिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कर विलेय संकुल यौगिक बनाते हैं :



ऐन्टिमनी की उपस्थिति में टिन(IV) की संपुष्टि के लिए विलयन में लोहे का टुकड़ा डालें और 5 मिनट तक जल-अवगाह में गरम करें। इससे Sb(III) का  $\text{Sb}^{\circ}$  में तथा Sn(IV) का Sn(II) में अपचयन हो जाता है। ऐन्टिमनी के काले रंग के निक्षेप को छानकर उसमें  $\text{HgCl}_2$  की कुछ बूंदें मिलाएं और प्रतीक्षा करें।  $\text{HgCl}_2$  का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है, जो कुछ समय ठहरने के बाद धूसर रंग का हो जाता है। यदि तात्विक लोहा उपलब्ध न हो तो उसके स्थान पर ऐलुमिनियम के तार के टुकड़े का उपयोग कर सकते हैं :

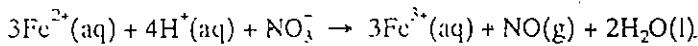
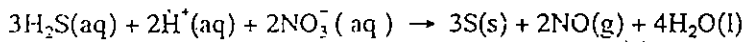


$\text{H}_2\text{S}$  इस परीक्षण में बाधा डालती है, अतः परीक्षण करने से पहले उसे उवालाकर निकाल देना चाहिए।  $\text{HCl}$  की सान्द्रता अधिक नहीं होनी चाहिए क्योंकि उससे  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  बन जाता है जो विलयन में  $\text{Hg}^{2+}$  आयनों की सान्द्रता को कम कर देता है।

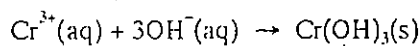
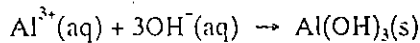
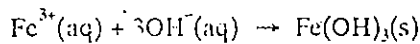
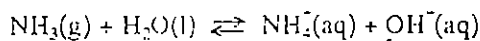
वैश्लेषिक समूह II ख के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह संचित्र 6.5 में दिखाया गया है।

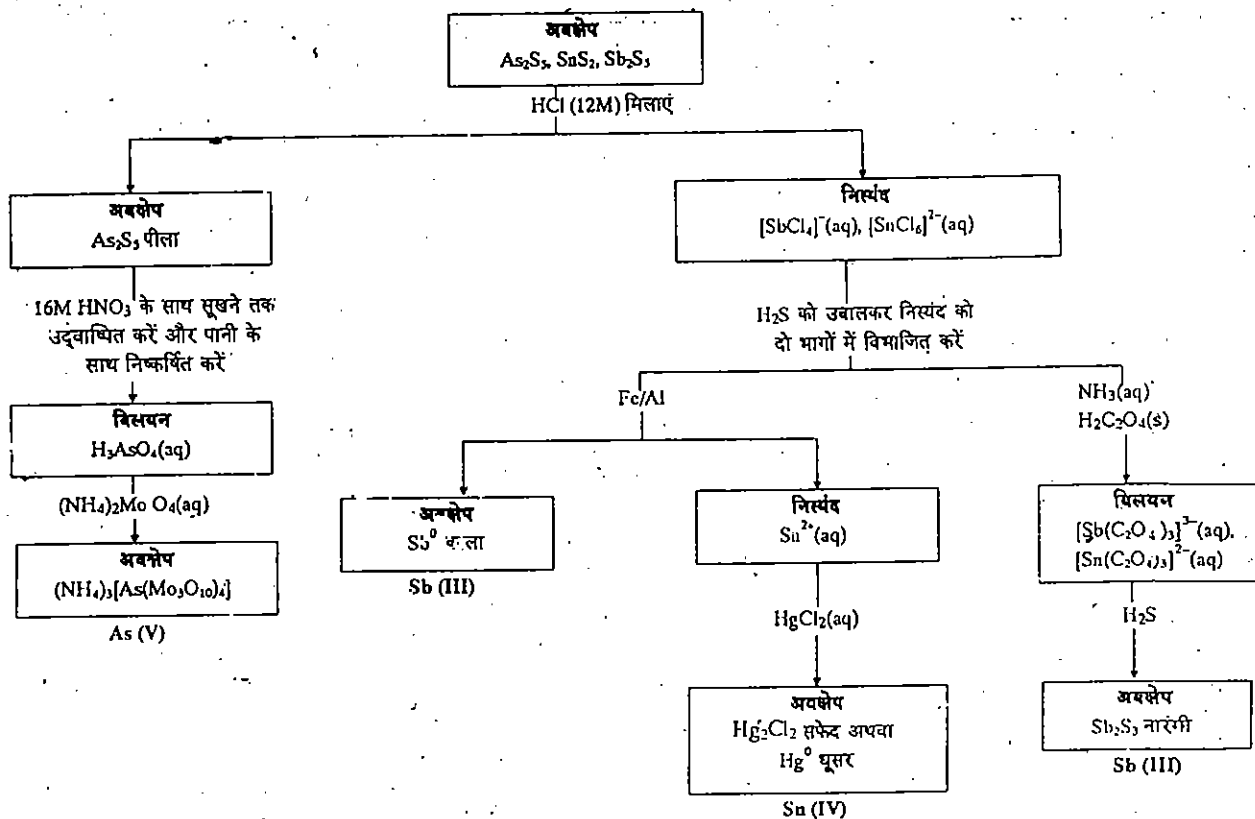
## 6.7 वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का विश्लेषण

वैश्लेषिक समूह II के धनायनों को पृथक् करने के बाद प्राप्त निस्पंद को एक चाइना-डिश में उवाला जाता है ताकि  $\text{H}_2\text{S}$  गैस निकल जाए। इस विलयन में सान्द्र  $\text{HNO}_3$  की 5-6 बूंदें मिलाकर फिर से गरम किया जाता है ताकि आयरन (ii), आयरन(III) में ऑक्सीकृत हो जाए और  $\text{H}_2\text{S}$ , यदि शेष रह गई हो, तो मुक्त सल्फर में ऑक्सीकृत हो जाए जिसे छान लिया जाता है:

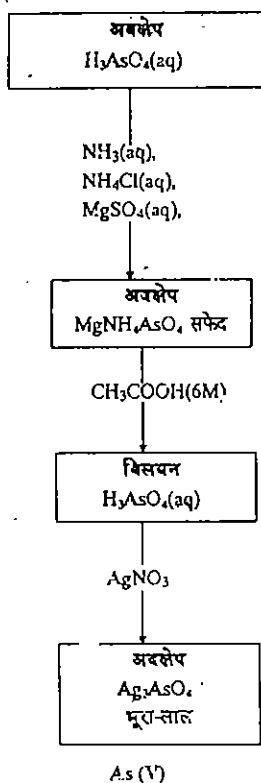


विलयन को  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$  द्वारा उभय-प्रतिरोधी बनाया जाता है। विलयन में  $\text{NH}_4^+$  आयनों को मिलाकर  $\text{OH}^-$  आयनों की सान्द्रता नियंत्रित की जाती है जिसके फलस्वरूप केवल  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$  और  $\text{Al}(\text{III})$  के हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित होते हैं। इस योजना में केवल  $\text{Mg}^{2+}$  धनायन ही शेष रहता है जो अवक्षेपणीय हाइड्रॉक्साइड बनाता है। किन्तु यह हाइड्रॉक्साइड बहुत विलेय होता है और  $\text{NH}_4^+$  आयनों की उपस्थिति में जितनी हाइड्रॉक्साइड आयन सान्द्रता उपलब्ध रहती है,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  के अवक्षेपण के लिए उससे अधिक सान्द्रता की आवश्यकता होती है :



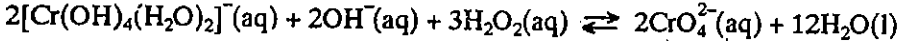
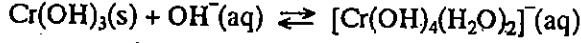
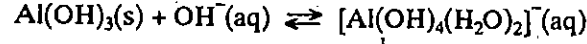


आर्सेनिक (V) का अभिनिर्धारण



**वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण**

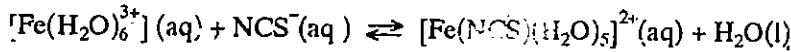
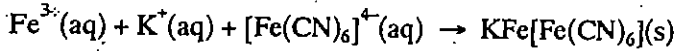
ऐलुमिनियम और क्रोमियम हाइड्रॉक्साइड उभयधर्मी होते हैं। वे pH 10.0 से ऊपर क्षारीय विलयन में शीघ्र घुलकर  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (aq) (रंगहीन) और  $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  (aq) (हरा) संकुल स्पीशीज बनाते हैं। किन्तु आयरन(III) हाइड्रॉक्साइड क्षार की अधिकता में नहीं घुलता है। इसके अलावा टेट्राहाइड्रॉक्सोक्रोमेट संकुल आयन को  $\text{H}_2\text{O}_2$  के साथ गरम करने से वह आसानी से पीले रंग के क्रोमेट आयन,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , में ऑक्सीकृत हो जाता है।  $\text{H}_2\text{O}_2$  क्षारीय विलयन में प्रबल ऑक्सीकारक होता है :



इसलिए Fe(III) को Al(III) और Cr(III) से आसानी से पृथक किया जा सकता है।

**आयरन(III) का अभिनिर्धारण**

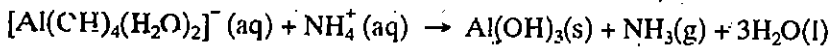
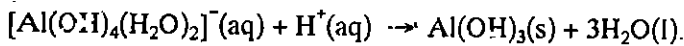
$\text{Fe}(\text{OH})_3$  न भूरे रंग के अवक्षेप को तनु  $\text{HNO}_3$  में घोलने से हल्के पीले रंग का विलयन प्राप्त होता है जिसमें  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  आयन होते हैं। प्रशियन ब्लू,  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , के अभिलाक्षणिक रंग अथवा थायोसायनेटोफेरट(III) आयन,  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  के रुधिर लाल रंग के उत्पन्न होने से  $\text{Fe}^{3+}$  की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



थायोसायनेट की सान्द्रता के अनुसार विलयन में अनेक संकुल पाए जाते हैं। किन्तु पानी से तनु करने पर ये संकुल वियोजित हो जाते हैं। इसलिए इस परीक्षण को करते समय थायोसायनेट की उच्च सान्द्रता होनी चाहिए।

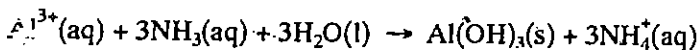
**ऐलुमिनियम(III) का अभिनिर्धारण**

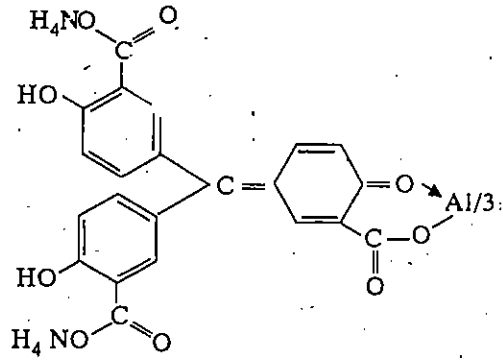
जिस विलयन में डाइऐक्रोटेट्राहाइड्रॉक्सोऐलुमिनेट(III),  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  होता है, उसके अम्लीकरण से, अथवा उसे  $\text{NH}_4\text{Cl}$  के साथ उबालने से ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड पुनः अवक्षेपित हो जातः है :



