

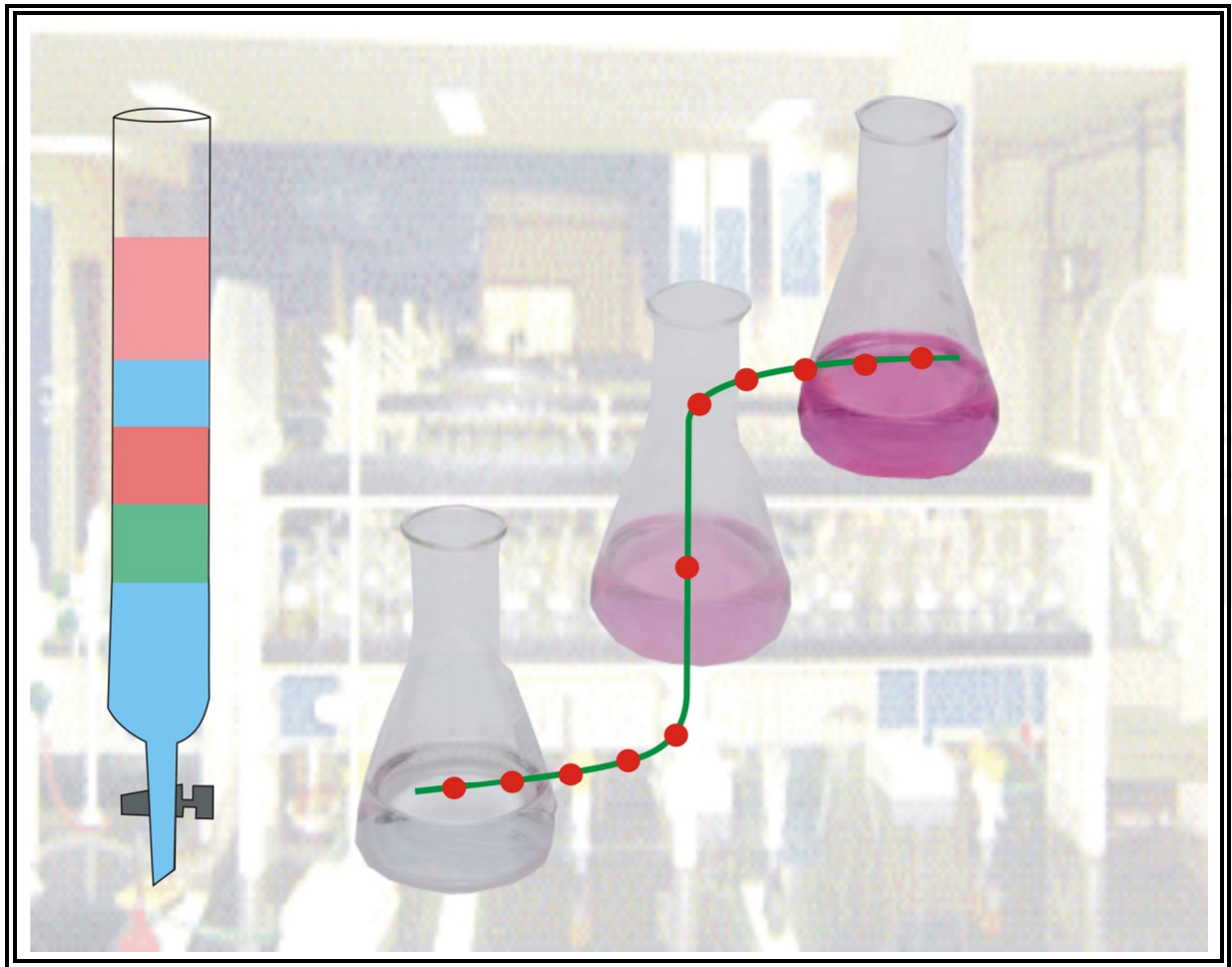


इग्नू
जन-जन का
विश्वविद्यालय

इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय
विज्ञान विद्यापीठ

BCHCL-132

**रसायन प्रयोगशाला-I:
परमाणु संरचना, आबंधन,
सामान्य कार्बनिक रसायन
और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन**



रसायन प्रयोगशाला-I: परमाणु संरचना, आबंधन, सामान्य कार्बनिक रसायन और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन

इकाई 1

अनुमापनी : एक परिचय 7

प्रयोग 1

मिश्रण में उपस्थित सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन
कार्बोनेट का विश्लेषण 31

प्रयोग 2

अपचयोपचय अनुमापन द्वारा ऑक्सैलिक अम्ल का आकलन 45

प्रयोग 3

मोर लवण में क्रिस्टल जल का आकलन 59

प्रयोग 4

आंतरिक सूचक का उपयोग करके क्रोमेटोमिति द्वारा आयरन(II)
आयनों का आकलन 66

प्रयोग 5

आयोडोमिति द्वारा कॉपर(II) आयनों का आकलन 74

प्रयोग 6

कार्बनिक यौगिकों में अतिरिक्त तत्व (N,S,X) की पहचान 86

प्रयोग 7

ऐमीनो अम्लों के मिश्रण में उपस्थित घटकों का कागज वर्णलेखिकी
द्वारा पृथक्करण और अभिनिर्धारण 99

प्रयोग 8

दिए गए मिश्रण में शर्कराओं का कागज वर्णलेखिकी द्वारा पृथक्करण
और अभिनिर्धारण 114

कार्यक्रम अभिकल्प समिति

प्रो. एच. बी. सिंह (सेवा निवृत्त)
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

प्रो. ए. के. बख्शी,
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

प्रो. आमिर आजम,
रसायन विभाग
जामिया मिलिया इस्लामिया,
नई दिल्ली

प्रो. तबरेज आलम
रसायन विभाग,
जामिया मिलिया इस्लामिया, नई दिल्ली

प्रो. जे. एम. खुराना
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

विज्ञान विद्यापीठ: इग्नू

प्रो. विजयश्री,

प्रो. सुनीता मल्होत्रा

प्रो. जावेद ए. फारूकी

डॉ. ललिता एस. कुमार

खंड निर्माण दल

प्रो. भारत इन्द्र फौजदार
विज्ञान विद्यापीठ, इग्नू

प्रो. ललिता एस. कुमार
विज्ञान विद्यापीठ, इग्नू

प्रो. बी. एस. सारस्वत (सेवा निवृत्त) (संपादक)
विज्ञान विद्यापीठ, इग्नू

पाठ्यक्रम समन्वयकर्ता : प्रो. भारत इन्द्र फौजदार और प्रो. ललिता एस कुमार

अनुवाद

प्रो. भारत इन्द्र फौजदार

प्रो. ललिता एस. कुमार

सामग्री निर्माण

श्री राजीव गिरधर
सहायक कुल सचिव (प्रकाशन)
सा.नि.वि.प्र. (इग्नू)

श्री हेमन्त कुमार परीदा
अनुभाग अधिकारी (प्रकाशन)
सा.नि.वि.प्र. (इग्नू)

आभार: टंकण कार्य हेतु श्री दीपक कुमार और सरबजीत सिंह। सरबजीत सिंह सी.आर्.सी. के लिए। रसायन प्रयोगशाला-I (CHE 3L) और III (CHE 8L) पाठ्यक्रमों कुछ सामग्री का उपयोग के लिए।

अगस्त, 2019

© इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय, 2019

ISBN: 978-93-88980-99-9

सर्वाधिकार सुरक्षित। इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय की लिखित अनुमति के बिना इस पुस्तक के किसी भी अंश को मिनियोग्राफ अथवा किसी अन्य साधन द्वारा पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय के पाठ्यक्रमों के विषय में अधिक जानकारी विश्वविद्यालय के मैदान गढ़ी, नई दिल्ली स्थित कार्यालय और इग्नू वेब साइट www.ignou.ac.in से प्राप्त की जा सकती है।

इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय की ओर से रजिस्ट्रार सा.नि.वि.प्र. इग्नू नई दिल्ली-111068 द्वारा मुद्रित एवं प्रकाशित

मुद्रक: चन्द्रप्रभु ऑफसेट प्रिंटिंग वर्क्सस प्राइवेट लिमिटेड-सी-40, सेक्टर-8, नोएडा (उ.प्र.)-201301

रसायन प्रयोगशाला-I: परमाणु संरचना, आबंधन, सामान्य कार्बनिक रसायन और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन

रसायन विज्ञान के पहले पाठ्यक्रम में आपका स्वागत 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।

इस पाठ्यक्रम में हम अनुमापनी विश्लेषण की मूल संकल्पनाओं के वर्णन से आरंभ करेंगे। इकाई 1 में हम आपका परिचय मूल कार्य—कुशलताओं से करवाएंगे, जैसे पदार्थ का तोलना, आयतन की मात्रा का पता लगाना तथा अनुमापनी विश्लेषण के लिए विलयन बनाना है। इनको आपने शायद अपनी पूर्व कक्षाओं में भी सीखा होगा। यह इकाई इन्हीं का एक महत्वपूर्ण पुनरावालोचन 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।

इस इकाई के बाद विस्तृत विधियों सहित प्रयोग दिए गए हैं। पहला प्रयोग उदासीनकरण प्रकार के अनुमापन पर आधारित है। प्रयोग 2, 3 तथा 4 अपचयोपचय अनुमापनों पर आधारित हैं तथा प्रयोग 5 आयोडोमिति पर आधारित है। गुणात्मक प्रकार के विश्लेषण के अंतर्गत प्रयोग 6 में आप कार्बनिक यौगिकों में अन्यत्र तत्वों का परीक्षण करेंगे। प्रयोग 7 तथा प्रयोग 8 एक पृथक्करण तकनीक से संबंधित हैं जिसे कागज वर्णलेखिकी कहते हैं जिसमें आप दिए गए ऐमीनो अम्लों तथा शर्कराओं के मिश्रण में घटकों का पृथक्करण तथा उनकी पहचान करेंगे।

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,
- अम्ल-क्षारक, अपचयोपचय तथा आयोडोमितीय अनुमापनों के नियमों की व्याख्या कर सकेंगे,

- पाठ्यक्रम में दिए गए प्रयोगों को करने के बाद प्रेक्षणों का उपयोग करके परिणाम का परिकलन कर सकेंगे,
- कार्बनिक यौगिकों का भौतिक परीक्षण कर सकेंगे,
- कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित तत्वों (N, S, X) का निर्धारण कर सकेंगे, तथा
- कागज वर्णलेखिकी द्वारा यौगिकों के मिश्रणों का पृथक्करण तथा पहचान कर सकेंगे।

अध्ययन दर्शिका

इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम के अंतर्गत आप आठ प्रयोग करेंगे, जिसमें गुणात्मक तथा मात्रात्मक दोनों प्रकार की विश्लेषणात्मक तकनीकें सम्मिलित हैं।

हर प्रयोग का उल्लेख उसमें लागू होने वाले सैद्धांतिक नियम के वर्णन 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 अथवा नहीं।

भाग/उपभाग "आवश्यकताएं" आपको प्रयोग के लिए आवश्यक उपकरणों एवं रसायनिक द्रव्यों के बारे में बताता है। कुछ विलयन आपको स्वयं बनाने पड़ेंगे, उनको बनाने की कार्य-विधियाँ विस्तारपूर्वक दी गई हैं। इसके अलावा, आपको कुछ विलयन दिए जाएँगे, जिन्हें आप प्रयोगशालाकर्मी से प्राप्त कर सकते हैं।

अगले तीन भाग/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। आखिरी भाग/उपभाग, "परिणाम", में आप परिकलित परिणाम की चर्चा करेंगे और उनकी तुलना सही मान से करेंगे, जिसे आप परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं। परिणाम के साथ हर प्रयोग में आपको प्रतिशत त्रुटि (% error) बतानी होगी जिसका निम्नलिखित सूत्र द्वारा परिकलन किया जा सकता है :

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

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 अनुमापन प्रयोग में मोलरता के कम प्रायोगिक मान के निम्नलिखित संभावित कारण हो सकते हैं : (क) प्राथमिक मानक (standard solution) के तोलने में त्रुटि, (ख) मानक विलयन के बनाने में त्रुटि, (ग) ब्यूरेट पाठ्यांक (burette readings) 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 पूर्वावधान (precautions) भी दिए गए हैं। इन्हें ध्यान से पढ़िए और इनका पालन कीजिए। ध्यान रहे, रसायनिक 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 बाईं 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 !



आवश्यक सूचना

- प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में विद्यार्थी की उपस्थिति अनिवार्य है। प्रयोगशाला कार्य आम तौर पर आपके चुने हुए अध्ययन केन्द्र पर आयोजित किया जाता है।
- दो क्रेडिट के पाठ्यक्रमों को 6/7 दिनों (60 घण्टों) की अवधि में पूरा करना होगा:
 - गाइडेड प्रयोगशाला कार्य के लिए 5/6 दिन
 - अनगाइडेड प्रयोगशाला कार्य के लिए 1 दिन
- प्रयोगशाला पाठ्यक्रम को सफलतापूर्वक करने के लिए आपको दोनों प्रकार के प्रयोगशाला कार्यों यानि कि गाइडेड और अनगाइडेड घटकों में कम से कम **35 %** अंक प्राप्त करने होंगे।

अनुमापनी: एक परिचय |

इकाई की रूपरेखा

- | | |
|--|--|
| 1.1 प्रस्तावना
उद्देश्य | 1.3 सांद्रता की अभिव्यक्ति |
| 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
एक पलड़े की इलेक्ट्रॉनिक वैश्लेषिक तुला | 1.4 मानक विलयन
1.5 अनुमापन
सूचकों के प्रकार
अनुमापनों के प्रकार
1.6 तुल्यता बिन्दु का यंत्रीय निर्धारण
1.7 प्रयोगशाला में सुरक्षा उपाय
1.8 बोध प्रश्नों के उत्तर |

1.1 प्रस्तावना

प्रथम सत्र के सर्वप्रथम प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में, वर्णलेखिकी पर आधारित प्रयोगों तथा कार्बनिक यौगिकों के तात्विक विश्लेषण के अतिरिक्त अनुमापनी विश्लेषण पर आधारित पाँच प्रयोग सम्मिलित हैं। इस आधारभूत इकाई में आपको अनुमापनी प्रयोगों में प्रयुक्त उपकरणों तथा कुछ ऐसी आधारभूत संकल्पनाओं से परिचित कराया जाएगा जिन पर ये प्रयोग आधारित हैं।

अपनी पूर्व कक्षाओं में आपने पढ़ा होगा कि अनुमापनी में हम किसी पदार्थ का आकलन उसके विलयन के साथ किसी उपयुक्त पदार्थ के मानक विलयन के अनुमापन द्वारा करते हैं। इस पूरी प्रक्रिया में ऐसे विशिष्ट उपकरणों का उपयोग होता है जिससे आपका पूर्ण रूप से परिचित होना आवश्यक 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। रासायनों को तोलना इन प्रयोगों का एक अभिन्न हिस्सा है इसलिए वैश्लेषिक तुला के सही उपयोग की विस्तृत व्याख्या की गई है। अंत में हम आपको सामान्य प्रयोगशाला 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 उड़ेलना, ठोस पदार्थों का स्थानांतरण करना, ज्ञात सांद्रता के विलयन बनाना;
- ❖ विभिन्न प्रकार के अनुमापनों की सूची बना सकेंगे और उनकी व्याख्या कर सकेंगे; तथा
- ❖ रसायन प्रयोगशाला में लागू सुरक्षा उपायों की व्याख्या कर सकेंगे।

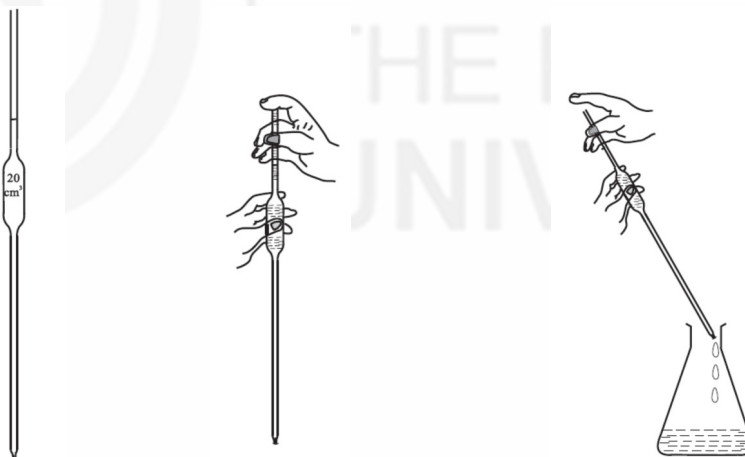
1.2 सामान्यतः उपयोग में आने वाले उपकरण

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

पिपेट, जो 1 सेमी³ से कम आयतन भी माप सकती है, विशेष उपसाधनों (accessories) के साथ उपलब्ध होती है।



पूर्वाधान!