विलयन में ऐलुमिनियम आयनों की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए उसमें ऐलुमिनॉन (ऑरिनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल का अमोनियम लवण) मिलाया जाता है, जिससे अविलेय लाल रंग का लेक उत्पन्न होता है।

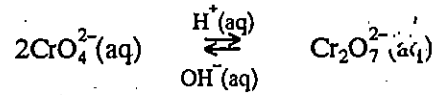
ऐलुमिनॉन अभिकर्मक के स्थान पर नीले लिटमस विलयन का उपयोग भी किया जा सकता है। नीले लिटमस विलयन का उपयोग करने पर विलयन में नीला प्लवी लेक (floating lake) बन जाता है। इस परीक्षण के लिए एक परख नली में ऐलुमिनियम(III) का अम्लीकृत विलयन लिया जाता है जबकि परख नली के पार्श्व से लगातार अमोनिया मिलाई जाती है। थिलेटिनी ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड के अवक्षेप पर रंजक (dye) अवशोषित हो जाता है :



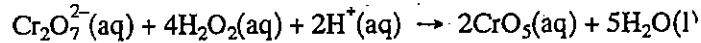


### क्रोमियम(III) का अभिनिर्धारण

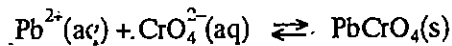
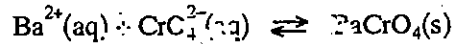
यदि ऑक्सीकरण के बाद विलयन का पीला रंग हो, तो उससे क्रोमेट आयन,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , की उपस्थिति का संकेत मिलता है। अम्लीकरण करने के बाद इस विलयन का नारंगी रंग हो जाता है जिसका कारण pH आश्रित साम्यावस्था है :



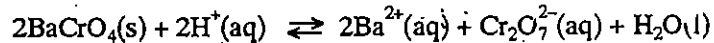
क्रोमियम की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए  $\text{CrO}_4^{2-}$  आयनों वाले विलयन का  $\text{H}_2\text{O}_2$  की उपस्थिति में अम्लीकरण करने से नीला रंग उत्पन्न होता है। यह नीला रंग शीघ्र क्षीण हो जाता है और मुक्त ऑक्सीजन उत्पन्न होती है। यदि  $\text{H}_2\text{O}_2$  मिलाने से पहले ऐमिल ऐल्कोहॉल अथवा ईथर मिला दिया जाए तो रंग स्थाई रह सकता है :



यदि  $\text{CrO}_4^{2-}$  आयनों वाले विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय करने के बाद  $\text{Pb}^{2+}$  अथवा  $\text{Ba}^{2+}$  मिलाया जाए तो  $\text{PbCrO}_4$  अथवा  $\text{BaCrO}_4$  का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है :



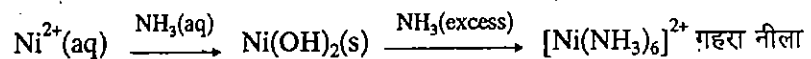
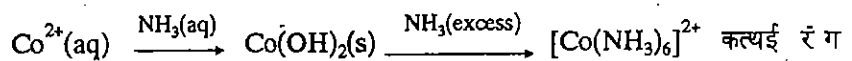
किन्तु प्रचुर अम्ल की उपस्थिति में पीला अवक्षेप घुल जाता है :

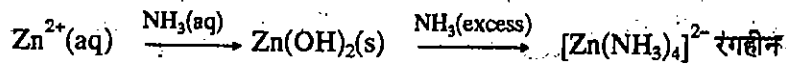


समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह संचित्र 6.6 में दिया गया है।

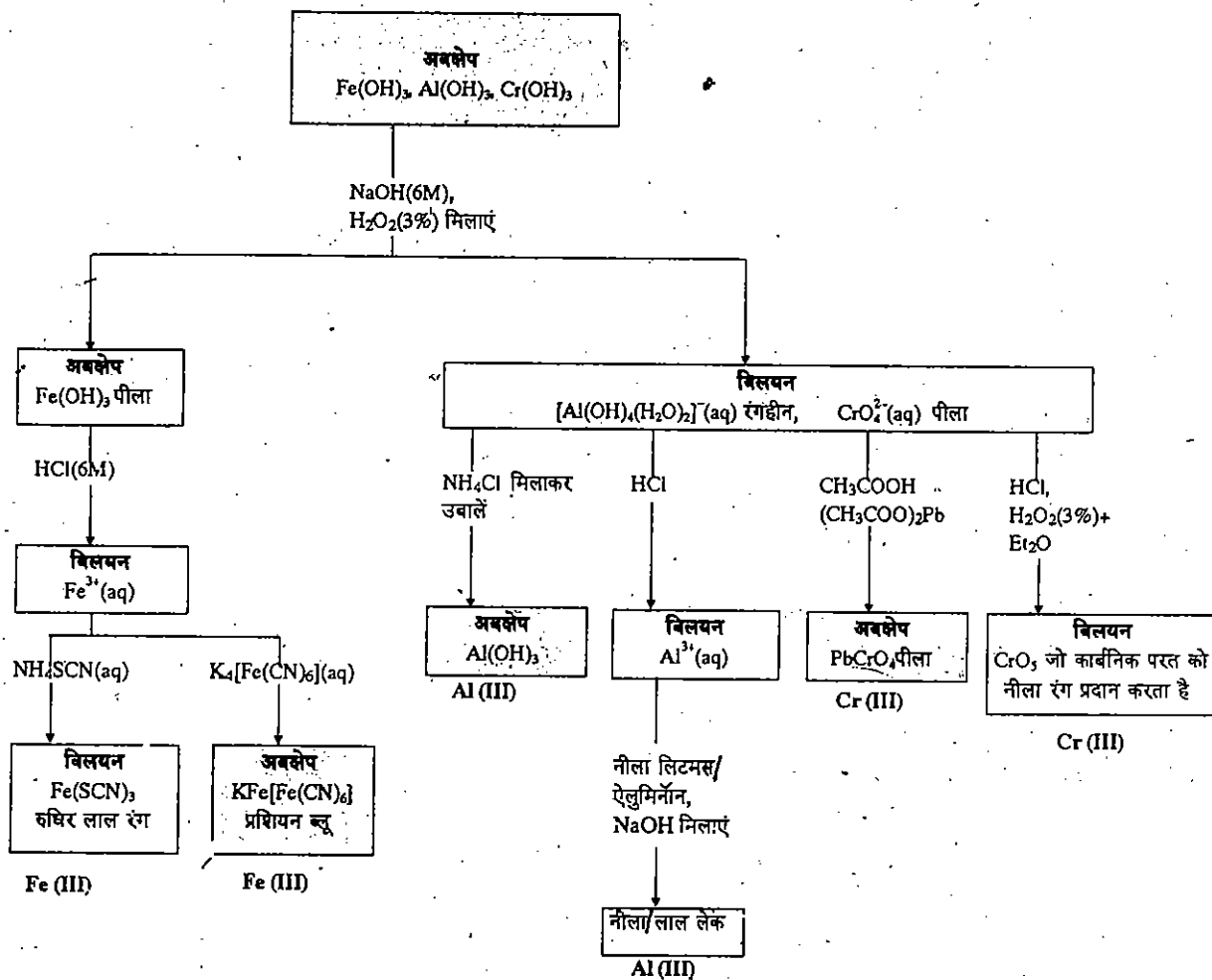
## 6.8 वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का विश्लेषण

वैश्लेषिक समूह III के धनायनों को पृथक् करने के बाद प्राप्त निस्पंद में कोबाल्ट(II), निकैल(II) और जिंक(II) के ऐमीन संकुल और  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  होते हैं। इसमें  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  अवक्षेपित नहीं होता है क्योंकि  $[\text{OH}^-]$  को  $\text{NH}_4^+$  आयन निद्रान्वित करते हैं जो  $\text{NH}_4\text{Cl}$  मिलाने से उत्पन्न होते हैं :

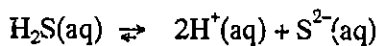




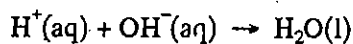
प्रयोग संचित 6.6: वैस्तेयिक समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



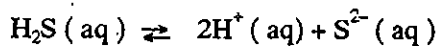
समूह II के सल्फाइडों की अपेक्षा इस समूह के सल्फाइडों के  $K_{sp}$  मान अधिक होते हैं। इसलिए इस समूह के सल्फाइडों के अवक्षेपण के लिए  $S^{2-}$  आयनों की उच्च सांद्रता की आवश्यकता होगी है।  $H_2S$  से निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार  $S^{2-}$  आयन उत्पन्न होते हैं :



पिछली इकाई में आपने पढ़ा कि  $[H^+]$  आयनों की सांद्रता को नियंत्रित करने से  $S^{2-}$  आयनों की सांद्रता नियंत्रित की जा सकती है। यदि  $[H^+]$  घटती है, तो  $[S^{2-}]$  बढ़ जाएगी क्योंकि अग्र अभिक्रिया में वृद्धि से नया साम्य स्थापित हो जाएगा। वांछित  $[S^{2-}]$  उत्पन्न करने के लिए अमोनियम हाइड्रोजेनसल्फाइड द्वारा नियंत्रित अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है ताकि प्रबल अग्र अभिक्रिया द्वारा  $[H^+]$  कम हो जाए :

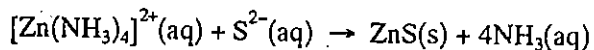
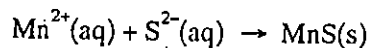
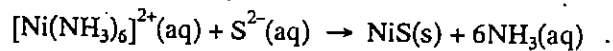
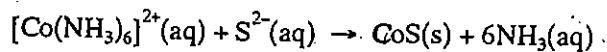


$H^+$  आयन सांद्रता को और भी कम करके सल्फाइड आयनों की सांद्रता में वृद्धि की जाती है क्योंकि उससे  $H_2S$  के वियोजन की अभिक्रिया और आगे की ओर विस्थापित हो जाती है :



इसलिए  $H_2S$  प्राविष्ट करने से इस समूह के धनायन  $NH_4Cl-NH_4OH$  द्वारा उभय-प्रतिरोधित विलयन से सल्फाइड के रूप में अवक्षेपित होते हैं :

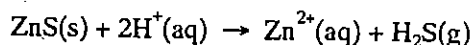
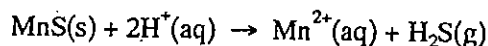