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

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

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 चिन्हित 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 सेमी³ इत्यादि। आप अपने प्रयोगों के लिए ज्यादातर 10 तथा 20 सेमी³ की पिपेटों का इस्तेमाल करेंगे।

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 खँगालते हैं, जिसका आयतन मापना होता है। खँगालने 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))। उँगली के दाब को धीरे-धीरे तब तक कम करते हैं जब तक विलयन का अवतल मेनिस्कस (meniscus) 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 को 3-4 क्षणों तक पात्र की दीवार से छुआते हैं, चित्र 1.1 (ग)। आखिरी बूँद 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।

पात्र में द्रव की वक्रित 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)।

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 बूँद को फूँक मारकर क्यों नहीं निकालना चाहिए?

1.2.2 ब्यूरेट कैसे इस्तेमाल करें

ब्यूरेट किसी द्रव के निश्चित परंतु 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 सेमी³ क्षमता की होती है तथा 0.1 सेमी³ 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 खँगालते हैं, जिसका माप करना होता है।

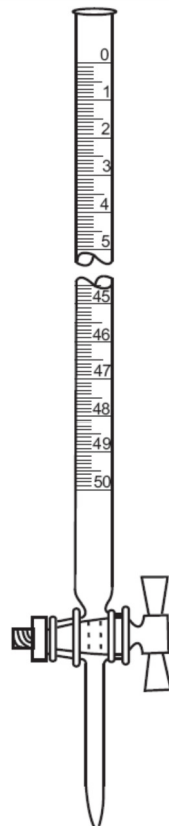
खँगालने के लिए इसे विलयन से लगभग आधा भर लेते हैं तथा बार-बार घुमाकर और टेढ़ा करके इसे अंदर की तरफ से पूरी तरह गीला कर लेते हैं। इस विलयन को फेंक दिया जाता है। ब्यूरेट को फिर एक स्टैंड पर सीधा खड़ा कर देते हैं तथा इसमें कीप की सहायता से ध्यानपूर्वक विलयन भर देते हैं। कीप को हटाकर रोधनी की मदद से कुछ विलयन निकालकर मेनिस्कस को एक निश्चित चिन्ह पर समायोजित (adjust) कर



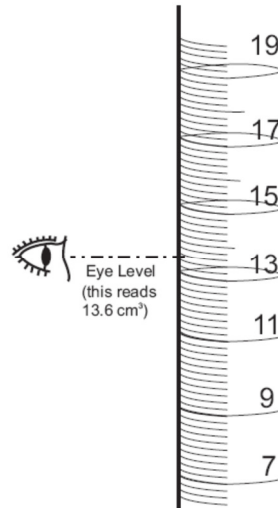
चित्र 1.2 : अंशांकित पिपेट

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 ऊंचा पड़ता है तब मेनिस्कस को शून्य के अंश चिन्ह पर रखना जरूरी नहीं है, आप उसे 10 सेमी³ या किसी और सुविधाजनक स्तर पर भी रख सकते हैं।

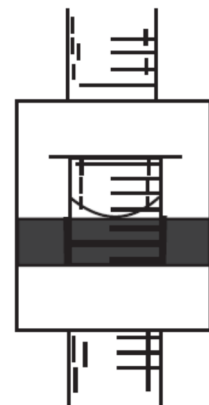
ब्यूरेट पाठ्यांक पढ़ने में त्रुटि, अनुमापनी विश्लेषण में सामान्यतः होने वाली त्रुटियों में से एक है। मेनिस्कस को अधिक स्पष्ट करने तथा यह पक्का करने के लिए कि यह सदैव एक सा दिखे, ब्यूरेट के पीछे एक स्क्रीन लगाना सुविधाजनक होता है, जैसा कि चित्र 1.5 में दिखाया गया है। यह गत्ते के छोटे-से टुकड़े से बनाया 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।



चित्र 1.3: ब्यूरेट



चित्र 1.4: ब्यूरेट पाठ्यांक पढ़ने के लिए आँख का स्तर

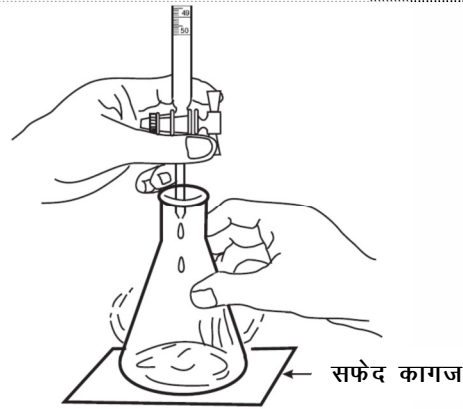


चित्र 1.5: ब्यूरेट का पाठ्यांक पढ़ना: लंबन पत्र का काला भाग मेनिस्कस को ठीक तरह से देखने योग्य बनाने के लिए ठीक स्थान पर रखा गया है।

पूर्वावधान!

किसी भी मानक उपकरण को ~ 298 के से अधिक तापमान पर गर्म नहीं करना चाहिए।

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 दर्शायी गई है।

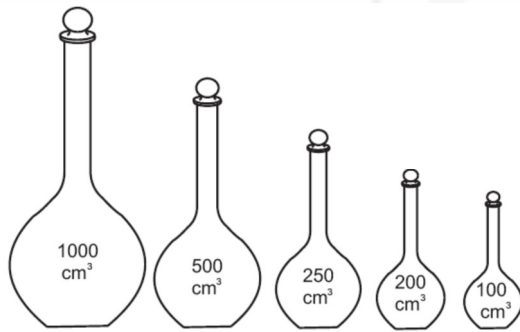


चित्र 1.6 : ब्यूरेट से द्रव का निकालना

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।



चित्र 1.7 : आयतनी फ्लास्क

आप 100 सेमी³ और 250 सेमी³ क्षमता वाली फ्लास्कों का इस्तेमाल करेंगे। फ्लास्क को इस्तेमाल करने से पहले अच्छी तरह साफ 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 जात 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 जाते 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।

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।

यद्यपि दो पलड़ा तुला रसायन प्रयोगशालाओं में सामान्यतः दो प्रकार की वैश्लेषिक तुलाएँ उपयोग में लाई जाती हैं। ये निम्नलिखित हैं:

- (i) दो पलड़ा वैश्लेषिक तुला
- (ii) एक पलड़ा इलेक्ट्रॉनिक वैश्लेषिक तुला

स्केल का वह बिन्दु जिस पर सूचक ठहरा होता है शून्य बिन्दु कहलाता 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।

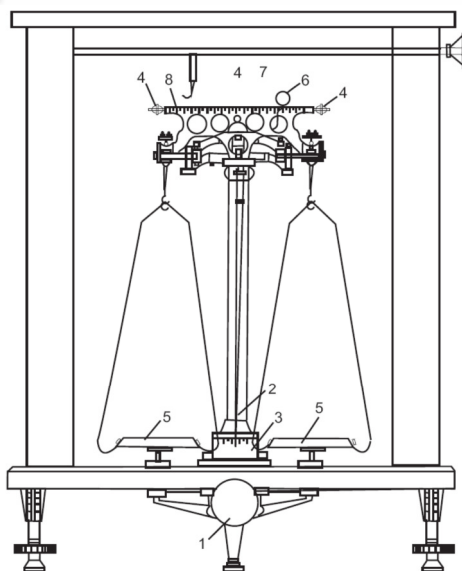
जब प्रग्राही घुंड़ी को पूरी तरह बाँयीं ओर घुमाया जाता है तो सूचक (2) स्केल (3) के केन्द्र के आस-पास दोलन करने लगता है। पहले दो दोलन छोड़कर तीसरे दोलन से शुरू कर, लगभग 4 या 5 दोलन अंतिम स्थिति को लिख लिया जाता है। दायीं ओर के दोलन धनात्मक तथा बायीं ओर के दोलन ऋणात्मक होते हैं। बायीं तथा दायीं ओर के पाठ्याँकों 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।

संख्या	बायीं ओर का पाठ्यांक	दायीं ओर का पाठ्यांक
1	-5.4	+ 5.0
2	-4.0	+ 4.0
3	-3.0	+ 3.0
4	-2.0	+ 0.0
योग	-14.0	+ 12.0

$$\text{औसत} = \frac{-14.0}{4} = -3.5 \qquad \text{औसत} = \frac{12.0}{3} = 4.0$$

$$\text{माध्यमान} = \frac{-3.5 + 4}{2} = -0.25$$

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



चित्र 1.8 : वैश्लेषिक तुला

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।

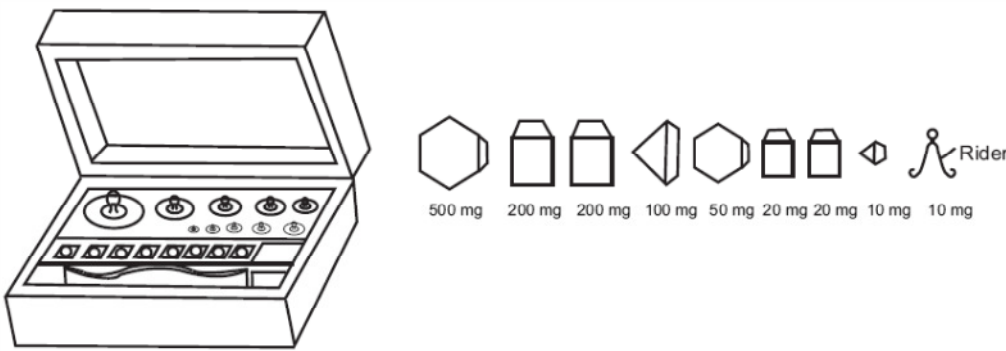
तुला के शून्यबिन्दु को निश्चित करने के बाद (यदि आवश्यक हो तो) हम वास्तविक तोल शुरू करते हैं। इसके लिए एक काँच या प्लास्टिक की तोल बोतल (weighing bottle) का इस्तेमाल किया जाता है, चित्र 1.9। सबसे पहले बोतल का लगभग द्रव्यमान ज्ञात करने के लिए इसको एक साधारण तुला में तोला जाता है। फिर वैश्लेषिक तुला के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



चित्र 1.9 : तोल बोतल

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

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



चित्र 1.10 : बाट-पेटी और बाट

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। ऐसे 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 बिंदु (rest point) प्राप्त किया जाता है अर्थात् दोनों पलड़े संतुलित हो जाते हैं।

दंड स्केल में दोनों तरफ 0 से 10 तक के चिह्न होते हैं। इसको इस तरह अंशशोधित किया गया है कि आरोही को इसमें रखने पर हर मुख्य भाग संख्यात्मक 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 :

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

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

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 2×20 मिग्रा के हैं। माना कि आरोही की स्थिति मुख्य भाग 2 के बाद 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।

1.2.5 एक पलड़ा इलेक्ट्रॉनिक वैश्लेषिक तुला

इलेक्ट्रॉनिक तुला में, जिसे अंकीय तुला भी कहते हैं, तोली जाने वाली वस्तु का द्रव्यमान अंकों में निदर्शित होगा। इलेक्ट्रॉनिक तुलाओं (चित्र 1.11) में बिना किसी परेशानी के पदार्थों को रखा अथवा निकाला जा सकता है।



चित्र 1.11 एक पलड़े की इलेक्ट्रॉनिक वैश्लेषिक तुला

इलेक्ट्रॉनिक तुला का उपयोग

तुलाओं के साथ कठोर व्यवहार नहीं करना चाहिए। सदैव समंजन धीरे-धीरे और सावधानीपूर्वक करने चाहिए। अधिकांश अवसरों यह सुनिश्चित करना होगा कि तोलने से पहले तुला पर शून्य पर समंजित हो। किन्तु आप आधेय तोलने की सुविधा से संपन्न तुला का उपयोग कर रहे हों तो तुला को शून्य पर लाना आवश्यक नहीं है।

आधेय तोलने में पात्र का द्रव्यमान निरस्त हो जाता है और पात्र के द्रव्यमान का हिसाब रखे बिना पदार्थ का आवश्यक द्रव्यमान तोल लेते हैं। यदि पात्र के पूर्ण द्रव्यमान का आधेय तोलन न भी कर सकें तो आधेय तोलन का उपयोग पैमाने द्वारा निदर्शित द्रव्यमान को पूर्ण संख्या में समंजित करने के लिए किया जा सकता है। उदाहरण के लिए आप जिस तुला का उपयोग कर रहे हैं माना वह केवल 10 ग्राम का आधेय तोलन कर सकती है किन्तु पात्र का भार 22.45 ग्राम है और आपको 8.70 ग्राम पदार्थ की आवश्यकता है, तो

- 1) पात्र को तोलने,
- 2) उसके द्रव्यमान को पदार्थ के आवश्यक द्रव्यमान में जोड़ने, और
- 3) पात्र में पदार्थ मिलाने (जब तक तुला परिकल्पित द्रव्यमान का पठन न करे)

के स्थान पर पात्र के प्रदर्शित द्रव्यमान के 20.00 ग्राम पठन के लिए समंजित करने और पात्र में पदार्थ मिलाने (ताकि तुला का पठन 28.70 ग्राम हो) के लिए आधेय तोलन का उपयोग किया जा सकता है। इससे गलत परिकल्पन के कारण तोल में होने वाली त्रुटियों से बच सकते हैं। तोलन का काम समाप्त करने के बाद आधेय को हटा दें और तुला को शून्य पठन के लिए समंजित करें। ऊपर उदाहरण में पात्र का उल्लेख किया गया है। यहां अन्य महत्वपूर्ण बात को उल्लेख भी आवश्यक है। आप जिस पदार्थ को तोल रहे हैं उसके लिए सदैव पात्र का उपयोग करें। पात्र के अलावा कोई भी वस्तु सीधे पलड़े में न तोले। निस्संदेह पात्र का टुकड़ा भी उपयुक्त नहीं है क्योंकि ठोस रासायनिक पदार्थ आसानी से तुला के पलड़े में गिर सकते हैं। जैसा कि बताया जा चुका है, कांच अथवा प्लास्टिक की छोटी तोल बोतलें उपलब्ध रहती हैं और बहुत उपयोगी होती हैं। यथार्थ तोलन के लिए (जैसे मानक विलयन बनाने के लिए) तोल बोतल का उपयोग आवश्यक है।

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?

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

1.3 सांद्रता की अभिव्यक्ति

विलयन में घुला पदार्थ **विलेय** कहलाता है। विलेय को घोलने वाला द्रव **विलायक** कहलाता है। विलेय तथा विलायक का समांगी मिश्रण (homogenous mixture) **विलयन** कहलाता है।

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

गुणात्मक रूप में, सांद्रता शब्द **विलेय (solute)** 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।

मोल, संक्षेप में mol, 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 (Avogadro's number, N_A)** कहलाता है,

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

आपेक्षिक आण्विक द्रव्यमान (relative molecular mass), संक्षेप में M_r लिखा जाता है। 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 :

$$(12.00 + 16 \times 2) = (12 + 32) = 44$$

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

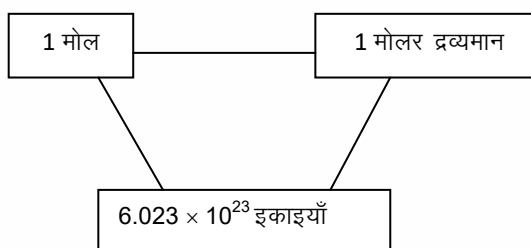
यद्यपि मोलर द्रव्यमान की एस आई (SI) इकाई किग्रा मोल⁻¹ है, अनुमापनी परिकलनों के लिए ग्रा मोल⁻¹ का उपयोग आसान होता है।

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⁻¹ 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⁻¹

पदार्थ की वह मात्रा जिसका द्रव्यमान मोलर द्रव्यमान के बराबर होता है, मोल 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 डेमी³ में विलेय के मोल की संख्या मोलरता (molarity) कहलाती है। इसको निम्न तरीके से अभिव्यक्त किया जाता है :

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

1 मिली = 1.000028 सेमी³

इस प्रकार, यदि आप 126 ग्रा ऑक्सैलिक अम्ल डाइहाइड्रेट (मोलर द्रव्यमान = 126 ग्रा मोल⁻¹) को जल में घोलकर आयतन को 1 डेमी³ बनाएं, तब विलयन की सांद्रता $1M$ होगी।

उस विलयन की मोलरता, M , जिसमें m ग्रा विलायक V सेमी³ विलयन में हो, नीचे दिए गए तरीके से परिकलित की जा सकती है :

माना कि विलेय का मोलर द्रव्यमान M_m ग्रा मोल⁻¹ है, विलेय के मोल की संख्या

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

$$\text{विलेय का आयतन} = V \text{ सेमी}^3$$

$$\text{चूँकि } 1000 \text{ सेमी}^3 = 1 \text{ डेमी}^3$$

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

इसलिए, परिभाषा के अनुसार

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

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

$$M = \frac{1000 m}{M_m V} \text{ मोल डेमी}^{-3} \quad \dots(1.1)$$

पिपेटों और ब्यूरेटों का अंशशोधन सेमी³ मात्रक में किया जाता है (यह वास्तव में मिली में होता है, जो लगभग सेमी³ के बराबर होता है) इस प्रकार, विलयन के आयतन को ऊपर दिए गए व्यंजक में सेमी³ 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 आण्विक द्रव्यमान के स्थान पर तुल्यांकी द्रव्यमान (equivalent mass) का उपयोग किया जाता है। विलयन के प्रति डेमी³

विलेय के ग्राम तुल्यमान (gram equivalents) की संख्या नार्मलता कहलाती है। दूसरे शब्दों में :

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

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 (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 **पीपीएम** 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 उसे समझाएँ :

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

- क) यदि हम 10 ग्रा NaCl लें और इसका जल में घोलकर 100 सेमी³ आयतन का विलयन बनाएँ तब हमको 10 प्रतिशत द्रव्यमान/आयतन का विलयन प्राप्त होगा अर्थात् जल में NaCl का 10 प्रतिशत m/V विलयन।
- ख) यदि 100 सेमी³ विलयन बनाने की जगह हम इतना जल डालें कि 10 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 सेमी³ मेथेनॉल (विलेय) को जल (विलायक) में मिलाकर 100 सेमी³ 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 :

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

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 डेमी³ 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

$$m_1 = \text{विलेय का द्रव्यमान}$$

$$m_2 = \text{विलायक का द्रव्यमान}$$

$$M_m = \text{विलेय का मोलर द्रव्यमान}$$

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 :

$$\text{पी पी एम} = \frac{\text{विलेय का द्रव्यमान}}{\text{विलेय का द्रव्यमान} + \text{विलायक का द्रव्यमान}} \times 10,000,000$$

विलेय के 1 मिग्रा द्रव्यमान को 1 डेमी³ 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 सेमी³ जल में घोलकर बनाया गया हो। (NaOH का $M_m = 40$ ग्रा मोल⁻¹)

बोध प्रश्न 4

0.1 मोल डेमी⁻³ मोलरता वाले 1 डेमी³ विलयन बनाने के लिए कितने ग्राम AgNO₃ की आवश्यकता होगी? (AgNO₃ का $M_m = 169.87$ ग्रा मोल⁻¹)

1.4 मानक विलयन

सांद्रता की अभिव्यक्ति के अध्ययन के बाद आपके 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 इस्तेमाल 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:

आर्द्रताग्राही पदार्थ वह होते हैं, जिनकी नमी शोषित करने की प्रकृति होती है।

- 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।

अम्ल क्षारक, अपचयोपचय तथा संकुलमितीय अनुमापनों के लिए कुछ उपलब्ध प्राथमिक मानक सारणी 1.1 में दिए गए हैं।

सारणी 1.1 : अम्ल क्षारक अपचयोपचय तथा संकुलमितीय अनुमापनों में प्रयुक्त प्राथमिक मानकों की सूची

प्राथमिक मानक का नाम	सूत्र	मोलर द्रव्यमान	अनुमापन का प्रकार
पोटैशियम हाइड्रोजन थैलेट	(KHP) C ₈ H ₅ O ₄ K	204.23	अम्ल-क्षारक
निर्जल सोडियम कार्बोनेट,	Na ₂ CO ₃	106	अम्ल-क्षारक
पोटैशियम डाइक्रोमेट,	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.19	अपचयोपचय
आर्सेनिक(III) ऑक्साइड,	As ₂ O ₃	197.85	अपचयोपचय
पोटैशियम आयोडेट,	KIO ₃	214.00	अपचयोपचय
सोडियम ऑक्सेलेट,	Na ₂ C ₂ O ₄	134.00	अपचयोपचय
EDTAका सोडियम लवण	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	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, **द्वितीयक 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 सेमी³ और M मोल डेमी⁻³ 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:

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

विलेय को पहले समझाए गए तरीके से एक वैश्लेषिक तुला में तोल 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 चिह्न 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 बेन्ज़ोइक अम्ल किन-किन आधारों पर प्राथमिक मानक के रूप में उपयोगी नहीं हैं?

1.5 अनुमापन

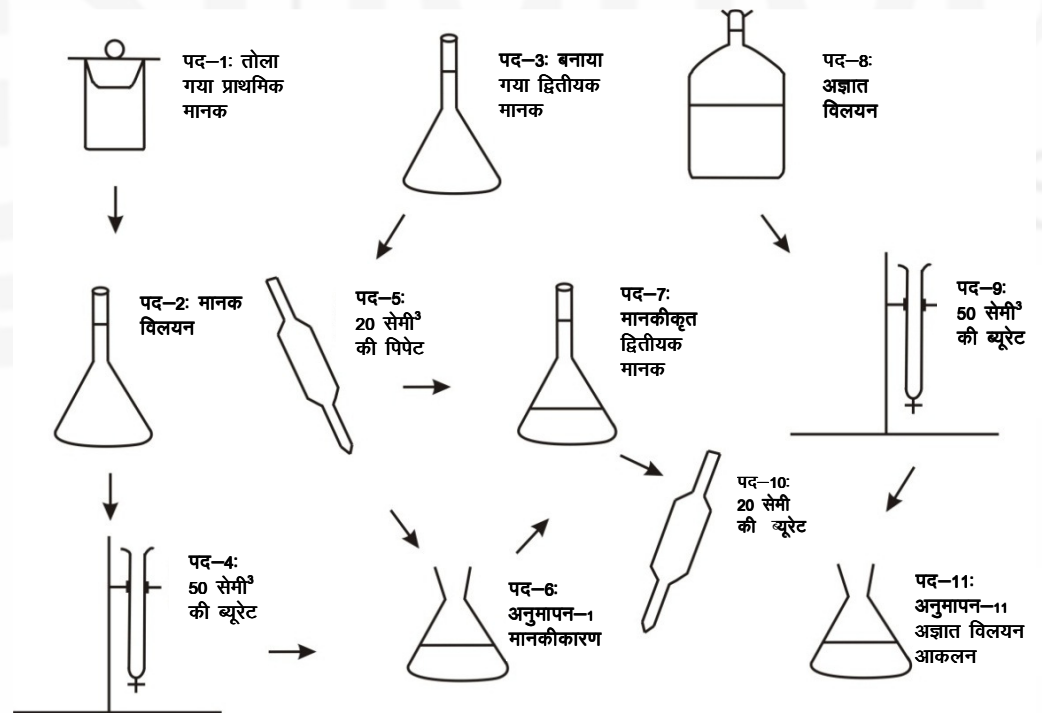
अनुमापनी विश्लेषण में उस मानक विलयन का आयतन ज्ञात करना होता है जो दूसरे विलयन के ज्ञात आयतन के साथ मात्रात्मक अभिक्रिया करता है जिसकी सांद्रता ज्ञात करनी होती है। इसके लिए जिस विलयन का आकलन करना है उसके **आशेषभाजक (aliquot)** को पिपेट द्वारा लेकर एक शंक्वाकार फ्लास्क में डाल दिया जाता है। मानक विलयन को ब्यूरेट द्वारा बूँद-बूँद 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।

अनुमापन में आशेषभाजक, पिपेट द्वारा लिया गया विलयन का आयतन होता है। यदि आप अनुमापन में हर बार 20 सेमी³ की पिपेट का इस्तेमाल करें तब आशेषभाजक में 20 सेमी³ 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।

फ्लास्क के विलयन को **टाइट्रैंड (titrand)** और ब्यूरेटके विलयन को अनुमापक (titrant) कहते हैं। अभिक्रिया में इस्तेमाल किया गया अनुमापन का कुल आयतन **अनुमाप (titre)** कहलाता है। अनुमापनी आकलन की विभिन्न चरणों को चित्र 1.3 में दर्शाया गया 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 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।



चित्र 1.13 : अनुमापनी आकलन के विभिन्न चरण

1.5.1 सूचकों के प्रकार

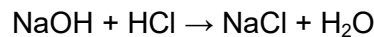
सूचक के प्रयोग पर निर्भर करते हुए इसके तीन प्रकार होते हैं :

- i) **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।
- ii) **बाह्य सूचक (external indicator):** 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 बूँद 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।
- iii) **स्वयं सूचक (self-indicator):** कभी-कभी टाइट्रेंड 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

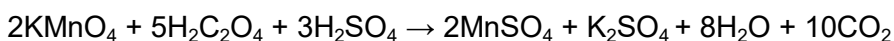
रासायनिक अभिक्रियाओं पर निर्भर करते हुए अनुमापनों को निम्न प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है :

- i) **अम्ल-क्षारक अनुमापन या उदासीनीकरण अनुमापन (neutralisation titration):** 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 :



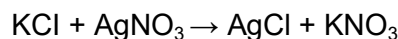
इन अनुमापनों में इस्तेमाल होने वाले सूचक अन्त्य बिन्दु के pH पर निर्भर करते हैं। अम्ल-क्षारक सूचकों के कुछ जाने-पहचाने उदाहरण फीनॉलफ्थेलिन और मेथिल औरेन्ज हैं।

- 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 Mn^{2+} में अपचयित होता है और ऑक्सैलिक अम्ल, 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 :



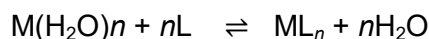
इस पाठ्यक्रम में चर्चित क्रोमेटोमिति और आयोडोमिति भी अपचयोपचय अनुमापनों के अंतर्गत आते हैं।

- iii) **अवक्षेपण अनुमापन (precipitation titration)** : कुछ अभिक्रियाओं में दो अवयव अभिक्रिया करके एक अवक्षेप बनाते हैं। ऐसी अभिक्रियाएँ अवक्षेपण अभिक्रियाएँ कहलाती हैं और ऐसे अनुमापन **अवक्षेपण 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 AgNO_3 का उपयोग होता है, **रजतमितीय (argentometric)** अनुमापन कहलाते हैं।

- iv) **संकुलमितीय अनुमापन (complexometric titrations)**: संकुलन अभिक्रिया में केन्द्रीय धातु M से उपसहसंयोजित (coordinated) 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 ऐथिलीन डाइऐमीन ऐसीटिक अम्ल (EDTA) को एक संकुलनकर्मक के रूप में इस्तेमाल करेंगे। इसमें एरिओक्रोम ब्लैक टी (eriochrome black T) सूचक का प्रयोग होता है।

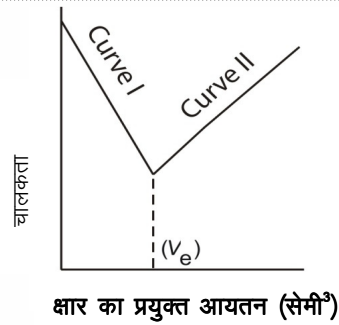
1.6 तुल्यता बिन्दु का यंत्रीय निर्धारण

HCl और NaOH के अनुमापन में तुल्यता बिन्दु का निर्धारण सूचक के वर्ण परिवर्तन द्वारा किया जाता है। 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 की चालकता, विभव तथा वर्ण तीव्रता मापते हैं। यंत्रीय विधियां शीघ्र होने वाली तथा ज्यादा यथार्थ होती हैं। आइए इन प्रकारों को संक्षेप में समझने का प्रयास करें।

चालकतामितीय अनुमापन

चालकतामितीय अनुमापनों में, चालकतामापी का उपयोग करके उस विलयन की चालकता मापी जाती है जिसका अनुमापन करना है अर्थात् टाइट्रेंड की। उसके बाद अनुमापक के प्रयुक्त आयतन तथा चालकता के बीच एक ग्राफ खींचा जाता है (चित्र 1.13)। चालकता तथा अनुमापक के आयतन के बीच खींचे वक्र का ढाल परिवर्तन तुल्यता बिन्दु को दर्शाता है। टाइट्रेंड के चालकता वक्र I और II वक्र 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।

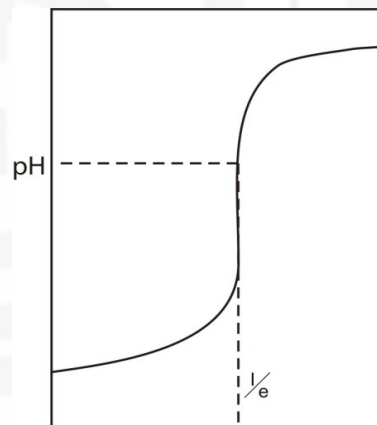


चित्र 1.13: चालकता वक्र: NaOH और HCl के बीच अनुमापन

विभवमितीय अनुमापन

विभवमितीय अनुमापनों में उपयुक्त इलेक्ट्रोड का प्रयोग करके उस विलयन को अर्ध-सेल में विद्युत्-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 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 1.14)।

विभवमिति का एक विशेष उदाहरण pH मिति कहलाता है जिसमें हाइड्रोजन आयन की सांद्रता अर्थात्, pH मापा जाता है। pH तथा अनुमापक के आयतन के बीच खींचे गए ग्राफ से हमें चित्र 1.14 में दिखाए गए वक्र के समान वक्र प्राप्त होता है। वह क्षेत्र जहां pH में काफी तीव्र परिवर्तन होता है अन्त्य बिन्दु दर्शाता है (चित्र में pH 7)।