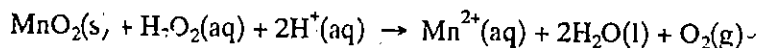
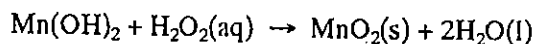
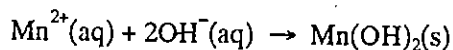
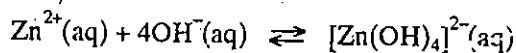
कोबाल्ट सल्फाइड के दो रूप पाए जाते हैं : पहला  $\alpha$ -CoS, जो HCl (6M) में शीघ्र विलेय है। किन्तु  $\alpha$ -CoS कुछ समय बाद स्वतः  $\beta$ -CoS में परिवर्तित हो जाता है।  $\beta$ -CoS तनु HCl में विलेय होता है। ताजे अवक्षेपित NiS की प्रवृत्ति कोलॉइड के रूप में परिवर्तित होने की होती है। इसलिए निस्पंदन से पहले यह वांछनीय है कि  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (ठोस) मिलाकर विलयन को जल-अवगाह में हल्का गरम किया जाए। इससे अवक्षेप का केवल ऊर्जन (flocculation) ही नहीं होता बल्कि  $\alpha$ -CoS भी  $\beta$ -CoS में परिवर्तित हो जाता है।

#### वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

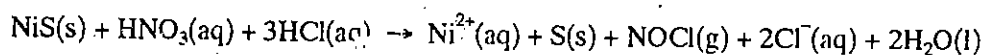
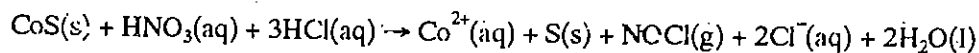
इस समूह के धनायनों को निकैल-कोबाल्ट और जिंक-मैंगनीज उप-समूहों में विभाजित किया जा सकता है। जिंक और मैंगनीज के सल्फाइड तनु HCl में आसानी से घुल जाते हैं जबकि कोबाल्ट और निकैल सल्फाइड अल्प-विलेय होते हैं। इसलिए समूह IV के अवक्षेप का तनु HCl के साथ उपचार किया जाता है ताकि उन्हें दो पृथक उप-समूहों में विभाजित किया जा सके। ZnS और MnS का विलयन बन जाता है जबकि CoS और NiS अवक्षेप के रूप में ही रहते हैं जिसे छानकर पृथक कर लिया जाता है :



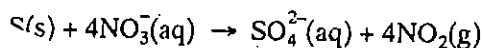
विलयन में Mn(II) और Zn(II) होते हैं।  $\text{H}_2\text{S}$  को निष्काषित करने के लिए विलयन को उबाला जाता है। Mn(II) से Zn(II) को पृथक करने के लिए जिंक हाइड्रॉक्साइड के उभयधर्मी गुण का लाभ उठाया जाता है। इसलिए जब विलयन को NaOH के साथ उबाला जाता है, तो Zn(II) का विलेय टेट्राहाइड्रॉक्सोजिंकेट (II),  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , में परिवर्तन हो जाता है और काले-भूरे रंग का  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  शेष रह जाता है जिसे छान लिया जाता है। नाइट्रिक अम्ल की उपस्थिति में  $\text{H}_2\text{O}_2$  द्वारा काले  $\text{MnO}_2$  के ऑक्सीकरण से मैंगनीज(II) का विलयन प्राप्त होता है :



उर.के बाद CoS और NiS के अवशेष को ऐक्रा रेजिय. में घोल लिया जाता है :

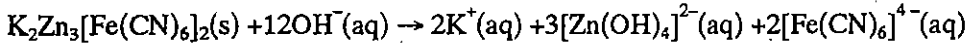
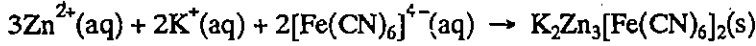
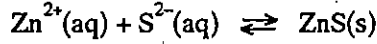


अधिक समय तक गरम करने पर विलयन स्वच्छ हो जाता है क्योंकि सल्फर का सल्फेट आयनों में ऑक्सीकरण हो जाता है :



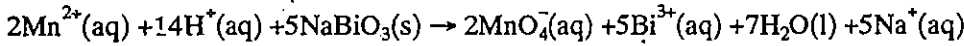
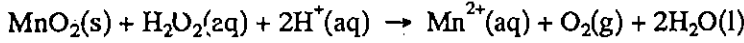
#### जिंक(II) का अभिनिर्धारण

जिंक(II) की उपस्थिति की संपुष्टि या तो जिंक सल्फाइड के पुनः अवक्षेपण द्वारा अथवा अम्लीय विलयन में  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  के धूसर सफेद अवक्षेप के उत्पन्न होने से की जा सकती है। अधिकतर डेक्सासायनोफेरेट अम्लीय विलयन में विलेय होते हैं जबकि यह धूसर-सफेद रंग का अवक्षेप क्षारकीय विलयन में घुलता है :



### मैंगनीज(II) का अभिनिर्धारण

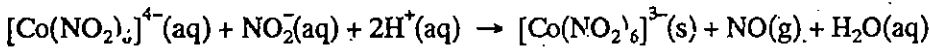
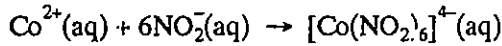
जब मैंगनीज(IV) ऑक्साइड के भूरे रंग के अवक्षेप को  $\text{H}_2\text{O}_2$  युक्त नाइट्रिक अम्ल में घोला जाता है और उसके बाद सोडियम बिस्मथेट(V) अथवा लेड(IV) ऑक्साइड जैसे किसी प्रबल ऑक्सीकारक द्वारा ऑक्सीकरण किया जाता है, तो बैंगनी रंग का परमैंगनेट आयन,  $\text{MnO}_4^-$ , उत्पन्न होता है।  
मैंगनीज(II) की पहचान का यह उत्तम संपुष्टि परीक्षण है :



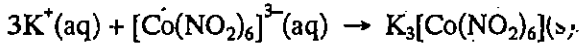
### कोबाल्ट(II) का अभिनिर्धारण

कोबाल्ट का अभिनिर्धारण पोटैशियम हेक्सानाइट्राइडोकोबाल्टेट(III) के सुनहरे पीले रंग द्वारा अथवा थायोसायनेटो संकुल  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  के नीले रंग द्वारा अथवा 1-नाइट्रोसो-2-नैफथोलेट संकुल के लाल रंग द्वारा किया जाता है।

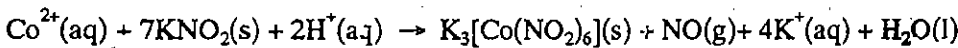
विलयन में पोटैशियम नाइट्रेट मिलाकर ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय कर लें जिससे हेक्सानाइट्राइडोकोबाल्टेट(II),  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , उत्पन्न होता है जो हेक्सानाइट्राइडोकोबाल्टेट(III) आयन,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , में ऑक्सीकृत हो जाता है :



इस प्रकार प्राप्त  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , विलयन में मौजूद पोटैशियम आयनों के साथ अभिक्रिया कर पोटैशियम हेक्सानाइट्राइडोकोबाल्टेट(III) का सुनहरे पीले रंग का अवक्षेप उत्पन्न करता है :

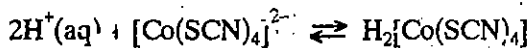
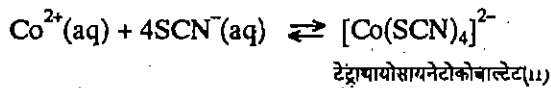


समग्र अभिक्रिया इस प्रकार व्यक्त की जा सकती है :



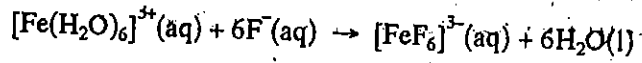
विलयन में कोबाल्ट की रंग प्रतिक्रिया की संपुष्टि के लिए अन्य परीक्षण किए जा सकते हैं।

विलयन में ऐमिल ऐल्कोहॉल अथवा ईथर और ठोस अमोनियम थायोसायनेट मिलाएं और उसके बाद सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाएं। ऐल्कोहॉल अथवा ईथर की परत का गहरा नीला रंग कोबाल्ट(II) की संपुष्टि करता है :

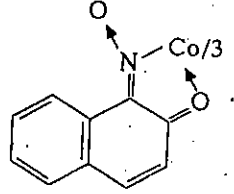


ऐमिल ऐल्कोहॉल अथवा ईथर में गहरा नीला रंग

$\text{Fe}(\text{III})$  भी रुधिर लाल रंग का संकुल  $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  बनाता है, अतः वह कोबाल्ट के परीक्षण में बाधा उत्पन्न करेगा। सोडियम फ्लुओराइड मिलाने से स्थाई  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  संकुल आयन बन जाता है और इस प्रकार कोबाल्ट के परीक्षण में बाधा उत्पन्न नहीं होती :

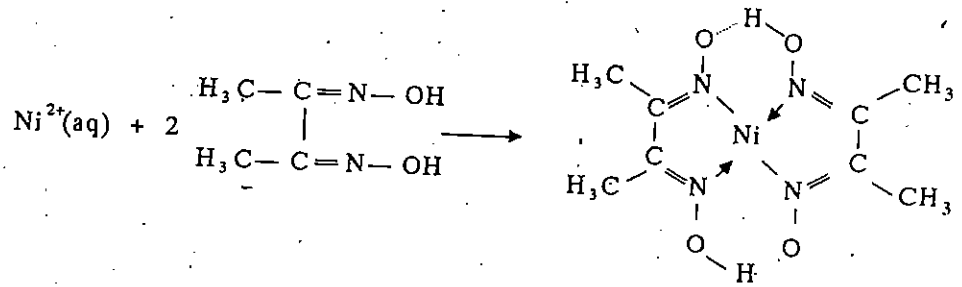


विलयन में 1-नाइट्रोसो-2-नैफ्थॉल अभिकर्मक मिलाएं। नारंगी-लाल अवक्षेप उत्पन्न होता है जो क्लोरोफॉर्म में निष्कर्षणीय है। इस अभिकर्मक के साथ निकैल(II), कॉपर(II), आयरन(II) आदि अन्य धातु आयन भी अविलेय अवक्षेप बनाते हैं। कोबाल्ट निष्क्रिय संकुल बनाता है जो सान्द्र टाइड्रोप्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में भी अप्रभावित रहता है। अन्य संकुल वियोजित होकर वापिस जलीय प्रावस्था में चले जाते हैं।



### निकैल(II) का अभिनिर्धारण

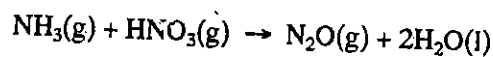
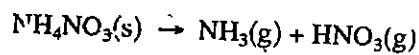
विलयन में निकैल की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए उसमें डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम अभिकर्मक मिलाया जाता है जिससे सिंदूरी लाल रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है। कोबाल्ट(II) भी अभिकर्मक के साथ संकुल बनाता है। किन्तु वह अवक्षेपित न होकर विलयन में ही रहता है और निकैल की पहचान करने में बाधा उत्पन्न नहीं करता है।



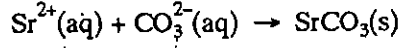
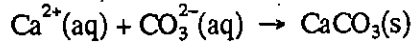
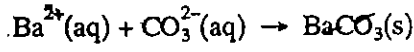
समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह संचित्र 6.7 में दिया गया है।