क्षार का प्रयुक्त आयतन (सेमी³)

चित्र 1.14 : HCl तथा NaOH के बीच pH मितीय अनुमापन

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 स्पीशीज की सांद्रता के समानुपाती होती है। इस गुण का उपयोग अवशोषक विलयन की सांद्रता ज्ञात करने में किया जाता है।

अगले भाग में आप रसायन प्रयोगशाला के एक अन्य पहलू के विषय में सीखेंगे जो हर प्रकार के प्रयोगात्मक कार्य में लागू होता है। आगे बढ़ने से पहले तुल्यता बिन्दु के निर्धारण में यंत्रिय विधियों के विषय में आपने जो सीखा है उसका मूल्यांकन आप निम्न दिए बोध प्रश्न द्वारा करना चाहेंगे।

बोध प्रश्न 6

सही कथन पर $\sqrt{\quad}$ का चिन्ह लगाइए।

- यंत्रिय विधियों का उपयोग करके पदार्थों की अत्यंत कम सांद्रताओं का आकलन किया जा सकता है।
- उपकरण बहुत महंगे नहीं होते हैं।
- यंत्रिय विधियों में अत्यधिक समय लगता है तथा ये सटीक परिणाम नहीं देती हैं।
- यंत्रिय विधियों में सूचकों की आवश्यकता नहीं होती है।

1.7 प्रयोगशाला में सुरक्षा उपाय

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, डाइड्रोक्लोरिक, सल्फ्यूरिक तथा नाइट्रिक अम्ल। इनके अलावा, कुछ और विलयन जैसे, सिल्वर नाइट्रेट, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, बेरियम क्लोराइड, इत्यादि विलयन भी वहाँ 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 पहुँचा सकता है। प्रयोग शुरू करने से पहले आपके लिए कुछ अन्य महत्वपूर्ण पहलुओं का ध्यानपूर्वक अध्ययन अति आवश्यक है, जो आपको प्रयोगशाला के कुछ सुरक्षा उपायों के बारे में जानकारी देता है।

रसायन प्रयोगशाला का एक महत्वपूर्ण पहलू आपकी अपनी और अपने साथ कार्य करने वाले साथियों की सुरक्षा है। प्रयोगशाला में रासायनिक द्रव्यों के 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 आंखों 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 अनिष्टकारी (noxious) धूम निकलती है।
- प्रयोगशाला छोड़ने से पहले यह ध्यान से देख लें कि गैस तथा पानी बंद हैं।

न करने योग्य बातें

- प्रयोगशाला में कार्य करते समय ढीले, खासतौर से रेशमी कपड़े न पहनें।
- किसी भी रासायनिक द्रव्य और यहाँ तक कि सुक्रोस को भी न चखें; यह संदूषित हो सकती है।
- संक्षारक (corrosive) द्रवों को पिपेट द्वारा मुँह से न खींचें।
- अभिकर्मकों को इस्तेमाल करने के बाद वापस बोतलों या डिब्बों में न डालें। इनको दूसरी कांच की बोतल में डालें, जो खासतौर से बेकार द्रव्यों के लिए रखी गई हो।
- कांच की नली या थर्मामीटर को जबरदस्ती कार्क में न डालें।
- किसी भी ऐसे रासायनिक द्रव्य के वाष्प को न सूँघें जो दम घोंट दे या साँस रोक दे; परखनली को टेढ़ा करके तथा दूर से ही वाष्प को सूँघकर द्रव्य का पता लगाएँ।
- ज्वलनशील विलायकों को बर्नर के नज़दीक न रखें, जैसे पेट्रोल, ईथर, ऐल्कोहॉल, इत्यादि।
- उबलते हुए द्रव्य में झांवा (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, बर्नोल, 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। सारणी 1.2 में कुछ हानिकारक रासायनिक द्रव्य और उनके प्रभाव दिए गए हैं।

सारणी 1.2 : हानिकारक रासायनिक द्रव्यों की सूची तथा उनके प्रभाव

हानिकारक रासायनिक द्रव्य	प्रभाव
Ag, As, Ba, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb Ti, V, $C_2O_4^{2-}$, MnO_4^- के लवण	इनमें से ज्यादातर रासायन काफी हानिकारक हैं, लेकिन सिर्फ यदि निगल लिए जाएँ। $AgNO_3$ से दाहक छाले पड़ते हैं।
H_2H	लगभग HCN के बराबर विषैली होती है तथा सूँघने की शक्ति कमजोर करती है।
SO_2 , NO_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , HF	सभी हानिकारक तथा अरुचिकर रसायन हैं। सांद्रित होने पर सभी नुकसान पहुँचाते हैं, खास तौर से HF हानिकारक होती है।
HClO, $HClO_4$ तथा उनके लवण	अत्यधिक ऑक्सीकारक होते हैं।
क्लोरीनिकृत ऐल्केन, उदाहरणार्थ, $CHCl_3$, CCl_4	अधिकतर निद्रा लाने वाले होते हैं तथा दिमागी परेशानी पहुँचाते हैं।
बेन्ज़ीन	विषैले भाप से चक्कर आते हैं।
बेन्ज़ॉयल क्लोराइड	उत्तेजक होता है।
ईथर, एथानॉल	अत्यधिक ज्वलनशील।
नाइट्रोबेन्ज़ीन	विषैले भापयुक्त।
फीनॉल	त्वचा को जला देता है।

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)** टूटे कांच 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 हों जाए। फिर चोट पर कोई पूर्तिरोधी (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।
- 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 1.3 में प्रयोगशाला में इस्तेमाल होने वाले कुछ सामान्य रासायनिक द्रव्यों के उपचार दिए गए हैं।

सारणी 1.3 : कुछ रासायनिक द्रव्यों के लिए उपचार

रासायनिक द्रव्य	निष्प्रभावक
अम्ल जैसे, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HCl	NaHCO ₃ या 2 M अमोनियम कार्बोनेट (कपड़ों पर कोई दाग नहीं छोड़ता), फिर वैसलीन या कोई नरम करने वाली क्रीम लगानी चाहिए।
क्षार जैसे, इत्यादि NaOH, KOH	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	एथानॉल तथा फिर अस्पताली चिकित्सा
सोडियम	रूई को एथानॉल में डुबोकर

1.8 उत्तर

बोध प्रश्न

- 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 CO₂ पिपेट में लिए गए विलयन से अभिक्रिया कर सकती है।

- 2) (5 + 2 + 1) ग्रा + (200 + 100 + 50) × 0.001 ग्रा + 8 × 0.001 ग्रा
+ 2 × 0.0002 ग्रा

$$= 8 \text{ ग्रा} + 0.350 \text{ ग्रा} + 0.008 \text{ ग्रा} + 0.008 \text{ ग्रा}$$

$$= 8.3584 \text{ ग्रा}$$

- 3) समीकरण 1.1 के अनुसार,

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

$$\text{इसमें } M_m = 40 \text{ ग्रा मोल}^{-1}$$

$$m = 4.000 \text{ ग्रा}$$

$$V = 500 \text{ सेमी}^3$$

इसलिए,

$$M = \frac{1000 \times 4.000}{40 \times 500} \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

$$= 0.200 \text{ मोल डेमी}^{-3}$$

इस प्रकार, मोलर सान्द्रता = 0.200 M

4) फिर समीकरण 1.1 को लें,

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

इसमें,

$$M_m = 169.87 \text{ ग्रा मोल}^{-1}$$

$$V = 1 \text{ डेमी}^3 = 1000 \text{ सेमी}^3$$

$$M = .1M$$

ऊपर दिए गए समीकरण में इनका मान रखते हुए,

$$m = \frac{0.1 \times 169.87 \times 1000}{1000}$$

$$= 16.987 \text{ ग्रा}$$

इस प्रकार 0.1 M सान्द्रता के विलयन के लिए आवश्यक AgNO_3 का द्रव्यमान = 16.987 ग्रा

5) क) i) NaOH आर्द्रताग्राही होता है।

ii) यह शुद्ध रूप में उपलब्ध नहीं होता है, क्योंकि यह वायु में उपस्थित CO_2 के साथ अभिक्रिया करता है तथा इसका कुछ भाग सोडियम कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाता है।

ख) बेन्ज़ोइक अम्ल अधिकतर परिस्थितियों में खरा उतरता है, मगर जल में उसकी विलेयता कम है; यद्यपि कार्बनिक विलायकों जैसे एथानोइक अम्ल (ऐसीटिक अम्ल) या एथानॉल में यह घुलनशील है।

6) (i) \checkmark (ii) \times (iii) \times (iv) \checkmark

मिश्रण में उपस्थित सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का विश्लेषण

प्रयोग की रूपरेखा

1.1	प्रस्तावना	1.5	प्रेक्षण
	उद्देश्य	1.6	परिकलन
1.2	नियम	1.7	परिणाम
1.3	आवश्यकताएँ	1.8	उत्तर
1.4	कार्यविधि		

1.1 प्रस्तावना

आप अम्ल-क्षारक अनुमापनों के मूल नियमों से तो आप परिचित होंगे। इस प्रयोग में हम सोडियम कार्बोनेट (NaCO_3) तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट, NaHCO_3 (सोडियम बाईकार्बोनेट) के मिश्रण के विश्लेषण के लिए अम्ल-क्षारक अनुमापन विधि का विस्तार से चर्चा करेंगे। अनुमापन की यह विधि आपको कुछ महत्वपूर्ण औद्योगिक विश्लेषणों के मूल नियमों को समझने में सहायता देगी जैसे, सोडा क्षार (soda ash) (निर्जल सोडियम कार्बोनेट), धोने का सोडा ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (जलीय सोडियम कार्बोनेट), खाने का सोडा (सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट) सोडियम कार्बोनेट-सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH) का मिश्रण, व्यावसायिक कॉस्टिक सोडा (सोडियम हाइड्रॉक्साइड), इत्यादि का विश्लेषण। इन सभी व्यावसायिक रासायनों की वायुमंडल से नमी और कार्बन डाईऑक्साइड को अवशोषण करने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रकार की परिघटना को रासायन का उपक्षय (weathering) कहते हैं। उपक्षय के कारण सोडा क्षार और धोने के सोडे में काफी हद तक नमी और सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट की मात्रा रहती है। उसी प्रकार से सोडियम हाइड्रॉक्साइड और कास्टिक सोडा में नमी और सोडियम कार्बोनेट की मात्रा रहती है। अतः उत्कृष्ट उपयोग से पहले इन रासायनों की शुद्धता की जाँच करना आवश्यक होता है। इन सब पदार्थों का विश्लेषण चालकतामिति,

विभवमिति या अम्ल-क्षारक सूचक विधियों द्वारा किया जा सकता है। इस प्रयोग में हम सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण का विश्लेषण अम्ल-क्षारक सूचक विधि द्वारा करेंगे।

सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के मिश्रण के अनुमापन में प्रयुक्त विधि अम्ल-क्षारक अनुमापन की तरह ही है, जिसे आप अपनी पिछली कक्षाओं में कर चुके हैं। फरक सिर्फ इतना है की यहाँ हमारे प्रतिदर्श विलयन में दो विश्लेष्य (analytes) होंगे। प्रयोगात्मक विवरण से पहले आइए इस प्रकार के अनुमापनों का नियम जानें।

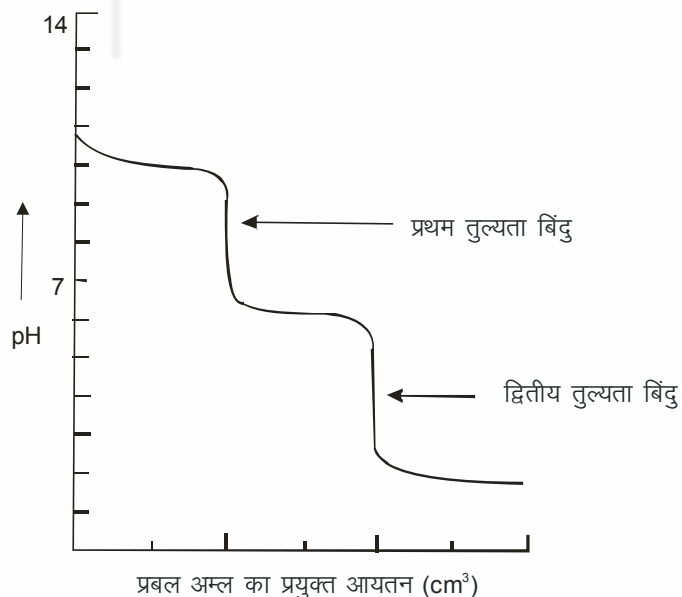
उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

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

1.2 नियम

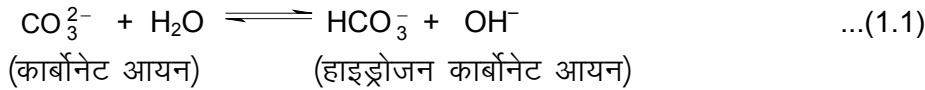
अम्ल-क्षारक अनुमापन के समय pH में परिवर्तन अभिलक्षणक तरीके से होता है। pH परिवर्तन को हम pH वक्र की सहायता से समझ सकते हैं। यदि pH को विलयन में डाले विलयन के आयतन के सापेक्ष आलेखित करें तो pH वक्र बनता है। सोडियम कार्बोनेट को प्रबल अम्ल जैसे कि HCl के साथ अनुमापन करें तो अनुमापन वक्र प्राप्त होता है जैसा कि चित्र 1.1 में दर्शाया गया है।



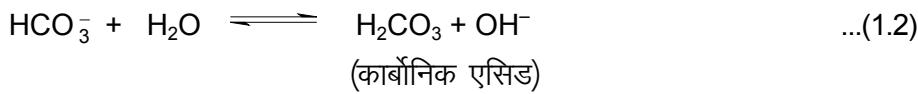
चित्र 1.1: सोडियम कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का अनुमापन वक्र

इस अनुमापन से हम दो तुल्यता बिंदु दिखाते हैं। आप पूछ सकते हैं कि सोडियम कार्बोनेट 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 हाइड्रोजन कार्बोनेट के मिश्रण की प्रकृति का अध्ययन करेंगे।

सोडियम कार्बोनेट एक दुर्बल अम्ल तथा एक प्रबल क्षारक का लवण है, ऐसे लवणों को जब जल में घोला जाता है तब ये संयुग्मी क्षारक (सोडियम कार्बोनेट, 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:



हाइड्रोजन 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 इसकी अभिक्रिया दो पदों पर सम्पन्न होती है। पहले कार्बोनेट आयन, हाइड्रोजन 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 :



समीकरण 1.3 और 1.4 में दी गई अभिक्रियाओं में दर्शाए गए दो चरणीय उदासीनीकरण के कारण हम अनुमापन वक्र (चित्र 1.1) के दो क्षेत्रों में तीव्र pH परिवर्तन दिखाते हैं और इसलिए दो तुल्यता बिंदु pH 8.31 और pH 3.69 पर प्राप्त होते हैं। इसमें पहले तुल्यता बिंदु तक (pH 9-7 पारस) CO_3^{2-} का HCO_3^- अवस्था में उदासीनीकरण हो जाता है और दूसरे तुल्यता बिंदु तक (pH 5-3) HCO_3^- का अवस्था में उदासीनीकरण हो जाता है। दोनों ही समीकरण के संयोजन से हम लिख सकते हैं :