### 6.9 वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का विश्लेषण

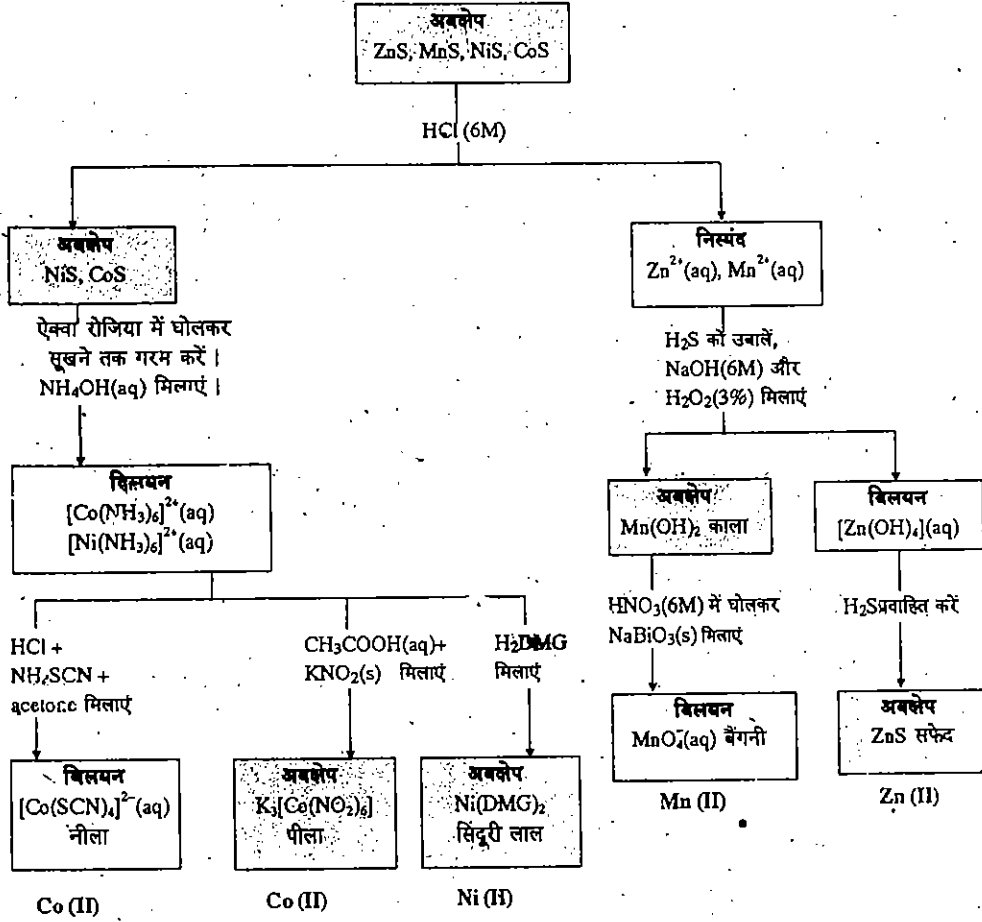
समूह IV के धनायनों को पृथक करने के बाद निस्पंद में  $\text{NH}_4^+$  लवणों की उच्च सान्द्रता के अलावा  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  और  $\text{K}^+$  विद्यमान रहते हैं। विलयन को  $\text{HCl}$  से अम्लीकृत करने के बाद उबाला जाता है ताकि  $\text{H}_2\text{S}$  निकल जाए। अमोनियम लवणों को तेज गरम करके अथवा उन्नत ताप पर सान्द्र  $\text{HNO}_3$  के साथ गरम करके अपघटित किया जाता है :



इस समूह के धनायनों को  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$  से उभयप्रतिरोधित विलयन में  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  मिलाकर कार्बोनेटों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है :

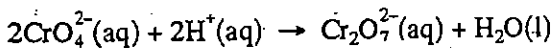
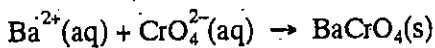
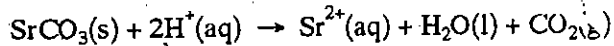
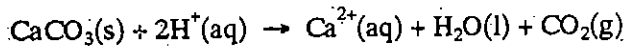
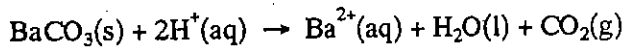


प्रवाह संक्षिप्त 6.7: समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

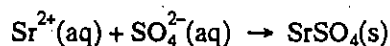


### वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

इस समूह के धनायनों को पृथक् करने के लिए क्रोमेटों की विलेयताओं में विश्लेषण की दृष्टि से उपयोगी अंतर का लाभ उठाया जाता है। कैल्सियम क्रोमेट विलेय होता है। बेरियम क्रोमेट को अवक्षेपित किया जा सकता है किन्तु यदि CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> आयनों की उच्च सान्द्रता हो, तो साथ में SrCrO<sub>4</sub> भी अवक्षेपित हो जाता है। ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति से CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> आयनों की सान्द्रता कम हो जाती है जिससे केवल BaCrO<sub>4</sub> अवक्षेपित होता है तथा Sr(II) और Ca(II) विलयन में ही रहते हैं। गरम विलयन से अवक्षेपण करके SrCrO<sub>4</sub> के सह-अवक्षेपण की संभावना को भी रोका जाता है। इस समूह के कार्बोनेटों को ऐसीटिक अम्ल में घोला जाता है और K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> मिलाकर बेरियम क्रोमेट को अवक्षेपित किया जाता है :

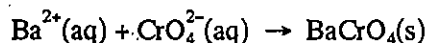


यद्यपि  $\text{SrSO}_4$  और  $\text{CaSO}_4$  के भी  $K_{sp}$  मान एक-दूसरे के निकट होते हैं, किन्तु विलयन में  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  मिलाने से केवल  $\text{SrSO}_4$  अवक्षेपित होता है। संभवतः  $\text{Ca}(\text{II})$  विलय सल्फेटो संकुल  $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  बना लेता है। इसलिए  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों की साधारण सान्द्रता का उपयोग कर  $\text{SrSO}_4$  को अवक्षेपित किया जा सकता है जबकि  $\text{Ca}^{2+}$  विलयन में ही रहता है :

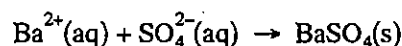
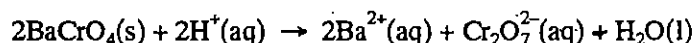


### बेरियम(II) का अभिनिर्धारण

विलयन में बेरियम की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए उसमें पोटैशियम क्रोमेट मिलाया जाता है जिससे पीले रंग का  $\text{BaCrO}_4$  अवक्षेपित होता है। यदि  $\text{CrO}_4^{2-}$  आयनों की सान्द्रता अधिक हो, तो स्ट्रॉन्शियम क्रोमेट भी अवक्षेपित हो सकता है। ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति से  $\text{CrO}_4^{2-}$  आयनों की सान्द्रता कम हो जाती है जिससे  $\text{SrCrO}_4$  अवक्षेपित नहीं होता है। अमोनियम ऐसीटेट मिलाकर विलयन का pH मान 7.0 बनाए रखा जाता है :

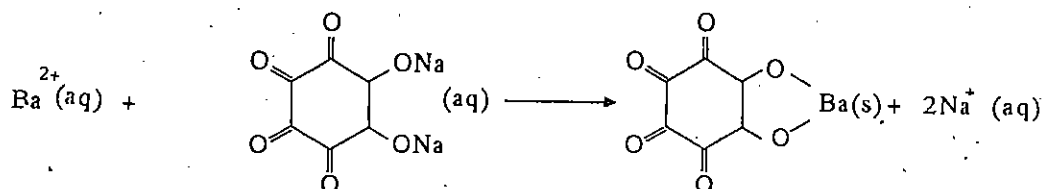


अतिरिक्त संपुष्टि के लिए बेरियम क्रोमेट में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर बेरियम क्लोराइड प्राप्त किया जाता है। बेरियम क्लोराइड के साथ या तो (i) ज्वाला परीक्षण किया जाता है अथवा (ii) सफेद रंग का  $\text{BaSO}_4$  अवक्षेपित किया जाता है :



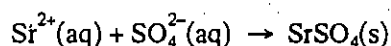
बेरियम ज्योतिहीन ज्वाला को घास के समान हरा रंग प्रदान करता है।

बेरियम की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए  $\text{Ba}^{2+}$  आयन वाले विलयन की एक बूंद एक निस्यंदन पत्र पर डाली जाती है। उसमें सोडियम रोडिजोनेट विलयन की एक बूंद मिलाई जाती है। बूंद वाले स्थान का रंग लाल-भूरा हो जाता है। तनु HCl मिलाने पर भी रंग पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है :



### स्ट्रॉन्शियम(II) का अभिनिर्धारण

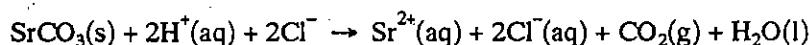
विलयन में स्ट्रॉन्शियम आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए उसमें  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  का संतृप्त विलयन मिलाया जाता है जिससे सफेद रंग का  $\text{SrSO}_4$  अवक्षेपित होता है। यद्यपि  $\text{SrSO}_4$  और  $\text{CaSO}_4$  के  $K_{sp}$  मान एक-दूसरे के निकट होते हैं, किन्तु संभवतः कैल्केट(II) आयन,  $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ , के बनने के कारण  $\text{CaSO}_4$  अवक्षेपित नहीं होता है :



सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ अभिक्रिया से  $\text{SrSO}_4$  अवक्षेप  $\text{SrCO}_3$  में परिवर्तित हो जाता है



अंत में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर  $\text{SrCO}_3$  को  $\text{SrCl}_2$  में परिवर्तित करने के बाद ज्वाला परीक्षण करें :

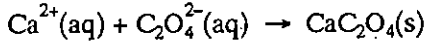


ज्वाला का रंग लाल अथवा सिंदूरी हो जाता है। यह रंग कोबाल्ट के अकेले नीले कांच से दिखाई देता है किन्तु नीले कांच के बहुस्तरो से दिखाई नहीं देता है ( $K^+$  से भिन्नता)।

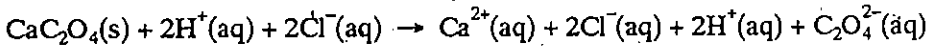
अतिरिक्त संपुष्टि के लिए उदासीन विलयन की एक बूंद निस्पंदन पत्र पर डाली जाती है। उसमें सोडियम रोडिजोनेट की एक बूंद मिलाई जाती है। इस स्थान का रंग लाल-भूरा हो जाता है। स्ट्रॉन्शियम रोडिजोनेट तनु HCl में विलेय होता है (बेरियम से भिन्नता) और तनु अम्ल मिलाने पर रंग लुप्त हो जाता है।

### कैल्सियम(II) का अभिनिर्धारण

विलयन में कैल्सियम की पहचान करने के लिए उदासीन अथवा किंचित क्षारीय विलयन से कैल्सियम ऑक्सैलेट अवक्षेपित किया जाता है। यह अवक्षेप ऐसीटिक अम्ल माध्यम में अविलेय होता है। अपितु वह धीरे-धीरे अवक्षेपित होता है। अतः अवक्षेपण को तीव्र करने के लिए अमोनियम हाइड्रॉक्साइड मिलाकर विलयन में अम्ल की सान्द्रता को उपयुक्त मात्रा में समंजित कर लेना चाहिए :