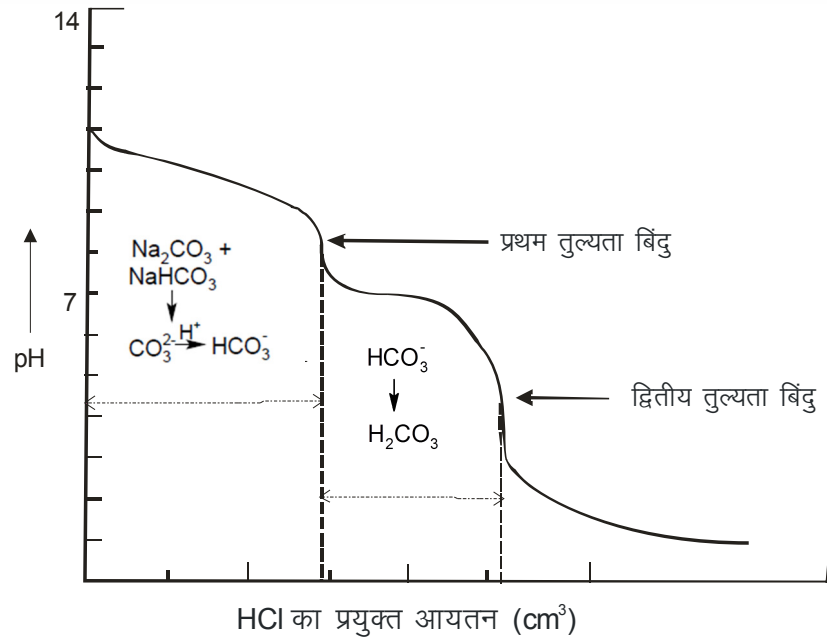
अंत में, इन अनुमापनों से प्राप्त कार्बोनिक अम्ल कार्बन डाइऑक्साइड में अपघटित हो जाता है।



इस प्रयोग में हम सोडियम कार्बोनेट की इस प्रवृत्ति का सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के मिश्रण के आकलन में उपयोग करेंगे।

आइये अब हम सोडियम कार्बोनेट और सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के मिश्रण की प्रवृत्ति हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अनुमापन में जानें।

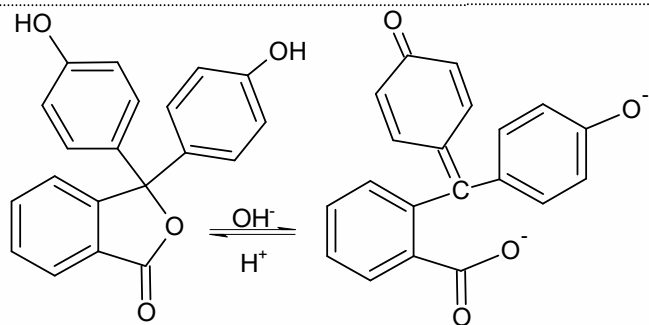
सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट मिश्रण के लिए अनुमापन वक्र चित्र 1.2 में दिखाया गया है। जैसा कि आप देख सकते हैं, इसमें दो तुल्यता बिंदु है।



चित्र 1.2 : सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट मिश्रण और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के अनुमापन के लिए अनुमापन वक्र

पहला तुल्यता बिंदु हाइड्रोजन कार्बोनेट का अर्ध-उदासीनीकरण को दर्शाता है, अर्थात् सोडियम कार्बोनेट के हाइड्रोजन कार्बोनेट में परिवर्तन (समीकरण 1.3)। दूसरा तुल्यता बिंदु हाइड्रोजन कार्बोनेट जो कि पहले से मिश्रण विलयन में मौजूद है तथा हाइड्रोजनकार्बोनेट जो की अभी कार्बोनेट के उदासीकरण से उत्पन्न हुआ है के उदासीनीकरण को दर्शाता है। (समीकरण 1.4)। इस प्रयोग के दौरान दोनों तुल्यता बिंदु की पहचान के लिए अम्ल-क्षारक सूचकों का प्रयोग करेंगे।

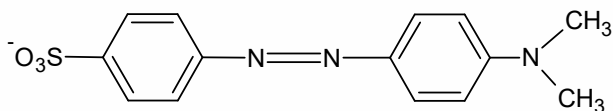
जैसा कि आपको पता है, अम्ल क्षारक सूचक कार्बनिक रंजक होते हैं जो pH परिवर्तन के साथ रंग परिवर्तन दर्शाते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि सूचक के दो रूप होते हैं। एक अम्लीय रूप जो कि कम pH माध्यम में होता है दूसरा क्षारीय जो कि अधिक pH माध्यम में और इनकी संरचनाएँ अलग-अलग होती है। उदाहरण के लिए फीनॉलफ्थेलिन के दो रूप हैं, एक कम pH माध्यम (pH < 8) में बेन्जीनॉइड रूप (I) जो कि रंगहीन है और दूसरा अधिक pH माध्यम (pH > 10) में क्विनोनोंइड रूप (II) जो कि गुलाबी रंग दर्शाता है। इसी प्रकार से मेथिल ओरेंज दो रूपों में विद्यमान रहता है, इसकी क्विनोनोंइड रूप (III) कम pH माध्यम (pH < 3.2) में तथा बेन्जीनॉइड रूप (IV) अधिक pH माध्यम में (pH > 4.4) होते हैं। इसकी बेन्जीनॉइड रूप का रंग पीला और क्विनोनोंइड रूप लाल होता है।



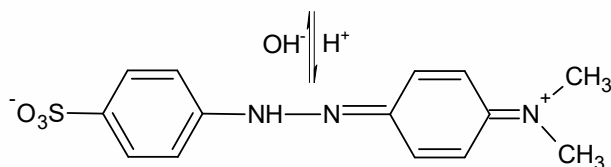
(I) अम्लीय विलयन में
बेन्जीनॉइड रूप (रंगहीन)

(II) क्षारीय विलयन में
क्विनोनॉइड रूप (गुलाबी)

फीनॉलफ्थेलिन



(III) अम्लीय विलयन में बेन्जीनॉइड रूप (पीला)



(IV) क्षारीय विलयन में क्विनोनॉइड रूप (लाल)
मेथिल औरेंज

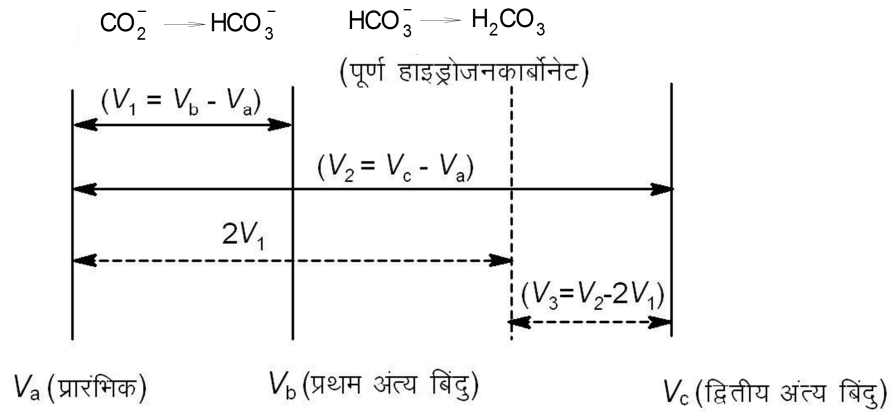
इस प्रकार से सूचक द्वारा प्राप्त मेथिल औरेंज तुल्यता बिन्दु को अंत्य बिन्दु (end point) कहते हैं। ये आवश्यक नहीं कि अंत्य बिन्दु तुल्यता बिन्दु के संपात (coincide) हो क्योंकि सूचक रंग दर्शाने में कुछ समय ले सकता है। आदर्शतः हम ऐसा सूचक चुनते हैं जिसके उपयोग से अंत्य बिन्दु व तुल्यता बिन्दु लगभग एक समान हो। सामान्यतः अम्ल क्षारक सूचक रंग परिवर्तन क्षेत्र ± 1 इकाई pH क्षेत्र में दर्शाते हैं। अम्ल क्षारक अनुमापन में उपयुक्त सूचक चुनने के लिए नीचे कुछ प्रमुख सूचकों को उनके रंग परिवर्तन और pH क्षेत्र को साथ सारणीबद्ध किया है।

सारणी 1.1 : अम्ल-क्षारक सूचकों के रंग परिवर्तन तथा pH क्षेत्र

सूचक	अम्लीय रूप का वर्ण	क्षेत्र	क्षारीय रूप का वर्ण
मेथिल वाइलिट	पीला	0.0–1.6	नीला
थाइमॉल ब्लू	लाल	1.2–2.8	पीला
मेथिल ओरेंज	लाल	3.2–4.4	पीला
ब्रोमोक्रोसॉल ग्रीन	पीला	3.8–5.4	नीला
मेथिल रेड	लाल	4.8–6.0	पीला
लिटमस	लाल	5.0–8.0	नीला
ब्रोमोथाइमॉल ब्लू	पीला	6.0–7.8	नीला
थाइमॉल ब्लू	पीला	8.0–9.6	नीला
फीनॉलफ्थेलिन	रंगहीन	8.2–10.0	गुलाबी

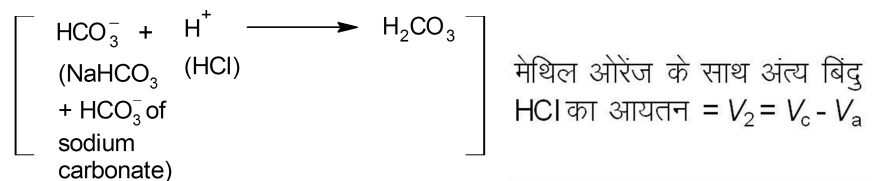
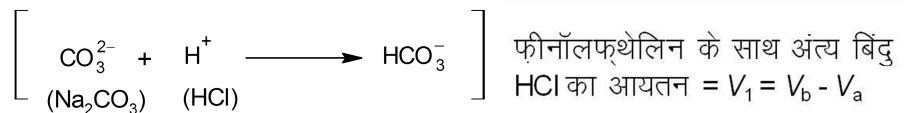
pH क्षेत्र (pH range) को सूचक का रंग परिवर्तन अंतराल कहा जाता है। रंग परिवर्तन अंतराल का स्थान pH पैमाने पर भिन्न-भिन्न सूचकों के साथ बदलता रहता है। इस प्रकार अधिकतर अम्ल क्षारक अनुमापकों के लिए हम ऐसे सूचक चुन सकते हैं जो तुल्यता बिंदु के करीब pH पर स्पष्ट रंग परिवर्तन दर्शाता हो। उदाहरण के लिए फीनॉलफ्थेलिन सूचक pH क्षेत्र 8–10 में रंग परिवर्तन दर्शाता है और मेथिल ओरेंज pH क्षेत्र 3.1–4.4 में रंग परिवर्तन दर्शाता है। अतः हमें pH क्षेत्र 8–10 के बीच अंत्य बिंदु ज्ञात करना है तो फीनॉलफ्थेलिन उचित सूचक रहेगा। उसी प्रकार से अगर हमें अंत्य बिन्दु pH क्षेत्र 3.2–4.4 के बीच ज्ञात करना है तो मेथिल ओरेंज उचित सूचक रहेगा।

चित्र 1.2 और सारणी 1.1 से आप देख सकते हैं कि पहले और दूसरे अंत्य बिंदु के लिए क्रमशः फीनॉलफ्थेलिन और मेथिल ओरेंज उपयुक्त सूचक रहेंगे। इन अंत्य बिंदुओं को ज्ञात करने के बाद, सोडियम कार्बोनेट व सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के अनुमापन के लिए क्रमशः इस्तेमाल हुए HCl के आयतन का परिकलन किया जा सकता है। इसको और अच्छी तरह से चित्र 1.3 द्वारा समझाया जा सकता है।



चित्र 1.3 : सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट मिश्रण का हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अनुमापन में प्रयुक्त HCl के आयतन

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 ओरेंज के साथ अंत्य बिंदु पर हैं। V_a , V_b और V_c के मानों का प्रयोग प्रेक्षण सारणी II में सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट मिश्रण के उदासीनीकरण के लिए प्रयुक्त HCl के आयतन के परिकलन के लिए किया जाता है। इस प्रकार पहले अंत्य बिंदु के लिए हमें $V_b - V_a = V_1 \text{ cm}^3$ और दूसरे अंत्य बिंदु के लिए $V_c - V_a = V_2 \text{ cm}^3$ HCl की आवश्यकता होगी। अतः HCl का V_1 आयतन सोडियम कार्बोनेट के अर्ध उदासीनीकरण ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$) में प्रयुक्त होता है और $2V_1$ HCl का आयतन सोडियम कार्बोनेट के पूर्ण उदासीनीकरण ($\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$) में होगा। यहाँ HCl का V_2 आयतन मिश्रण विलयन के पूर्ण उदासीनीकरण के लिए प्रयुक्त आयतन है। अगर इसमें से सोडियम कार्बोनेट के उदासीनीकरण में प्रयुक्त आयतन से घटा दें तो हमें HCl का आयतन, V_3 प्राप्त होगा जो कि मिश्रण में पहले से उपस्थित सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के उदासीनीकरण में प्रयुक्त होता है। अनुमापन के दौरान होने वाले अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार से दर्शा सकते हैं:



आयतन V_1 , V_2 , V_3 और मोलरता समीकरणों का उपयोग करके हम सोडियम कार्बोनेट और सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का मात्र इनके मिश्रण में ज्ञात कर सकते हैं।

समीकरण 1.3 का उपयोग करके हम सोडियम कार्बोनेट के अर्ध उदासीनीकरण के लिए मोलरता समीकरण लिख सकते हैं। यहाँ सोडियम कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मोलीय अनुपात 1:1 में क्रिया करते हुए हाइड्रोजन कार्बोनेट देते हैं। अतः इस पद के लिए मोलरता समीकरण निम्न प्रकार से होगा:

$$\frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}} = \frac{1}{1}$$

i.e. $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$... (1.6)

यहाँ $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ सोडियम कार्बोनेट की मोलरता है और $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ सोडियम कार्बोनेट के अनुमापन में प्रयुक्त आयतन है। M_{HCl} हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की मोलरता है तथा V_{HCl} हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का सोडियम कार्बोनेट से हाइड्रोजन कार्बोनेट तक के अनुमापन में प्रयुक्त आयतन है।

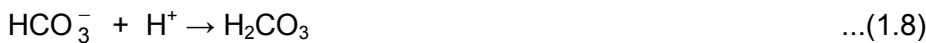
जैसा कि समीकरण 1.5 में दर्शाया गया है कि पूर्ण सोडियम कार्बोनेट हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ 2:1 अनुपात में क्रिया करता है। अतः मोलरता समीकरण निम्न प्रकार से होगा :

$$\frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}} = \frac{1}{2}$$

i.e. $2M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$... (1.7)

यहाँ $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ सोडियम कार्बोनेट की मोलरता है, और $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ सोडियम कार्बोनेट का आयतन है। M_{HCl} की मोलरता है तथा V_{HCl} का आयतन है तो सोडियम कार्बोनेट के पूर्ण अनुमान में प्रयुक्त होता है। हम समीकरण 1.7 का उपयोग हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सांद्रता ज्ञात करने के लिए मानकीकरण अनुमापन में करेंगे।

हाइड्रोजन कार्बोनेट की HCl के साथ होने वाली अभिक्रिया के रासायनिक समीकरण से लिख सकते हैं।



जैसा कि इस समीकरण में दर्शाया गया है कि सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ 1:1 अनुपात में क्रिया करता है। अतः मोलरता समीकरण निम्न प्रकार से होगा :

$$M_{\text{NaHCO}_3} V_{\text{NaHCO}_3} = M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \quad \dots(1.9)$$