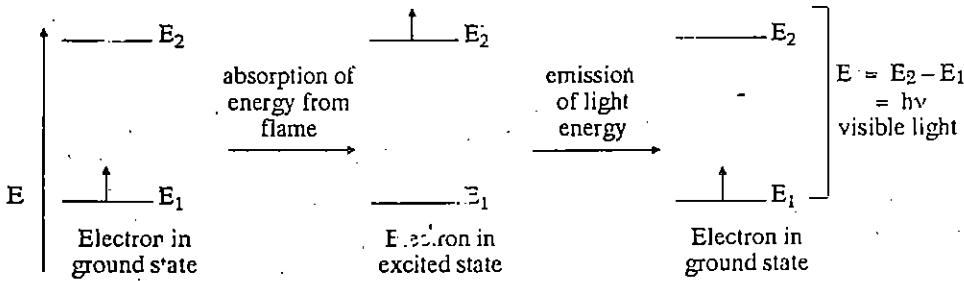
हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घोलने के बाद ज्वाला परीक्षण करें। ज्वाला का रंग ईट के समान लाल हो जाता है।



### ज्वाला परीक्षणों द्वारा $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$ और $Ca^{2+}$ की संपुष्टि

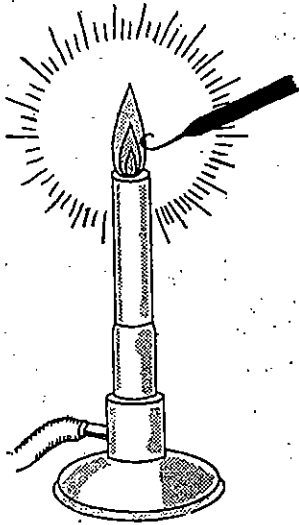
जब बेरियम, स्ट्रॉन्शियम, कैल्सियम, सोडियम, पोटेशियम और कुछ अन्य धातुओं के क्लोराइडों को बुन्सन बर्नर की दीप्तिहीन ज्वाला में निविष्ट किया जाता है तो वे ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इस प्रकार ज्वाला के रंग का उपयोग, ज्वाला में निविष्ट धातु क्लोराइड के अभिनिर्धारण के लिए किया जाता है। इस प्रकार के परीक्षण को ज्वाला-परीक्षण कहते हैं।

जब ऊपर बताए गए धातुओं के क्लोराइडों को ज्वाला में निविष्ट किया जाता है तो वे वाष्पित होकर धातु और क्लोरीन परमाणुओं में वियोजित हो जाते हैं। धातु परमाणु में विद्यमान इलेक्ट्रॉनों का उच्चतर ऊर्जा स्तरों में उन्नत करने के लिए बर्नर की ज्वाला पर्याप्त गरम होती है। जब उत्तेजित धातु परमाणु ज्वाला के गरम क्षेत्र से बाहर निकलते हैं, तो इलेक्ट्रॉन अपने मूल अवस्था ऊर्जा-स्तरों में वापिस चले जाते हैं और ऊर्जा मुक्त होती है। जब मुक्त ऊर्जा दृश्य प्रकाश के रूप में उत्सर्जित होती है तो धातु परमाणु ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इसका कारण यह है कि ऊर्जा स्तरों के बीच के अंतर अति विशिष्ट होते हैं और वे दृश्य क्षेत्र में विशिष्ट तरंग दैर्घ्यों वाले प्रकाश के तदनुरूप होते हैं। ज्वाला परीक्षण के समय होने वाले इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को चित्र 6.1 में निरूपित किया गया है।



चित्र 6.1: ज्वाला परीक्षण में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण

ज्वाला परीक्षण प्लैटिनम तार के टुकड़े की सहायता से किए जाते हैं। प्लैटिनम-तार या तो किसी नलिका के सिरे पर जुड़ा रहता है अथवा छोटे कॉर्क पर लगा रहता है। ज्वाला-परीक्षण अत्यंत सुग्राही होते हैं इसलिए उन्हें करने से पहले तार को भलीभांति साफ कर लेना चाहिए। तार के सिरे



चित्र 6.2: ज्वाला परीक्षण

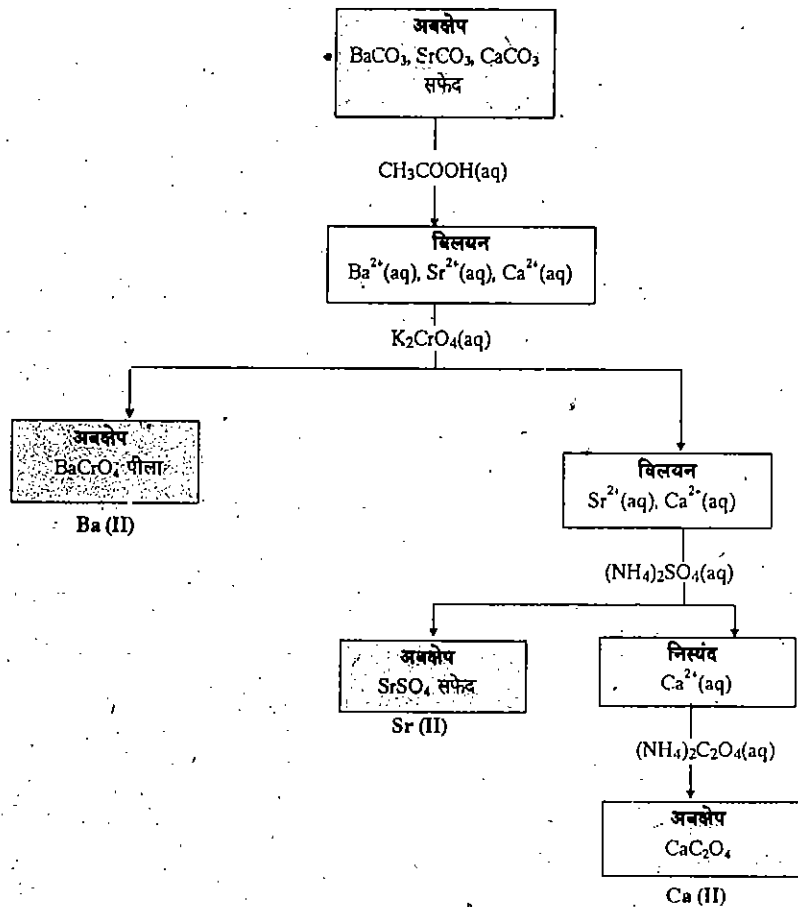
को एक लूप के रूप में मोड़ लिया जाता है ताकि जब उसे विलयन में डुबाया जाए तो द्रव की एक फिल्म लूप को ढक ले। बर्नर की ज्वाला को इस प्रकार समंजित किया जाता है कि वह अधिक से अधिक गरम हो और उसमें एक सुस्पष्ट नीला शंकु बना हो तथा ज्वाला का बाहरी भाग बहुत कम रंगीन हो। तार के लूप को तनु HCl में डुबोकर धीरे-धीरे नीले शंकु के बाहरी किनारे तक लाया जाता है और तब तक वहीं रखे रहते हैं जब तक लूप लाल गरम न हो जाए। गरम लूप को पुनः तनु HCl में डुबोकर इस प्रक्रिया को तब तक दोहराया जाता है, जब तक तार द्वारा ज्वाला को रंग प्रदान करना बंद न हो जाए (चित्र 6.2)।

उसके बाद स्वच्छ तार को उस विलयन में डुबोया जाता है जिसका ज्वाला-परीक्षण करना हो। विलयन में डुबोने के बाद उसे नीले शंकु के बाहरी किनारे तक लाया जाता है। समूह V के धनायन और शून्य समूह के धनायन ज्वाला को निम्नलिखित रंग प्रदान करते हैं :

$Ba^{2+}$	फीका हरा
$Sr^{2+}$	किरमिजी लाल
$Ca^{2+}$	ईट के समान लाल
$Na^+$	गहरा पीला
$K^+$	बैंगनी

समूह V के धनायनों के पृथक्करण और अभिनिर्धारण को संक्षेप में प्रवाह संचित्र 6.8 में दिया गया है

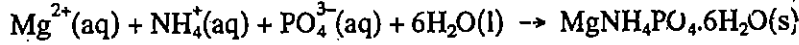
प्रवाह संचित्र 6.8: वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



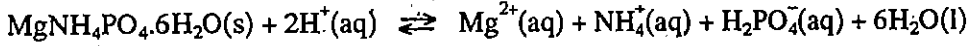
### 6.10 वैश्लेषिक समूह VI के धनायन का विश्लेषण

अब विलयन में पोटैशियम और अमोनियम आयनों के साथ-साथ केवल मैग्नीशियम(II) आयन शेष रह जाते हैं। समूह I के धनायनों के विश्लेषण से पहले ही  $NH_4^+$  और  $K^+$  आयनों का विश्लेषण करना सुविधाजनक रहता है।

अमोनिया युक्त विलयन में डाइअमोनियम हाइड्रोजन फॉस्फेट अथवा डाइसोडियम हाइड्रोजन फॉस्फेट मिलाने से मैग्नीशियम का सफेद रंग के मैग्नीशियम अमोनियम फॉस्फेट,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , के रूप में अवक्षेपण होता है:



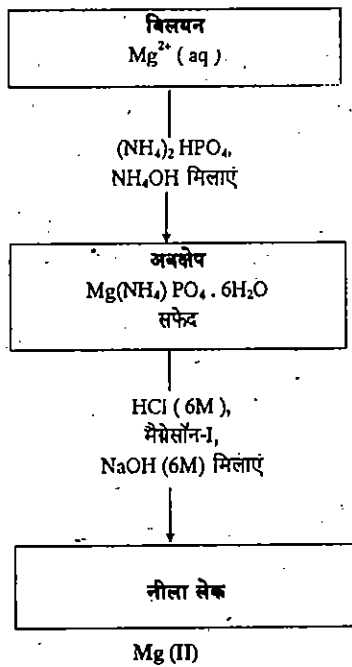
प्राप्त अवक्षेप तनु HCl में आसानी से घुल जाता है।



### समूह VI के धनायन का अभिनिर्धारण

जिस विलयन में मैग्नीशियम आयन उपस्थित हों, उसकी मैग्नेसॉन- I अभिकर्मक (p-नाइट्रोबेन्जीनएजोरिसॉर्सिनॉल) और सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रिया करें। नीला-ठोस लेक बन जाता है जिसमें  $Mg(OH)_2$  अवक्षेप के पृष्ठ पर अधिशोषित रंजक मौजूद रहता है (अभिकर्मक का विलयन नारंगी-लाल रंग का होता है)। मैग्नीशियम(II) का अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह-संचित्र 6.9 में दिखाया गया है।

प्रवाह संचित्र 6.9 : मैग्नीशियम(II) का अभिनिर्धारण



### 6.11 शून्य वैश्लेषिक समूह के धनायनों का विश्लेषण

इस समूह के सदस्य वे धनायन हैं, जो क्लोराइडों, हाइड्रॉक्साइडों, सल्फाइडों, कार्बोनेटों अथवा फॉस्फेटों के रूप में अवक्षेपित नहीं होते हैं। इस समूह को कभी-कभी विलेय समूह भी कहा जाता है। कभी-कभी इस समूह के धनायनों को शून्य समूह के धनायन भी कहा जाता है क्योंकि समूह I के धनायनों के विश्लेषण से पहले इन धनायनों का अभिनिर्धारण करना उपयुक्त होता है। सोडियम, पोटैशियम, कैल्शियम, सीजियम, अमोनियम आदि इस समूह के सदस्य हैं। यहाँ पर केवल  $NH_4^+$  और  $K^+$  आयनों के अभिनिर्धारण की चर्चा की जाएगी।

$NH_4^+$  और  $K^+$  लवणों का विलेयता व्यवहार लगभग समान होता है क्योंकि उनकी आयनी त्रिज्याएँ समान होती हैं ( $K^+ = 133 \text{ pm}$ ,  $NH_4^+ = 143 \text{ pm}$ )। इसलिए किसी भी संभावित बाधा से बचने के लिए अवक्षेपण द्वारा  $K^+$  आयन का अभिनिर्धारण करने से पहले  $NH_4^+$  आयन का



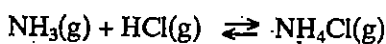
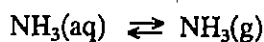
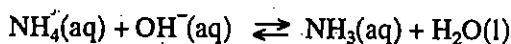
निराकरण आवश्यक है।

इन धनायनों का पृथक्करण आवश्यक नहीं है क्योंकि उनके अभिनिर्धारण के लिए स्वतंत्र परीक्षण उपलब्ध है। अतः यह उचित होगा कि समूह VI के धनायन के विश्लेषण के बाद परीक्षण करने की अपेक्षा मूल मिश्रण अथवा जलीय निष्कर्ष से सीधे ही परीक्षण किए जाएं।

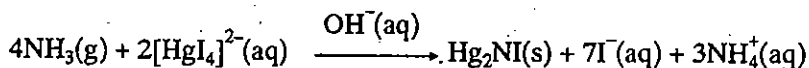
### अमोनियम आयन ( $\text{NH}_4^+$ ) का अभिनिर्धारण

अमोनियम लवणों को प्रबल क्षारक ( $\text{OH}^-$  आयन) के साथ गरम करने से अमोनिया मुक्त हो जाता है जिसकी निम्नलिखित परीक्षणों द्वारा पहचान की जा सकती है:

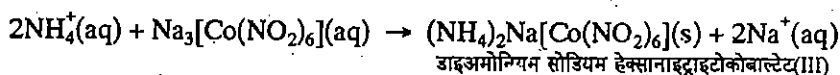
- उसकी लाक्षणिक गंध होती है (वाष्प को नाक से सीधे न सूंघें)।
- $\text{HCl}$  के साथ घने सफेद धूम देती है।



- आर्द्र लाल लिटमस को  $\text{NH}_3$  वाष्प में उद्भासित करने से उसका रंग नीला हो जाता है।
- क्षारीय नेस्लर अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से भूरा रंग उत्पन्न होता है।



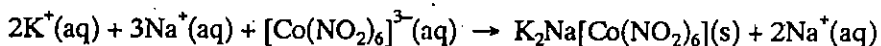
- सोडियम हेक्सानाइट्राइटोकोबाल्टेट(III),  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , के साथ पीला अवक्षेप प्राप्त होता है।



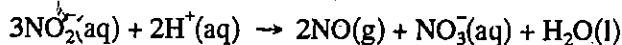
आगामी भाग में आप पढ़ेंगे कि  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  के साथ पोटैशियम लवण भी पीला अवक्षेप बनाते हैं।

### पोटैशियम ( $\text{K}^+$ ) का अभिनिर्धारण

पोटैशियम की पहचान करने के लिए लवण के जलीय विलयन में सोडियम हेक्सानाइट्राइटोकोबाल्टेट(III),  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , मिलाया जाता है तो डाइपोटैशियम सोडियम हेक्सानाइट्राइटोकोबाल्टेट(III),  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है:



प्रबल अम्ल की उपस्थिति में नाइट्राइट आयन नष्ट हो जाते हैं, अतः इस परीक्षण को करने से पहले सदैव अभिकर्मक में सोडियम नाइट्राइट मिलाना चाहिए। अच्छा तो यह होगा कि अभिकर्मक के ताजे बने विलयन का उपयोग किया जाए। ऑक्सीकारकों और  $\text{OH}^-$  आयनों की उपस्थिति से अभिकर्मक का संघटन बदल जाता है जिससे वह प्रभावहीन हो जाता है:



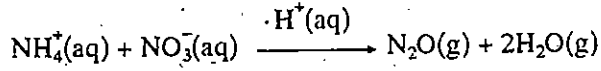
ज्वाला-परीक्षण के लिए पीले अवक्षेप का उपयोग सुविधाजनक होता है क्योंकि अवक्षेप में  $\text{K}^+$  आयनों की सांद्रता रहती है। नीले कोबाल्ट कांच के बहुस्तरों द्वारा देखने पर पोटैशियम आयन किरमिजी रंग उत्पन्न करते हैं। यदि परीक्षण लवणों के मिश्रण के साथ भी किया जाए तो इस परीक्षण में अन्य कोई आरंभ बाधा नहीं डालते हैं।

### एक साथ उपस्थित रहने पर पोटैशियम ( $\text{K}^+$ ) और अमोनियम ( $\text{NH}_4^+$ ) आयनों का अभिनिर्धारण

अमोनियम आयनों को प्रबल क्षारक के साथ गरम करने पर अमोनिया गैस उत्पन्न होती है जिसकी

लाक्षणिक गंध अमोनिया की उपस्थिति बतलाती है ( $\text{NH}_4^+$  आयन के अंतर्गत दिए गए परीक्षण को देखिए)।

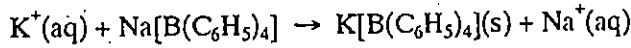
ये दोनों धनायन,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ , के साथ पीला अवक्षेप बनाते हैं, अतः विलयन में  $\text{K}^+$  आयन का परीक्षण करने से पहले अमोनियम लवणों को नष्ट कर देना चाहिए। इसकी आसान विधि यह है कि अमोनियम लवणों को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल (5-10 बूंदें) के साथ गरम किया जाए ताकि वह सूख जाए। अवशिष्ट को पानी के साथ निष्कर्षित करने के बाद क्षारीय नेस्लर अभिकर्मक के साथ अमोनियम आयनों की अनुपस्थिति के लिए परीक्षण किया जाए :



विलयन में  $\text{NH}_4^+$  आयनों की अनुपस्थिति की संपुष्टि हो जाने के बाद  $\text{K}^+$  आयनों की  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  के साथ पहचान की जा सकती है।

वैकल्पिक रूप से लवणों के मिश्रण का उपयोग कर ज्वाला-परीक्षण किया जाए।

पोटैशियम आयनों की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए विलयन में सोडियम टेट्राफेनिलबोरॉन अभिकर्मक  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , मिलाएं जबकि पोटैशियम टेट्राफेनिलबोरॉन का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है :



## 6.12 सारांश

इस इकाई में आपने अकार्बनिक मिश्रण में विद्यमान धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण की योजना का अध्ययन किया। आपने पढ़ा कि वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा धनायनों को सारः वैश्लेषिक समूहों में पृथक् किया जा सकता है। वरणात्मक अवक्षेपण में क्रम से समूह अभिकर्मक मिलाए जाते हैं। आपने विभिन्न धनायनों के अभिनिर्धारण के लिए संपुष्टि परीक्षणों के बारे में भी पढ़ा। धनायनों के विश्लेषण की प्रक्रिया परिशिष्ट के अंतर्गत स्क्रीम 6.1 से 6.8 में दी गई है।

परिशिष्ट

स्कीम 6.1: धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण

<p>एक परख नली में मूल विलयन लें। उसमें बूंद-बूंद करके तनु HCl मिलाएं और विलोहित करते रहें। यदि अवक्षेप प्राप्त हो तो उसे बैठने दें। पूर्ण अवक्षेपण के लिए अतिरिक्त अम्ल मिलाएं और छान लें।</p>	
<p><b>अवक्षेप I</b> समूह I PbCl<sub>2</sub>, AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> अलग-अलग धनायनों के विश्लेषण के लिए स्कीम 6.2 का अनुसरण करें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> मिलाकर जल-अवगाह में हल्का गरम करें। विलयन को अस्वीय बनाने के लिए पर्याप्त तनु HCl मिलाएं। विलयन को हल्का गरम कर H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करें। अवक्षेप को बैठने दें और छान लें। आसुत जल मिलाकर निस्यंद को तनु कर लें। (100 गुना तनु किए गए अल्प अंश के साथ जांच करें, यदि कोई अवक्षेप न बने तो H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करने की आवश्यकता नहीं है।) गरम विलयन में तब तक H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करें जब तक अवक्षेपण पूर्ण न हो जाए और छान लें।</p>
<p><b>अवक्षेप II</b> समूह II Hg(II), Pb(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), As(III), As(V), Sb(III), Sb(V) और Sn(IV) के सस्ताइड। अलग-अलग धनायनों के विश्लेषण के लिए स्कीम 6.3-6.5 का अनुसरण करें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> तनु HCl से अस्वीकरण करें और H<sub>2</sub>S को उबाल दें। लगभग सूखने तक गरम करें। 5-10 बूंद सांद्र HNO<sub>3</sub> मिलाकर गरम करें। 1 cm<sup>3</sup> आसुत जल मिलाएं। यदि कोई गंधक प्राप्त हो तो उसे निस्यंदन अथवा अपकेन्द्रण द्वारा पृथक कर लें। NH<sub>4</sub>Cl मिलाएं और बूंद-बूंद करके तनु NH<sub>4</sub>OH मिलाकर विलयन को क्षारकीय बना लें। NH<sub>4</sub>OH की कुछ अतिरिक्त बूंदें मिलाएं। 1-2 मिनट तक उबलते जल-अवगाह में गरम करें और छान लें।</p>
<p><b>अवक्षेप III</b> समूह III Fe(OH)<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> पृथक धनायनों के विश्लेषण के लिए स्कीम 6.6 का अनुसरण करें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> 1 cm<sup>3</sup> तनु NH<sub>4</sub>OH मिलाकर H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करें। जल-अवगाह में हल्का गरम करें और 2-3 मिनट तक स्थिर रहने दें। इसके बाद छान लें।</p>
<p><b>अवक्षेप IV</b> समूह IV CoS, NiS, ZnS, MnS पृथक धनायनों के विश्लेषण के लिए स्कीम 6.7 का अनुसरण करें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> तनु HCl से अस्वीकरण कर H<sub>2</sub>S को उबाल लें। 5-10 बूंद सांद्र HNO<sub>3</sub> मिलाकर सूखने तक गरम करें। ठंडा करके 1 cm<sup>3</sup> तनु HCl और 1 cm<sup>3</sup> आसुत जल मिलाएं। NH<sub>4</sub>Cl और अमोनिया (6M) मिलाकर क्षारकीय बना लें। (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> मिलाकर विलोहित करें और छान लें।</p>
<p><b>अवक्षेप V</b> समूह V BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> पृथक धनायनों के विश्लेषण के लिए स्कीम 6.8 का अनुसरण करें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> इन धनायनों के विश्लेषण के लिए भाग 6.9 और 6.10 को देखें।</p>