यहाँ M_{NaHCO_3} सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट की मोलरता है तथा V_{NaHCO_3} सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का अनुमापन में प्रयुक्त आयतन है। M_{HCl} हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की मोलरता है तथा V_{HCl} हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का अनुमापन में प्रयुक्त आयतन है।

मिश्रण के अनुमापन में प्रयुक्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एक प्राथमिक मानक नहीं है। अतः इसे अनुमापन में प्रयुक्त करने से पहले किसी उपयुक्त प्राथमिक मानक के साथ मानकीकृत करना आवश्यक है, बेहतर है कि इस प्राथमिक मानक सोडियम कार्बोनेट के साथ इसे मानकीकृत किया जाए। सोडियम कार्बोनेट व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बीच होने वाली अभिक्रियाएँ समीकरण 1.5 द्वारा और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की मोलरता की गणना में प्रयुक्त मोलरता समीकरण 1.7 द्वारा दर्शाया गए हैं जिनकी चर्चा हम पहले ही कर चुके हैं। इस अनुमापन में अंत्य बिंदु ज्ञात करने के लिए मेथिल ओरेंज सूचक का इस्तेमाल करते हैं। 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) CH₃COONa घ) NaHCO₃ ङ) K₂CO₃

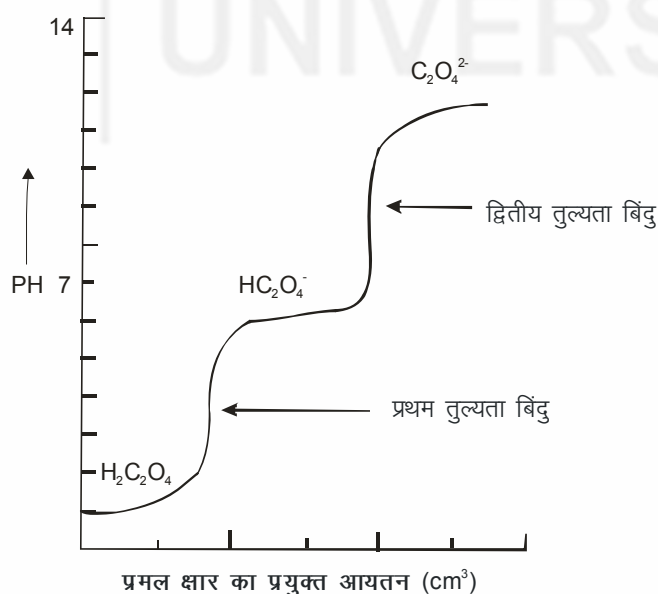
बोध प्रश्न 2

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

क) CH₃COOH - NaOH ख) NaHCO₃ - HCl ग) K₂CO₃ - HCl

बोध प्रश्न 3

नीचे दिए गए चित्र 1.4 के आधार पर अनुमापन के लिए उपयुक्त सूचकों का सुझाव दीजिए।



चित्र 1.4 : एथेनडाइऑइक (ऑक्सैलिक) अम्ल का प्रबल क्षारक जैसे कि NaOH के साथ अनुमापन

1.3 आवश्यकताएँ

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

उपकरण		रासायनिक द्रव्य
बीकर (250 cm ³)	2	सोडियम कार्बोनेट (AR ग्रेड)
ब्यूरेट (50 cm ³)	1	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
ब्यूरेट स्टैंड	1	मेथिल ओरेंज
शंक्वाकार फ्लास्क (250 cm ³)	2	फीनॉलफ्थेलिन
कीप	1	कार्बोनेट और सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का मिश्रण या खाने का सोडा
पिपेट (20 cm ³)	1	
आयतनी फ्लास्क (250 cm ³)	2	
तोल बोतल	1	

दिए गए विलयन :

प्रतिदर्श विलयन: सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का मिश्रण (8.55 g Na₂CO₃ + 5.4 g NaHCO₃) या खाने का सोडा (15 g) 2 dm³ जल में घोलकर बना लें।

फीनॉलफ्थेलिन सूचक विलयन: यह विलयन 0.1 g अभिक्रमक को 80 cm³ एथानॉल में घोलकर तथा आसुत जल डालकर 100 cm³ बना लें। यदि अवक्षेप प्राप्त हो तो उसे छान लिया जाता है।

मेथिल ओरेंज सूचक विलयन: यह विलयन 0.1 g सूचक के मुक्त अम्ल या सोडियम लवण को 80 cm³ आसुत जल में घोलकर तथा एथानॉल डालकर 100 cm³ बना लें।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन (0.1 M): इसके विलयन को बनाने के लिए 8.5 cm³ सांद्रित HCl (37 %) को 1 dm³ की आयतनी फ्लास्क में लिया जाता है तथा आसुत जल से अम्ल को चिन्ह तक तनु कर लिया जाता है।

1.4 कार्यविधि

सबसे पहले एक 250 cm³ के बीकर में 0.1 M ले लें। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल एक द्वितीयक मानक है, इसलिए आपको इसे सोडियम कार्बोनेट (प्राथमिक मानक) के साथ अनुमापन से मानकीकृत करना होगा।

(i) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का मानकीकरण

- एक सूखी व साफ तोल बोतल का सही-सही द्रव्यमान लें और फिर उसे लगभग 1.30–1.33 g निर्जल सोडियम कार्बोनेट के साथ सही-सही तोलें।

ब्यूरेट और पिपेट को उपयोग में लाने से पहले उनके इस्तेमाल करने की विधि जान लें।

आप के सभी प्रयुक्त उपकरण शुष्क और साफ होने चाहिए।

दोहरो सूचक विधि से संतोषजनक परिणाम के लिए जिस विलयन का अनुमापन करना है वह ठंडा होना चाहिए और कार्बन डाइऑक्साइड की हानि से बचने के लिए अनुमापन के समय ब्यूरेट की टिप द्रव में डुबी होनी चाहिए।

सोडियम कार्बोनेट को 250 cm^3 क्षमता के आयतनी फ्लास्क में काँच की कीप द्वारा डाल लें। तोल बोतल के सोडियम कार्बोनेट के साथ तोले गए द्रव्यमान में से खाली 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 चिंह तक बना लें।

- ii) 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।
- iii) सोडियम कार्बोनेट के 20 cm^3 विलयन को पिपेट द्वारा फ्लास्क में लेकर, 2-3 बूंद मेथिल ओरेंज 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 दोहराएँ जब तक कम से कम दो सुसंगत फलांक (concordant reading) प्राप्त न हो जाएँ।

(ii) प्रतिदर्श विलयन (सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट के मिश्रण) का मानकीकृत हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अनुमापन

- i) अब प्रतिदर्श विलयन एक 250 cm^3 के बीकर में ले लें। प्रतिदर्श विलयन 5 के 20 cm^3 विलयन को पिपेट द्वारा एक शंक्वाकार फ्लास्क में लें। इसमें 1-2 बूंद फीनॉलफ्थेलिन सूचक की डालें; गुलाबी वर्ण का विलयन प्राप्त होगा।
- ii) 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 HCl का विलयन फ्लास्क में तब तक डालें जब तक गुलाबी वर्ण खत्म न हो जाए। ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी II में "फीनॉलफ्थेलिन के साथ" कॉलम के अंतर्गत लिख लें।
- iii) अब शंक्वाकार फ्लास्क के विलयन में कुछ बूंदें मेथिल ओरेंज की डालें, पीले वर्ण का विलयन प्राप्त होगा। ब्यूरेट से अम्ल की मात्रा तब तक डालें जब तक पीला वर्ण लाल वर्ण में परिवर्तित न हो जाए। ब्यूरेट के अंतिम पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी II में "मेथिल ओरेंज के साथ" कॉलम के अंतर्गत लिख लें। दोनों सूचकों के साथ अनुमापनों को तब तक दोहराएँ जब तक कि कम से कम दो सुसंगत (concordant) फलांक प्राप्त न हो जाए।

1.5 प्रेक्षण

तोल बोतल का द्रव्यमान = $m_1 \text{ g} = \dots\dots\dots \text{g}$

तोल बोतल + सोडियम कार्बोनेट का द्रव्यमान = $m_2 \text{ g} = \dots\dots\dots \text{g}$

सोडियम कार्बोनेट की स्थानांतरित मात्रा = $m_2 - m_1 = m \text{ g} = \dots\dots\dots \text{g}$

सोडियम कार्बोनेट का मोलर, द्रव्यमान (M_m) = 106 g mol^{-1}

सोडियम कार्बोनेट का बनाया गया आयतन = 250 cm^3

सोडियम कार्बोनेट विलयन की मोलरता = $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = ?$

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m \times 1000}{M_m \times 250} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$= \frac{m \times 4}{106} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \dots\dots\dots \text{mol dm}^{-3}$$

प्रेक्षण सारणी I : सोडियम कार्बोनेट व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन का अनुमापन

क्रम संख्या	Na ₂ CO ₃ का आयतन (cm ³) (V _{Na₂CO₃})	ब्यूरेट पाठ्यांक		HCl का आयतन (cm ³) (अंतिम-प्रारंभिक) (V _{HCl})
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

प्रेक्षण सारणी II : हाइड्रोक्लोरिक अम्ल व प्रतिदर्श विलयन (Na₂CO₃ तथा NaHCO₃ मिश्रण) के विलयन का अनुमापन

क्रम संख्या	प्रतिदर्श विलयन का आयतन (cm ³) में V _s	ब्यूरेट पाठ्यांक			अर्ध Na ₂ CO ₃ के अनुमापन में प्रयुक्त HCl का आयतन cm ³ में (V ₁ =V _b -V _a)	पूर्ण Na ₂ CO ₃ और NaHCO ₃ के अनुमापन में प्रयुक्त HCl का आयतन cm ³ में (V ₂ =V _c -V _a)	पहले से उपस्थित मिश्रण के NaHCO ₃ के अनुमापन में प्रयुक्त HCl का आयतन cm ³ में (V ₃ =V ₂ -2V ₁)
		प्रारंभिक V _a	फीनालफ्थेलीन के साथ V _b	मेथिल औरेंज के साथ V _c			
1	20						
2	20						
3	20						

1.6 परिकलन

क) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन का मानकीकरण :

$$\text{सोडियम कार्बोनेट विलयन की मोलरता} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \dots\dots\dots \text{mol dm}^{-3}$$

$$\text{सोडियम कार्बोनेट विलयन का आयतन} = V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 20 \text{ cm}^3$$

$$\text{हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का आयतन} = V_{\text{HCl}} = \dots\dots\dots \text{cm}^3$$

(प्रेक्षण सारणी I से)

$$\text{HCl के विलयन की मोलरता} = M_{\text{HCl}} = M_{\text{std}} = ?$$

समीकरण 1.7 का उपयोग करके,

$$M_{\text{std}} = \frac{2M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$= \dots\dots\dots \text{mol dm}^{-3}$$

ख) प्रतिदर्श विलयन में सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का आकलन

इसको निम्न तरीके से किया जा सकता है :

i) प्रतिदर्श विलयन नमूने में सोडियम कार्बोनेट का आकलन :

दिए गए प्रतिदर्श विलयन नमूने में आधे सोडियम कार्बोनेट के अनुमापन में प्रयुक्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का आयतन (प्रेक्षण सारणी II से) $V_1 = \dots\dots\dots \text{cm}^3$

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन की मोलरता (HCl) के मानकीकरण विलयन से, Eq. 1.10) $M_{\text{HCl}} = M_{\text{std}} = \dots\dots\dots \text{mol dm}^{-3}$

$$\text{प्रतिदर्श के विलयन का आयतन} = V_s \text{ cm}^3 = 20 \text{ cm}^3$$

$$\text{दिए गए प्रतिदर्श विलयन में सोडियम कार्बोनेट की मोलरता} = M_{\text{sc}} = ?$$

समीकरण 1.6 का प्रयोग करें

$$M_{\text{sc}} V_s = M_{\text{std}} V_1$$

$$M_{\text{sc}} = \frac{M_{\text{std}} V_1}{V_s}$$

$$= \dots\dots\dots \text{mol dm}^{-3}$$

दिए गए प्रतिदर्श विलयन में सोडियम कार्बोनेट की सांद्रता = $M_{\text{sc}} \times$ कार्बोनेट का मोलर द्रव्यमान

$$= \dots\dots\dots \text{g dm}^{-3}$$

दिए गए प्रतिदर्श विलयन में सोडियम कार्बोनेट की मोलरता समीकरण 1.10 के द्वारा भी ज्ञात की जा सकती है पर इस स्थिति में प्रयुक्त HCl का आयतन $2V_1$ होगा।

ii) प्रतिदर्श विलयन सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का आकलन

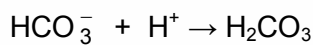
दिए गए प्रतिदर्श विलयन में पहले से उपस्थित NaHCO_3 के अनुमापन में प्रयुक्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का आयतन (प्रेक्षण सारणी II से) = $V_3 = \dots \text{cm}^3$

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विलयन की मोलरता (HCl के मानकीकरण विलयन से, Eq. 1.10) = $M_{\text{HCl}} = M_{\text{std}} = \dots \text{mol dm}^{-3}$

नमूने के विलयन का आयतन $V_s = 20 \text{cm}^3$

NaHCO_3 के नमूने के विलयन की मोलरता = $M_{\text{shc}} = ?$

समीकरण 1.4 के अनुसार सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बीच होने वाली अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं:



यहाँ पर सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल 1:1 मोलर अनुपात में अभिक्रिया कर रहे हैं, अतः मोलरता समीकरण निम्न प्रकार से लिख सकते हैं।

$$M_{\text{HCO}_3^-} V_{\text{HCO}_3^-} = M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}$$

ऊपर के मानों को रखने पर,

$$M_{\text{shc}} = \frac{M_{\text{std}} V_3}{V_s} = \dots \text{mol dm}^{-3}$$

दिए गए प्रतिदर्श विलयन में NaHCO_3 की सांद्रता (g dm^{-3})

$$= M_{\text{sch}} \times \text{सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट का मोलर द्रव्यमान}$$

(सोडियम हाइड्रोजनकार्बोनेट का मोलर द्रव्यमान = 84g mol^{-1})

$$= \dots \text{g dm}^{-3}$$

1.7 परिणाम

i) दिए गए विलयन में Na_2CO_3 की मोलरता = $\dots \text{mol dm}^{-3}$

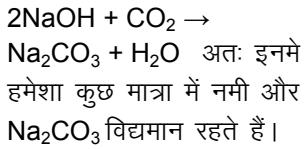
दिए गए विलयन में NaHCO_3 की मोलरता = $\dots \text{mol dm}^{-3}$

ii) Na_2CO_3 की सांद्रता (g dm^{-3}) = $\dots \text{g dm}^{-3}$

NaHCO_3 की सांद्रता (g dm^{-3}) = $\dots \text{g dm}^{-3}$

इन परिणामों की सोडियम कार्बोनेट तथा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट के मिश्रण के विलयन (प्रतिदर्श विलयन) के वास्तविक मानों में तुलना कीजिए।

सोडियम हाइड्रॉक्साइड और व्यावसायिक सोडा क्षार हवा से नमी और CO₂ का अवशोषण कर लेते हैं और कार्बोनेट में परिवर्तित हो जाते हैं:



इन प्रयोग में बताई गई प्रयोगात्मक तकनीक का उपयोग करके आप व्यावसायिक सोडा क्षार (soda ash), धोने का सोडा (washing soda) आदि की प्रतिशत शुद्धता का निर्धारण करने के लिए प्रयोग भी डिजाइन कर सकते हैं। NaOH और Na₂CO₃ के मिश्रण और कॉस्टिक सोडा के गणना के लिए बताए गए विधि में थोड़ा सा परिवर्तन करना होगा।