**स्कीम 6.2: वैस्त्वैषिक समूह I के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण**

धनायनों के अवक्षेपन में बूंद-बूंद करके तनु HCl (0.2M) तब तक मिलाएं जब तक अवक्षेप बनना बंद न हो जाए। बीच-बीच में विलोडित करते रहें। अवक्षेप में  $PbCl_2$ ,  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$  हो सकते हैं। भली-भांति विलोडित कर छान लें। पूर्ण अवक्षेपण की जांच करने के लिए निसंद में HCl की दो बूंदें और मिलाएं। अवक्षेप को घोलने के लिए ठंडे पानी का उपयोग करें जिसमें HCl की कुछ बूंदें मिली हों। धावनों को फेंक दें। अवक्षेप में उबलता पानी मिलाएं, उबलते जल-अवगाह में 5 मिनट तक गरम करें। बीच-बीच में हिलाते रहें। गरम अवस्था में ही छान लें।

<p><b>अवक्षेप :</b> सफेद (<math>AgCl</math>, <math>Hg_2Cl_2</math>)। गरम पानी से भली-भांति धो लें। अमोनिया (जलीय) के साथ उपचार करें। भली-भांति विलोडित कर छान लें।</p>	<p><b>निसंद :</b> रंगहीन, <math>Pb^{2+}</math> आयन उपस्थित हैं। ठंडा होने पर लेड क्लोराइड अवक्षेपित होता है। निसंद को तीन भागों में विभाजित करें और गरम अवस्था में ही संशुद्धि परीक्षण करें। i) <math>K_2CrO_4</math> विलयन मिलाएं-<math>PbCrO_4</math> का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है जो NaOH विलयन में विलेय होता है। ऐसीटिक अम्ल के साथ अम्लीकरण से <math>PbCrO_4</math> का अवक्षेप पुनः प्राप्त होता है। ii) KI विलयन मिलाएं-<math>PbI_2</math> का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। उबालने पर अवक्षेप घुल जाता है। ठंडा होने पर सुनहरी चमकियां (spangles) निक्षेपित हो जाती हैं। iii) तनु <math>H_2SO_4</math> मिलाएं-<math>PbSO_4</math> का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है। <b>Pb(II) की संशुद्धि</b></p>
<p><b>अवक्षेप :</b> धूसर (<math>Hg</math>, <math>MgNH_2Cl</math>) <b>Hg(I) की संशुद्धि</b></p>	<p><b>निसंद :</b> रंगहीन, <math>[Ag(NH_3)_2]Cl</math> उपस्थित है। दो भागों में विभाजित करें। i) तनु <math>HNO_3</math> से अम्लीय बना लें ताकि लिट्मस के लिए अम्लीय हो जाए। <math>AgCl</math> का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है। ii) <math>K_2CrO_4</math> विलयन मिलाएं-<math>Ag_2CrO_4</math> का ईंट के समान लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। <b>Ag(I) की संशुद्धि</b></p>

**स्कीम 6.3: वैस्त्वैषिक समूह II के धनायनों का अवक्षेपण और समूह II ख में पृथक्करण**

समूह I से प्राप्त निसंद में समूह II से VI के धनायन हो सकते हैं। तनु HCl (0.3M) से अम्लीकृत करने के बाद 3%  $H_2O_2$  का 1 cm<sup>3</sup> मिलाएं और  $H_2S$  से संतृप्त कर लें। उबलते जल-अवगाह में 5 मिनट तक गरम करें ताकि सल्फाइड स्वक्षित हो जाए। छान लें। निसंद को तनु करने के बाद पुनः  $H_2S$  प्रविष्ट करें ताकि समूह II के धनायनों का पूर्ण अवक्षेपण सुनिश्चित हो जाए। अवक्षेप में  $HgS$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$  और  $SnS_2$  हो सकते हैं। अवक्षेप को पानी से धो लें। धुले अवक्षेप का पीले अमोनियम सल्फाइड की न्यूनतम मात्रा के साथ उपचार करें। 2-3 मिनट तक उबलते जल-अवगाह में गरम करने के बाद छान लें।

<p><b>अवक्षेप :</b> <math>HgS</math>, <math>PbS</math>, <math>Bi_2S_3</math>, <math>CuS</math>, <math>CdS</math> हो सकते हैं। समूह II क उपस्थित है। स्कीम 6.4 का अनुसरण करें।</p>	<p><b>निसंद :</b> <math>AsS_3</math>, <math>SbS_3</math>, <math>SnS_2</math>, <math>SnS_4^{2-}</math>, <math>As_2S_5</math>, <math>Sb_2S_5</math> धायोक्सायन हो सकते हैं। तनु HCl मिलाएं ताकि ठीक अम्लीय हो जाए और हल्का गरम करें। पीला अथवा नारंगी अवक्षेप समूह II ख की उपस्थिति बतलाता है जिसमें <math>As_2S_5</math>, <math>Sb_2S_5</math>, <math>Sb_2S_3</math> और <math>SnS_2</math> हो सकते हैं। स्कीम 6.5 का अनुसरण करें।</p>
---	--

स्कीम 6.4: वैस्लेयिक समूह 'I' के धातुयनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

<p>अवक्षेप में HgS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>S, CdS हो सकते हैं। अवक्षेप को पानी से धो लें। अवक्षेप का तनु HNO<sub>3</sub> (3M) की न्यूनतम मात्रा के साथ उपचार करें ताकि जल-अवगाह में 5-6 मि.नट तक गरम करें और छान लें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> निस्यंद में Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> के नाइट्रेट हो सकते हैं। सांद्र H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> की कुछ बूंदें मिलाकर उद्वामित करें ताकि SO<sub>3</sub> का घना सफेद धुआं उत्पन्न हो जाए। इससे प्रदर्शित होता है कि HNO<sub>3</sub> का अपघटन हो गया है। ठंडा करने के बाद पानी मिलाकर तनु बना लें और छान लें।</p>	<p><b>अवक्षेप :</b> सफेद (PbSO<sub>4</sub>)। अवक्षेप को ऐसीटिक अम्ल युक्त गरम अमोनियम ऐसीटेट में घोलें और दो भागों में विभाजित करें। i) K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> मिलाएँ-PbCrO<sub>4</sub> का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। ii) KI मिलाएँ-PbI<sub>2</sub> का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है जो गरम पानी में विलेय है। ठंडा होने पर सुनहरी चमकियां प्राप्त होती हैं। iii) तांबे का तार मिलाएँ-तार पर पारे का सफेद निक्षेप जमा हो जाता है। Hg(II) की संशुद्धि</p>
<p><b>अवक्षेप :</b> काला (CuS) Cu(II) की संशुद्धि</p>	<p><b>निस्यंद :</b> निस्यंद में Bi<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> हो सकते हैं। बूंद-बूंद करके NH<sub>4</sub>OH मिलाएँ जब तक कि कुछ आधिक्य में न हो जाए। छान लें।</p>	<p><b>अवक्षेप :</b> सफेद (Bi(OH)<sub>3</sub>)। अवक्षेप को तीन भागों में विभाजित करें। i) ताजा बना सोडियम सैनाइट विलयन मिलाएँ - Bi का काला निक्षेप प्राप्त होता है। ii) अवक्षेप को तनु HCl में घोलें और पानी में डाल दें। BiOCl का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है। iii) ऐसीटिक अम्ल में घोलकर KI विलयन मिलाएँ। BiI<sub>3</sub> का काला अवक्षेप प्राप्त होता है जो KI के आधिक्य में घुलकर नारंगी रंग उत्पन्न करता है। Bi(III) की संशुद्धि</p>
<p><b>निस्यंद :</b> नीला [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, रंगहीन [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>। तीन भागों में विभाजित करें। i) ऐसीटिक अम्ल और K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> विलयन मिलाएँ। Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] का लाल-भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है जो Cu(II) की उपस्थिति की संशुद्धि करता है। ii) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (डोस) मिलाएँ। 1-2 मि.नट तक जल-अवगाह में गरम करें ताकि तांबे का नीला रंग समाप्त हो जाए। इसके बाद छान लें। (क) भूरा-काला अवक्षेप-Cu(II) उपस्थित है। (ख) निस्यंद में H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करें। पीले अवक्षेप का बनना, Cd(II) की संशुद्धि करता है। iii) तनु HCl से अम्लीकरण करने के बाद H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करें और छान लें।</p>	<p><b>अवक्षेप :</b> काला (CuS) Cu(II) की संशुद्धि</p>	<p><b>निस्यंद :</b> Cd(II) हो सकता है। तनु करने के बाद H<sub>2</sub>S प्रविष्ट करें। पीला अवक्षेप। Cd(II) की संशुद्धि</p>

स्कीम 6.5: वैस्लेषिक समूह II ख के धनायनों का प्रथमकरण और अभिनिर्धारण

<p>अवक्षेप में <math>As_2S_5</math>, <math>Sb_2S_3</math>, <math>Sb_2S_5</math> और <math>SnS_2</math> हो सकते हैं। गरम पानी से धोलें, सांद्र HCl के साथ उबालें और छान लें।</p> <p><b>निस्यंद:</b> रंगहीन, <math>[SbCl_4]^-</math> और <math>[SnCl_6]^{2-}</math> हो सकते हैं। दो भागों में विभाजित करें। i) <math>NH_4OH</math> और ऑक्सीलिक अम्ल मिलाएं तथा <math>H_2S</math> प्रेषित करें। नारंगी अवक्षेप प्राप्त होता है जिससे <b>Sb(III) की संसुष्टि</b> होती है। ii) <math>Fe/Al</math> तार का टुकड़ा मिलाएं। छान कर <math>HgCl_2</math> की कुछ बूंदें मिलाएं - सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है जो बाद में धूसर हो जाता है। <b>Sn(IV) की संसुष्टि</b></p>	<p>अवक्षेप में <math>As_2S_5</math>, <math>Sb_2S_3</math>, <math>Sb_2S_5</math> हो सकता है। गरम पानी से धोलें। गरम करने के सांद्र <math>HNO_3</math> की न्यूनतम मात्रा (5 बूंदें) में घोल लें। तनु करने के बाद विलयन को दो भागों में विभाजित कर लें। i) <math>H_3AsO_4</math> को उदासीन करने के लिए अमोनिया (जलीय) मिलाएं। इसमें मैग्नीशिया मिश्रण <math>(NH_4NO_3 + MgSO_4)</math> मिलाएं। <math>MgNH_4AsO_4</math> का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है। अवक्षेप को ऐसीटिक अम्ल में घोलकर <math>AgNO_3</math> विलयन मिलाएं। <math>Ag_3AsO_4</math> का भूरा-लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। ii) अमोनियम मोलिब्डेट विलयन मिलाकर गरम करें। <math>(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3</math> का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। <b>As(V) की संसुष्टि</b></p>
---	--

स्कीम 6.6: वैस्लेषिक समूह III के धनायनों का विश्लेषण

<p>अवक्षेप में <math>Fe(OH)_3</math>, <math>Cr(OH)_3</math> और <math>Al(OH)_3</math> हो सकते हैं। उसे अमोनिया विलयन (6M) की अल्प मात्रा से धोलें। अवक्षेप का NaOH विलयन के <math>3\text{ cm}^3</math> और <math>3\% H_2O_2</math> के <math>1\text{ cm}^3</math> के साथ उपचार करें। भली-भांति विलोडित करें और अभिक्रिया को तब तक होने दें जब तक <math>O_2</math> का उत्सर्जन बंद न हो जाए। जल-अवगाह में दो मिनिट तक उबालें। अवशेष को थोड़े आसुत जल के साथ निष्कर्षित कर छान लें।</p> <p><b>निस्यंद:</b> निस्यंद में <math>[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-</math> (रंगहीन) और <math>CrO_4^{2-}</math> (पीला) हो सकते हैं। यदि विलयन का रंग पीला हो तो <math>Cr(II)</math> उपस्थित हो सकता है। विलयन को चार भागों में विभाजित कर <math>Al(III)</math> और <math>Cr(III)</math> के लिए परीक्षण करें।</p> <p><b>Al(III) का परीक्षण</b> i) <math>NH_4Cl</math> मिलाकर उबालें। <math>Al(OH)_3</math> का जिसेटिनी सफेद अवक्षेप पुनः प्राप्त होता है। ii) तनु HCl से अस्तीकरण कर लें। ऐलुमिनों अभिकर्मक (अथवा नीला लिटमस विलयन) मिलाएं। परबन्ती के पार्व से तनु <math>NH_4OH</math> (6M) मिलाएं। <math>Al(OH)_3</math> पर रंजक के अधिशोषण से लाल / पीला लकी लेक बन जाता है। <b>Al(III) की संसुष्टि</b></p>	<p>अवक्षेप में <math>Fe(OH)_3</math> (भूरा) हो सकता है। <math>0.5-1.0\text{ cm}^3</math> तनु <math>HNO_3</math> में धोलें। जल-अवगाह में गरम कर विलयन को दो भागों में विभाजित करें। i) पहले भाग में KSCN विलयन की 2-3 बूंदें मिलाएं - रुधिर लाल रंग उत्पन्न होता है। ii) दूसरे भाग में <math>K_4[Fe(CN)_6]</math> विलयन की 1-2 बूंदें मिलाएं - अधियान बूंद अवक्षेप प्राप्त होता है। <b>Fe(III) की संसुष्टि</b></p> <p><b>Cr(III) का परीक्षण</b> i) ऐसीटिक अम्ल से अस्तीकरण करने के बाद <math>BaCl_2/Pb(CH_3COO)_2</math> विलयन मिलाएं। <math>BaCrO_4/PbCrO_4</math> का पीला अवक्षेप बनता है। ii) HCl से अस्तीकरण करने के बाद ऐमिल ऐल्कोहॉल (अथवा ईथर) और <math>3\% H_2O_2</math> के <math>1-2\text{ cm}^3</math> मिलाकर मिलाएं। गैर-जलीय परत का नीला रंग हो जाता है। <b>Cr(III) की संसुष्टि</b></p>
--	--

स्कीम 6.7: वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का विश्लेषण

<p>अवक्षेप में <math>\text{CoS}</math>, <math>\text{NiS}</math>, <math>\text{ZnS}</math>, <math>\text{MnS}</math> हो सकते हैं। अवक्षेप को 1% <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> युक्त <math>\text{H}_2\text{S}</math> पानी से धो लें। अवक्षेप का तनु <math>\text{HCl}</math> के साथ उपचार करने के बाद एक मिनट तक विलोडित करें और छान लें।</p>	
<p><b>अवक्षेप :</b> अवक्षेप में <math>\text{NiS}</math> और <math>\text{CoS}</math> हो सकते हैं। अवक्षेप को ऐंका-रेजिया में धोलने के बाद गरम करके लगभग सुखा लें। <math>2 \text{ cm}^3</math> पानी के साथ निष्कषित करें और तनु <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> विलयन (6M) मिलाकर क्षारकीय बना लें। विलयन को चार हिस्सों में विभाजित करें।</p>	<p><b>निस्यंद :</b> निस्यंद में <math>\text{MnCl}_2</math> और <math>\text{ZnCl}_2</math> हो सकते हैं। उबालकर <math>\text{H}_2\text{S}</math> को निष्कषित कर दें। <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> (3%) के <math>1 \text{ cm}^3</math> और <math>1 \text{ cm}^3</math> <math>\text{NaOH}</math> विलयन मिलाकर 2 मिनट तक जल-अवगाह में गरम करें। आसुत-जल से तनु करने के बाद छान लें।</p>
<p><b>कोबाल्ट(II) का परीक्षण</b> i) ऐसीटिक अम्ल और <math>\text{KNO}_2</math> (ठोस) मिलाएं। 1-2 मिनट तक प्रतीक्षा करें। सुतंहरा पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। ii) सांद्र <math>\text{HCl}</math> मिलाकर ठीक अम्लीय बना लें ( यदि <math>\text{HCl}</math> की बहुत अधिक मात्रा मिलाई जाए तो <math>[\text{CoCl}_4]^{2-}</math> बनने से विलयन का रंग नीला हो सकता है)। <math>0.5 \text{ g NaF}</math> (ठोस) मिलाकर विलोडित करें। <math>\text{NH}_4\text{SCN}</math> (ठोस) और ऐमिल ऐंकोडॉल मिलाकर दिखाएं। ऐमिल ऐंकोडॉल की परत का रंग नीला-हरा हो जाता है। iii) 1-नाइट्रोसो-2-नेफ्रॉल अभिकर्मक का विलयन मिलाएं। नारंगी-लाल अवक्षेप प्राप्त होता है जो <math>\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3</math> में निष्कर्षणीय है और <math>\text{HCl}</math> (12M) मिलाने से कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। <b>Co(II) की संशुद्धि</b></p>	<p><b>निकैल(II) का परीक्षण</b> iv) डाइमेथिल ग्लाइऑक्सिम का 1% ऐंकोडॉली विलयन मिलाएं। सिंदूरी-लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। <b>Ni(II) की संशुद्धि</b></p>
<p><b>अवक्षेप :</b> <math>\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}</math> (भूर)। अवक्षेप को तनु नाइट्रिक अम्ल में घोलकर <math>1 \text{ cm}^3</math> <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> (3%) मिलाएं। 2-3 मिनट तक जल-अवगाह में गरम करें। ठंडा करने के बाद <math>\text{NaBiO}_3</math> (ठोस) अथवा <math>\text{PbO}_2</math> (ठोस) मिलाएं और विलोडित करें। ठोस को बैठने दें। जलीय परत का रंग बैंगनी / गुलाबी हो जाता है। <b>Mn(II) की संशुद्धि</b></p>	<p><b>निस्यंद :</b> <math>[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}</math> (संक्षीन)। इसे दो भागों में विभाजित करें। i) विलयन में <math>\text{H}_2\text{S}</math> प्रविष्ट करें - मटियाला सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है। ii) ऐसीटिक अम्ल से अम्लीकरण करने के बाद <math>\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]</math> मिलाएं। धूसर-सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है जो <math>\text{NaOH}</math> विलयन में विलेय है। <b>Zn(II) की संशुद्धि</b></p>

**स्लीम 6.8 : वैस्सेरिक समूह V के धनायनों का विश्लेषण**

<p>अवक्षेप में <math>BaCO_3</math>, <math>SrCO_3</math>, <math>CaCO_3</math> हो सकते हैं। उसे तनु ऐसीटिक अम्ल की न्यूनतम मात्रा (<math>1\text{ cm}^3</math>) में घोलें। <math>K_2CrO_4</math> विलयन और <math>0.5</math> से <math>1\text{ cm}^3</math> अमोनियम ऐसीटेट विलयन मिलाएं (<math>K_2CrO_4</math> की अधिकता से <math>SrCrO_4</math> अवक्षेपित हो जाएगा)। विलोडित कर छान लें।</p>	<p><b>निसंंद :</b>  <math>Sr^{2+}</math> (जलीय), <math>Ca^{2+}</math> (जलीय), <math>CrO_4^{2-}</math> (जलीय)। विलयन को सान्द्रित कर <math>1\text{ cm}^3</math> बना लें और उसमें <math>(NH_4)_2SO_4</math> का संतुप्त विलयन मिलाएं। विलोडित करते हुए उबलते जल-अवगाह में गरम करें।</p>	<p><b>अवक्षेप :</b>  <math>SrSO_4</math> (सफेद)। अवक्षेप को <math>(NH_4)_2SO_4</math> युक्त पानी से धोलें और सान्द्र HCl के <math>0.5\text{ cm}^3</math> में घोल लें।                  i) ज्वाला-परीक्षण करें। सिंदूरी-साल रंग उत्पन्न होता है।                  ii) पानी से तनु कर <math>NH_4OH</math> मिलाएं। <math>NH_3</math> को निष्काशित करने के लिए उबाल लें। उदासीन विलयन की एक बूंद निसंंदन पत्र की पट्टी पर डालें। सोडियम रोडिओनेट अभिकर्मक मिलाएं। बूंद वाले स्थल का रंग लाल-भूरा हो जाता है जो तनु HCl मिलाने पर लुप्त हो जाता है।  <b>Sr(II) की संशुद्धि</b></p>
<p><b>निसंंद :</b>  <math>Ca^{2+}</math> (जलीय)। <math>NH_4OH</math> मिलाकर क्षारकीय बना लें और <math>(NH_4)_2C_2O_4</math> विलयन मिलाएं। एक मिनट तक तीव्र गति से विलोडित करें। <math>CaC_2O_4</math> का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है।                  अवक्षेप को HCl (<math>12\text{ M}</math>) के <math>0.5\text{ cm}^3</math> में घोलें और ज्वाला-परीक्षण करें - ज्वाला का ईंट के समान लाल-रंग हो जाता है।  <b>Ca(II) की संशुद्धि</b></p>	<p><b>अवक्षेप :</b>  <math>SrSO_4</math> (सफेद)। अवक्षेप को <math>(NH_4)_2SO_4</math> युक्त पानी से धोलें और सान्द्र HCl के <math>0.5\text{ cm}^3</math> में घोल लें।                  i) ज्वाला-परीक्षण करें। सिंदूरी-साल रंग उत्पन्न होता है।                  ii) पानी से तनु कर <math>NH_4OH</math> मिलाएं। <math>NH_3</math> को निष्काशित करने के लिए उबाल लें। उदासीन विलयन की एक बूंद निसंंदन पत्र की पट्टी पर डालें। सोडियम रोडिओनेट अभिकर्मक मिलाएं। बूंद वाले स्थल का रंग लाल-भूरा हो जाता है जो तनु HCl मिलाने पर लुप्त हो जाता है।  <b>Sr(II) की संशुद्धि</b></p>	<p><b>अवक्षेप :</b>  <math>BaCrO_4</math> (पीला)। सान्द्र HCl के में लोतें।                  i) ज्वाला-परीक्षण करें - हरी अथवा पीली-हरी ज्वाला उत्पन्न होती है।                  ii) पानी से तनु कर विलयन की एक बूंद इक्टमन निसंंद पत्र नं. 1 पर डालें और सोडियम रोडिओनेट अभिकर्मक मिलाएं। बूंद वाले स्थल का रंग लाल-भूरा हो जाता है।  <b>Ba(II) की संशुद्धि</b></p>



NOTES

101

**NOTES**