इस प्रकार के अनुमान में यह समझना होगा कि NaOH और Na₂CO₃ का आधा फीनॉलफ्थेलिन अंत्य बिन्दु पर और सोडियम कार्बोनेट का बचा आधा जो कि हाइड्रोजनकार्बोनेट के रूप में बचा रहता है मेथिल ओरेंज अंत्य बिन्दु पर उदासीनीकरण हो जाता है। सोडियम हाइड्रॉक्साइड और मिश्रण में सोडियम कार्बोनेट की गणना निम्न समीकरणों से कर सकते हैं।

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2(V_{\text{mo}} - V_{\text{phth}})M_{\text{HCl}}}{2V_s}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{[V_{\text{phth}} - 2(V_{\text{mo}} - V_{\text{phth}})]M_{\text{HCl}}}{V_s}$$

यहाँ $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ और M_{NaOH} क्रमशः सोडियम कार्बोनेट और सोडियम हाइड्रॉक्साइड की नमूने के विलयन में मोलरता है। V_s , अनुपात में प्रयुक्त मिश्रण विलयन का आयतन है। V_{phth} और V_{mo} , HCl के अनुपात में प्रयुक्त आयतन क्रमशः फीनॉलफ्थेलिन अंत्य बिंदु पर और मेथिल ओरेंज अंत्य बिंदु पर हैं। M_{HCl} मानक HCl की मोलरता है।

1.8 उत्तर

बोध प्रश्न

- 1) क) क्षारीय
 ख) उदासीन
 ग) क्षारीय
 घ) क्षारीय
 ड.) क्षारीय
- 2) क) एक
 ख) एक
 ग) दो
- 3) पहले परिवर्तन के लिए मेथिल ओरेंज तथा दूसरे परिवर्तन के लिए फीनॉलफ्थेलिन प्रयुक्त होगा।

अपचयोपचय अनुमापन द्वारा ऑक्सैलिक अम्ल का आकलन

प्रयोग की रूपरेखा

2.1 प्रस्तावना	नियम
उद्देश्य	आवश्यकताएँ
2.2 उपचयन—अपचयन: अपचयोपचय विभव	कार्यविधि प्रेक्षण
2.3 अपचयोपचय अनुमापन अपचयोपचय अनुमापन वक्र अपचयोपचय सूचक	परिकलन परिणाम
2.4 ऑक्सैलिक अम्ल का परमैंगनेटोमिति द्वारा आकलन	2.5 उत्तर

2.1 प्रस्तावना

प्रयोग 1 में आपने अम्ल-क्षारक अनुमापनों के सिद्धान्तों व उनके अनुप्रयोगों के विषय में सीखा था। अनेक वैश्लेषिक निर्धारणों में एक अन्य प्रकार के महत्त्वपूर्ण 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 विद्युत-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 प्रयोग 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 पर अपचयाक पर निर्भर करते हैं। इनमें महत्त्वपूर्ण प्रकार के अनुमापन हैं: परमैंगनेटोमिति (permanganometry) जिसमें पोटैशियम परमैंगनेट (KMnO_4) का उपयोग होता है

तथा क्रोमेटोमिति (Chromatometry) जिसमें पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) का उपयोग होता है। इस प्रयोग में आप परमैंगनेट का उपयोग करके ऑक्सैलिक अम्ल का आकलन करेंगे तथा प्रयोग 3 में मोर लवण में क्रिस्टलन जल के आकलन में समान उपचायक का उपयोग करेंगे। प्रयोग 4 एक अन्य उपचायक अर्थात्, पोटैशियम परमैंगनेट के उपयोग द्वारा आयरन के आकलन से संबंधित है।

उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- ❖ उपचयन, अपचयन तथा अपचयोपचय अनुमापनों को परिभाषित कर सकेंगे;
- ❖ अपचयोपचय अनुमापनों में अपचयोपचय विभव के महत्व का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ अपचयोपचय अनुमापन वक्रों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ विभिन्न प्रकार के अपचयोपचय सूचकों के इस्तेमाल का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ परमैंगनेटोमिति के नियम की व्याख्या कर सकेंगे; तथा
- ❖ ऑक्सैलिक अम्ल के विलयन में अपचयोपचय अनुमापन विधि अर्थात् परमैंगनेटोमिति को लागू कर सकेंगे।

2.2 उपचयन—अपचयन : अपचयोपचय विभव

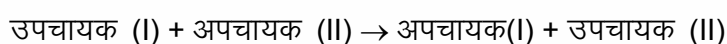
इस भाग में हम संक्षेप में उपचयन व अपचयन अभिक्रियाओं के सिद्धान्त का पुनरावर्तन करेंगे। उपचयन वह प्रक्रिया है जिसमें एक परमाणु या एक आयन अपने एक या अधिक इलेक्ट्रॉन खोता है, उदाहरणार्थ:



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



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,



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 potenial)** की तुलना द्वारा किया जाता है। अपचयोपचय विभव, अभिकर्मक

उपचायक इलेक्ट्रॉन लेकर अपचित (reduced) हो जाता है, उदाहरणार्थ, समीकरण 2.2 में Cl_2 और अपचायक इलेक्ट्रॉन खोकर उपचित (oxidised) हो जाता है, उदाहरणार्थ, समीकरण 2.1 में Fe^{2+} .

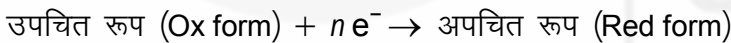
(reagent) की उपचयन अथवा अपचयन की प्रबलता का मात्रात्मक अभिलक्षण होता है।
आइए अपचयोपचय विभव के महत्व को समझने का प्रयत्न करें।

अपचयोपचय विभव

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 Fe^{3+} व 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 ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) तब यह प्लैटिनम इलेक्ट्रोड से इलेक्ट्रॉन लेता है तथा उसको धनावेशित कर देता है, दूसरी तरफ, यदि इस निकाय के अपचयन गुण हैं ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) 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 ऐसे 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। ऐसे सेल का विद्युत्-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, Fe^{2+} अपचायक के विलयन में हमेशा थोड़े Fe^{3+} आयन विद्यमान रहते हैं तथा MnO_4^- उपचायक के विलयन में हमेशा 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, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Mn^{7+}/Mn^{2+} , इत्यादि। एक साधारण अपचयन अभिक्रिया के लिए,



अपचयन विभव, E को नेन्स्ट समीकरण (Nernst Equation) द्वारा दिया जाता है:

$$E = E^0 + \frac{R}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \dots(2.3)$$

इस समीकरण में,

R = गैस स्थिरांक (= 8.314 जूल मोल⁻¹ के⁻¹)

T = परम ताप (Absolute temperature, K)

F = फ़ैराडे स्थिरांक (= 96,500 C)

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

n = दिए या लिए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या

जब $[Ox] = [Red]$ होता है तो समीकरण 2.3 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। 300K पर, समीकरण 2.3 में R , T तथा F के मान रखकर हमें निम्न समीकरण प्राप्त होगी,

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \dots(2.4)$$

रासायनिक अभिक्रिया तथा विलयन का विभव ज्ञात करके, हम नेन्स्ट 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 हों तब विलयन के विभव का परिकलन किया जा सकता है।

बोध प्रश्न 1

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

- हाइड्रोजन अणु का हाइड्रोजन आयनों में उपचयन
- सल्फाइड आयनों का सल्फर में उपचयन
- क्लोरीन अणु का क्लोराइड आयनों में अपचयन
- क्यूप्रस आयनों का क्यूप्रिक आयनों में उपचयन
- ऑक्सीजन अणु का ऑक्साइड आयनों में अपचयन

2.3 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 में बताएँगे। इन संकल्पनाओं से आपको ज्ञात होगा कि अपचयोपचय सूचक तथा विभवमितीय विधियाँ किस प्रकार कार्य करती हैं।

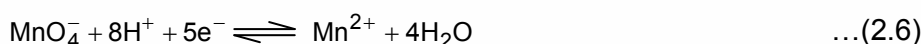
2.3.1 अपचयोपचय अनुमापन वक्र

समीकरण 2.4 से हम देखते हैं कि किसी अभिक्रिया का विभव उपचित/अपचित रूपों की आपेक्षित सांद्रताओं पर निर्भर करता है। अपचयोपचय अनुमापन के दौरान विलयन का विभव भी बदलता रहता है क्योंकि उपचित 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

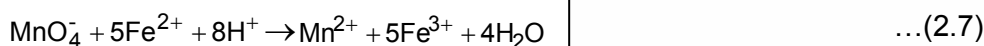
परिवर्तन दर्शाता है। हम सिद्धान्ततः अनुमापन के दौरान विभव में परिवर्तन का अध्ययन करने की कोशिश करेंगे जो अपचयोपचय अनुमापन वक्र (redox titration curve) कहलाते हैं। आइए, इसे फेरस आयन व पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन के बीच अनुमापन का उदाहरण देकर समझाएँ।

फेरस सल्फेट –पोटैशियम परमैंगनेट अनुमापन के लिए अपचयोपचय अनुमापन वक्र

FeSO₄ के KMnO₄ के साथ अम्लीय माध्यम में अनुमापन से परमैंगनेट आयन फेरस आयनों को फेरिक आयनों में उपचयित कर देते हैं और स्वयं द्विसंयोजी मैंगनीज आयनों में अपचयित हो जाते हैं। इसकी आयनी अभिक्रियाएँ निम्नलिखित हैं:



समीकरण 2.5 व 2.6 के योग से निम्न समीकरण प्राप्त होती है,



इस निकाय में दो अपचयोपचय युग्म हैं, अर्थात् Fe²⁺/Fe³⁺ और MnO₄⁻/Mn²⁺। 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 विभव के परिकलन के लिए हम नेर्स्ट समीकरण का उपयोग कर सकते हैं। इसके लिए समीकरण 2.3 में R, T, तथा n के मान रखते हुए युग्मों में से किसी भी मानक अपचयोपचय विभव का उपयोग किया जा सकता है। n के मान समीकरण 2.5 व 2.6 से प्राप्त किए जा सकते हैं।

इस प्रकार,

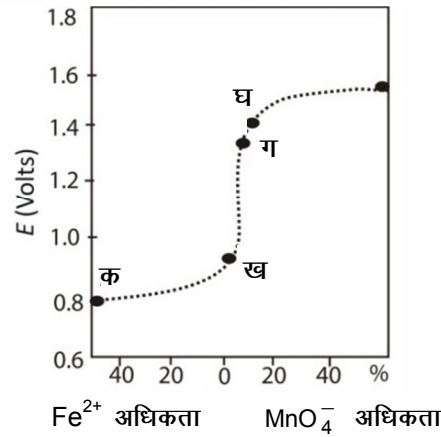
$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \dots(2.8)$$

$$E = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad \dots(2.9)$$

फिर भी, Fe²⁺/Fe³⁺ युग्म को तुल्यता बिंदु से पहले के क्षेत्र में तथा MnO₄⁻/Mn²⁺ 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। KMnO₄ डालने के बाद, MnO₄⁻ आयन कुछ फेरस आयनों को फेरिक आयनों में उपचयित कर देते हैं तथा उससे Fe²⁺ तथा Fe³⁺ आयनों के बीच कुछ विभव उत्पन्न होता है, चित्र 2.1 में बिन्दु क। जैसे-जैसे हम और अधिक परमैंगनेट डालते हैं, Fe³⁺ आयनों की मात्रा अधिक और Fe²⁺ आयनों की मात्रा कम होती जाती है जिससे विभव भी धीरे-धीरे बढ़ता जाता है (समीकरण 2.8)। तुल्यता बिन्दु से बिल्कुल थोड़ा पहले अंत्य बिन्दु को प्राप्त करने के लिए जितना KMnO₄ आवश्यक है उससे लगभग 0.1 सेमी³ कम होने

पर लगभग सारे फेरस आयन उपचित हो जाते हैं और विभव Fe^{2+}/Fe^{3+} निकाय के लिए, दी गई परिस्थितियों में अधिकतम के लगभग बराबर होता है; चित्र 2.1 में बिन्दु ख।



चित्र 2.1: फेरस सल्फेट-पोटैशियम परमैंगनेट अनुमापन के लिए अपचयोपचय अनुमापन वक्र तुल्यता बिन्दु पर विभव को निम्नलिखित सामान्य समीकरण द्वारा दर्शाया जाता है; चित्र 2.1 में बिन्दु ग :

$$E = \frac{aE_a^0 + bE_b^0}{a+b} \quad \dots(2.10)$$

इसमें E_a^0 तथा E_b^0 क्रमशः अपचायक तथा उपचायक के मानक विभव हैं और a तथा b संगत रससमीकरणमितीय गुणांक (stoichiometric coefficient) हैं। दिए गए उदाहरण में $E_a^0 = 0.77$ V, $E_b^0 = 1.51$ V, $a=1$, $b=5$ और $E=1.387$ V हैं।

तुल्यता बिंदु के एकदम बाद, Fe^{2+} की मात्रा बहुत ही कम होती है तथा परिकलन करना कठिन हो जाता है। ऐसे में MnO_4^-/Mn^{2+} युग्म द्वारा विभव का परिकलन किया जा सकता है क्योंकि इस अवस्था में MnO_4^- व Mn^{2+} आयनों की मात्रा का मूल्यांकन ज्यादा आसान होता है। इस अवस्था में विभव, MnO_4^-/Mn^{2+} युग्म के लिये निम्नतम के लगभग बराबर होता है, चित्र 2.1 में बिन्दु घ। इसके बाद और अधिक परमैंगनेट डालने से MnO_4^- तथा 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 सेमी³ $FeSO_4$ विलयन तथा परमैंगनेट विलयन के बीच अनुमापन के दौरान परिकलित अपचयोपचय विभव सारणी 2.1 में दिया गया है। यह अनुमापन $[H^+] = 1M$ में किया गया है। आपने देखा होगा कि MnO_4^-/Mn^{2+} युग्म के विभव के लिए समीकरण 2.1 में एक पद $[H^+]$ 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 उसे $1M$ 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 = 5 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 (ऐसीटिक 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 2.1: 0.1M FeSO₄ के 100 सेमी³ विलयन का 0.02 M KMnO₄ के विलयन के साथ [H⁺]=1M पर अनुमापन के समय अपचयोपचय विभव में परिवर्तन

KMnO ₄ का आयतन (सेमी ³)	अधिकता (सेमी ³)		$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$	परिकलन E =	अपचयोपचय विभव, E (V)
	FeSO ₄	KMnO ₄				
50	50	—	50:50=1	—	0.77+0.059 log1	0.770
91	9	—	91:9≈10	—	0.77+0.059 log10	0.829
99	1	—	99:1≈100	—	0.77+0.059 log100	0.888
99.9	0.1	—	99.9:0.1 ≈1000	—	0.77+0.059 log1000	0.947
100 (equiv. pt.)	0.0	0.0	100:0	—	$\frac{0.77 + 5 \times 1.51}{5.1}$	1.387*
100.1	—	0.1	—	0.1:100=0.001	$1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.001$	1.475
101.0	—	1.0	—	1:100=0.01	$1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.001$	1.487
110.0	—	10	—	10:100=0.1	$1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.001$	1.498
150	—	50	—	50:100=0.5	$1.51 + \frac{0.059}{5} \log 0.5$	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 नेन्स्ट 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 ओर 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 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।

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

2.3.2 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 अपचयोपचय अनुमापनों में हमें ऐसी रासायनिक स्पीशीज़ की आवश्यकता है जो उस विभव क्षेत्र में वर्ण परिवर्तन दर्शाए जो अंत्य बिंदु पर तीव्र विभव परिवर्तन के संगत हो। वह रासायनिक पदार्थ जो विलयन के विभव के निश्चित मान पर वर्ण परिवर्तन दर्शाता है, **उपचयन-अपचयन** अथवा **उपचयोपचय सूचक (redox indicator)** कहलाता है।

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 पर अभिक्रिया कर रही एक स्पीशीज़ अपना 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 फीनॉलफ्थेलिन या मेथिल औरेन्ज अथवा, क्रोमेटोमिति में डाइफेनिलऐमीन। ऐसे सूचक **आंतरिक सूचक (internal indicator)** कहलाते हैं। एक और तरीके में, एक ऐसा अभिकर्मक लिया जा सकता है जो आयन के निर्धारण के लिए बिंदु संपरीक्षण अभिकर्मक (spot test reagent) की तरह उपयोग में लाया जा सकता है। ऐसे सूचकों को विलयन के अंदर न डालकर बाहर ही 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। पोटैशियम फेरिसायनाइड, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **बाह्य सूचक (external indicator)** का एक उदाहरण है जिसका 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 आप पर आधारित निम्न प्रयोग करेंगे।

2.4 ऑक्सैलिक अम्ल का परमैंगनटोमिति द्वारा आकलन

परमैंगनेट की उपचयन की प्रबलता माध्यम पर निर्भर करती है; यह किसी विशिष्ट माध्यम में मैंगनीज़ की उपचयन अवस्था में परिवर्तन से संबंधित है।

जैसा कि पहले बताया गया है पोटैशियम परमैंगनेट एक अच्छा उपचायक है। इसका कई अनुमापनी निर्धारणों में उपयोग होता है जिनमें यह विधि **परमैंगनेटोमिति (permagnetometry)** कहलाती है। निर्धारणों में से इस विधि द्वारा आक्सैलिक अम्ल विलयन का अनुमापनी निर्धारण एक अत्यंत महत्वपूर्ण निर्धारण है।

2.4.1 नियम

पोटैशियम परमैंगनेट एक अच्छा उपचायक है तथा किसी उपयुक्त उपचायक की उपस्थिति में अपचित हो जाता है, उदाहरणार्थ, इस प्रयोग में ऑक्सैलेट आयनों की उपस्थिति में। इसका अपचयन अम्लीय, उदासीन या क्षारीय माध्यम में किया जा सकता है। अम्लीय माध्यम में परमैंगनेट आयन, MnO_4^- , Mn^{2+} में अपचित हो जाता है जैसा कि

$$5M_K V_K = M_F V_F$$

परमैंगनेटोमिति का उपयोग हाइड्रोजन परॉक्साइड, नाइट्राइटों तथा परसल्फेटों इत्यादि के आकलन में भी किया जाता है।

बोध प्रश्न 2

KMnO₄ व FeSO₄ विलयन के बीच तनु H₂SO₄ की उपस्थिति में अनुमापन के लिए रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।
(संकेत : इस अभिक्रिया के दो चरण होते हैं।)

बोध प्रश्न 3

KMnO₄ को प्राथमिक मानक की तरह उपयोग में क्यों नहीं ला सकते हैं ?

2.4.2 आवश्यकताएँ

उपकरण	रासायनिक पदार्थ
ब्यूरेट (50 सेमी ³)	1 फेरस अमोनियम सल्फेट, FeSO ₄ . (NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O
पिपेट (20 सेमी ³)	1 यह मोर-लवण (Mohr's salt) भी कहलाता है।
शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी ³)	2
परख नली	1 सल्फ्यूरिक अम्ल (1M)
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी ³)	1 ऑक्सैलिक अम्ल
बीकर (250 सेमी ³)	1 पोटैशियम परमैंगनेट
तोल बोतल	1
कीप (छोटी)	1
धावन बोतल	1
ब्यूरेट स्टैंड	1

दिए गए विलयन

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन : लगभग M/100; 0.35 ग्रा ऑक्सैलिकअम्ल डाइहाइड्रेट को जल में घोलकर बनाया जाता है तथा आयतनी फ्लास्क में आयतन को 250 सेमी³ तक पूरा कर लिया जाता है।

पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन में ऊपर का मेनिस्कस देखना सुविधाजनक होता है।

पोटैशियम परमैंगनेट विलयन (≈M/250) : इस विलयन को बनाने के लिए 0.20 ग्रा पोटैशियम परमैंगनेट को आसुत जल में घोलकर विलयन को और आसुत जल डालकर तनु किया जाता है जिससे उसका 250 सेमी³ आयतन प्राप्त हो जाए। इस विलयन को अधिक दिन रखने के लिए एंबर वर्ण की बोतल में अदीप्त स्थान में रखा जाता है क्योंकि प्रकाश की उपस्थिति में KMnO₄ का वियोजन शीघ्रता से होने लगता है जैसा नीचे दी गई अभिक्रिया में दिखाया गया है :



सूचक

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

2.4.3 कार्यविधि

जैसा कि ऊपर बताया गया है आपको लगभग $M/250$ का पोटैशियम परमैंगनेट का विलयन दिया गया है तथा ऑक्सैलिक अम्ल का विलयन भी दिया गया है जिसका आपको आकलन करना है। आपको फेरस अमोनियम सल्फेट जिसे मोर लवण भी कहते हैं का मानक विलयन बनाना होगा।

इस प्रयोग में तीन चरण हैं जो निम्न दिए गए हैं:

1. फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन बनाना
2. मानक फेरस अमोनियम सल्फेट के साथ अनुमापन द्वारा दिए गए KMnO_4 विलयन का मानकीकरण
3. मानकीकृत KMnO_4 विलयन के साथ दिए गए ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का अनुमापन

1. मानक फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन बनाने की विधि (सान्द्रता = $M/50$)

तोल बोतलन का लगभग द्रव्यमान प्राप्त कर लें। फिर इसको लगभग 1.956 ग्रा मोर-लवण के साथ सही-सही तोलें। लवण को एक काँच की कीप द्वारा 250 सेमी³ क्षमता की आयतनी फ्लास्क में डाल दें। लवण को तोल-बोतल के 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 पुस्तिका में लिख लें। आयतनी फ्लास्क में डाले गए मोर-लवण में तनु H_2SO_4 (1M) का लगभग 10 सेमी³ और आसुत जल का 60 सेमी³ डालें। लवण को अच्छी तरह घोल लें, यदि आवश्यक हो तो और जल डालें। अंत में और आसुत जल सावधानीपूर्वक डालकर विलयन का आयतन चिन्ह तक प्राप्त कर लें।

पूर्वावधान : यदि विलयन भूरे 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।

2. पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का मानकीकरण

ब्यूरेट में दिया गया KMnO_4 विलयन डालकर आधानी (स्टैंड) में क्लैम्प की सहायता से खड़ा कर दें। ब्यूरेट पाठ्यांक को पढ़कर प्रेक्षण सारणी-1 में लिख लें। पिपेट की सहायता से फेरस अमोनियम सल्फेट का 20 सेमी³ विलयन एक 250 सेमी³ की शंक्वाकार फ्लास्क में डालें। विलयन में तनु H_2SO_4 का लगभग 10-15 सेमी³ 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 उसकी 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-1 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 जाएँ।

3. दिए गए ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का मानकीकृत KMnO_4 विलयन के साथ अनुमापन

दिए गए ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का 20 सेमी³ पिपेट की सहायता से निकालें, बराबर आयतन में तनु H_2SO_4 डालें। 60°C - 70°C तक गर्म करें तथा उपरोक्त तरीके से KMnO_4 के साथ अनुमापन करें। अनुमापन को दो सुसंगत फलांक प्राप्त होने तक दुहराएँ। पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी II में लिख दें।

बोध प्रश्न 4

क्या आप उस अपचयोपचय अनुमापन में अम्लीय माध्यम बनाने के लिए H_2SO_4 के स्थान पर HCl या HNO_3 का उपयोग कर सकते हैं जिसमें HCl / HNO_3 एक उपचायक के रूप में इस्तेमाल होता है ? अपने उत्तर को स्पष्ट कीजिए।

2.4.4 प्रेक्षण

तेल बोतल का लगभग द्रव्यमान $= m_1 = g$

बोतल + फेरस अमोनियम सल्फेट का द्रव्यमान $= m_2 = g$

(लवण को फ्लास्क में डालने से पहले)

बोतल का द्रव्यमान (लवण को फ्लास्क में डालने के बाद) $= m_3 = \dots\dots g$

फेरस अमोनियम सल्फेट का द्रव्यमान $= m_2 - m_3 = m_1 = \dots\dots g$

फेरस अमोनियम सल्फेट का मोलर द्रव्यमान $= 392.15 \text{ g mol}^{-1}$

फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन का बनाया गया आयतन $= V = 250 \text{ cm}^3$

फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन की मोलरता $(M) = \frac{m \times 1000}{\text{मोलर द्रव्य मान} \times 250} \text{ मोल डेमी}^{-3}$

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

$$= \dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

प्रेक्षण सारणी I : अमोनियम सल्फेट विलयन व पोटैशियम परमैंगनेट के बीच अनुमापन

क्र० संख्या	मोर लवण विलयन का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		KMnO ₄ का आयतन (सेमी ³) (अंतिम – प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

प्रेक्षण सारणी II : दिए गए ऑक्सैलिक अम्ल विलयन व पोटैशियम परमैंगनेट विलयन के बीच अनुमापन

क्र० संख्या	ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		KMnO ₄ का आयतन (सेमी ³) (अंतिम – प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

2.4.5 परिकलन

पोटैशियम परमैंगनेट की सांद्रता का आकलन

FAS विलयन की मोलरता = $M_1 = \dots\dots\dots$ मोल डेमी⁻³

FAS का लिया गया आयतन = $V_1 = \dots\dots\dots 20$ सेमी³

KMnO₄ का प्रयुक्त आयतन (सारणी-I से) = $V_2 = \dots\dots\dots$ सेमी³

KMnO₄ विलयन की मोलरता = $M_2 = ?$

निम्न मोलरता समीकरण (समीकरण 4.12) का उपयोग करके,

$$M_1 V_1 = 5 M_2 V_2$$

$$\begin{aligned} \text{KMnO}_4 \text{ विलयन की मोलरता} &= M_2 = \frac{M_1 V_1}{5 V_2} \\ &= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

दिए गए ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की सांद्रता का आकलन

KMnO₄ की मोलरता = $M_3 = M_2 = \dots\dots\dots$ मोल डेमी⁻³

KMnO₄ का प्रयुक्त आयतन = $V_3 = \dots\dots\dots$ सेमी³

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का लिया गया आयतन = $V_4 = \dots\dots\dots 20$ सेमी³

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की मोलरता = $M_4 = ?$

निम्न मोलरता समीकरण का उपयोग करते हुए,

$$2M_4V_4 = 5M_3V_3$$

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की मोलरता

$$M_4 = \frac{5M_3V_3}{5V_4} = \dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की सांद्रता $M_4 \times 126$ ग्राम डेमी⁻³

2.4.6 परिणाम

दिए गए आक्सैलिक अम्ल विलयन की सांद्रता = ग्रा डेमी⁻³।

इस मान की तुलना आप उस वास्तविक मान से कर सकते हैं जिसे आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

2.5 उत्तर

बोध प्रश्न

- $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$
 - $S^{2-} \rightarrow S + 2e$
 - $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$
 - $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$
 - $O_2 + 2e \rightarrow 2O^{2-}$
- $$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$$

$$[2FeSO_4 + H_2SO_4 + (O) \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O] \times 5$$

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$
- $KMnO_4$ शुद्ध नहीं होता है तथा इसमें हमेशा इसके अपचयन उत्पाद होते हैं जैसे MnO_4^- इसके अलावा जल में उपस्थित अपचायक इसका आसानी से वियोजन करता है।
- HCl एक अपचायक की भाँति कार्य करता है तथा Cl_2 में उपचित हो जाता है; चूँकि HNO_3 एक उपचायक की भाँति कार्य करता है तथा $KMnO_4$ से प्रतियोगी अभिक्रिया दर्शाता है इसलिए HCl या HNO_3 को H_2SO_4 के स्थान पर उपयोग में नहीं लाया जा सकता है।

मोर लवण में क्रिस्टल जल का आकलन

प्रयोग की रूपरेखा

3.1 प्रस्तावना	3.4 कार्यविधि
उद्देश्य	3.5 प्रेक्षण
3.2 नियम	3.6 परिकलन
3.3 आवश्यकताएँ	3.7 परिणाम

3.1 प्रस्तावना

पिछले प्रयोग में आपने परमैंगनेटोमिति पर आधारित अपचयोपचय अनुमापन के विषय में सीखा तथा एक प्रयोग किया था। उस अनुमापन में अम्लीय माध्यम से KMnO_4 के साथ अपचायक-ऑक्सैलिक अम्ल के अनुमापन से आपने ऑक्सैलिक अम्ल की सांद्रता का निर्धारण किया था। एक अन्य अपचायक मोर लवण के मानक विलयन के साथ अनुमापन द्वारा KMnO_4 विलयन का मानकीकरण किया था। तीसरे प्रयोग में आप परमैंगनेटोमिति पर आधारित एक अन्य अनुमापन करेंगे जिसमें मोर लवण में क्रिस्टलन जल की संख्या का निर्धारण किया जाएगा। अगले प्रयोग में आप एक अन्य प्रकार के अपचयोपचय अनुमापन के विषय में सीखेंगे तथा प्रयोग करेंगे। इसे क्रोमेटोमिति कहते हैं जिसमें उपचायक के रूप में $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ का उपयोग होता है।

उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- ❖ परमैंगनेटोमिति में सम्मिलित नियम का कथन दे सकेंगे तथा उसकी व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ ऑक्सैलिक अम्ल का मानक विलयन बना सकेंगे;
- ❖ दिए गए पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन को मानकीकृत कर सकेंगे; तथा
- ❖ परमैंगनेटोमिति द्वारा मोर लवण में क्रिस्टलन जल की संख्या का निर्धारण कर सकेंगे।

3.2 नियम

मोर लवण (जलयुक्त फेरस अमोनियम सल्फेट) में क्रिस्टलन जल के निर्धारण में हम पहले इसका ज्ञात सांद्रता (ग्रा डेमी⁻³) वाला विलयन बनाते हैं। परमैंगनेटोमिति द्वारा फिर हम इसे निर्जलीय फेरस अमोनियम सल्फेट के रूप में आकलित करते हैं। वास्तव में ली गई इस प्रकार सांद्रता (ग्रा डेमी⁻³) को निम्न तरीके से क्रिस्टलन जल के निर्धारण में प्रयुक्त किया जाता है।

मान लीजिए कि मोर लवण में जलयोजन के जल की संख्या 'x' है; मोर लवण के मोलर द्रव्यमान को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :

$$\begin{aligned} \text{मोर लवण का मोलर द्रव्यमान} &= \text{निर्जलीय लवण का मोलर द्रव्यमान} + 18x \\ &= 284 + 18x \end{aligned}$$

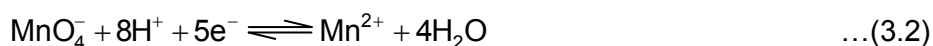
माना कि विलयन को बनाने के लिए मोर लवण की ली गई मात्रा = A ग्रा

माना कि परमैंगनेटोमिति द्वारा निर्धारित निर्जलीय लवण की मात्रा = B ग्रा

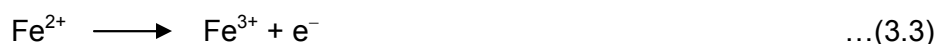
तब हम समीकरण निम्न प्रकार से लिख सकते हैं

$$\frac{A}{B} = \frac{284 + 18x}{284} \quad \dots(3.1)$$

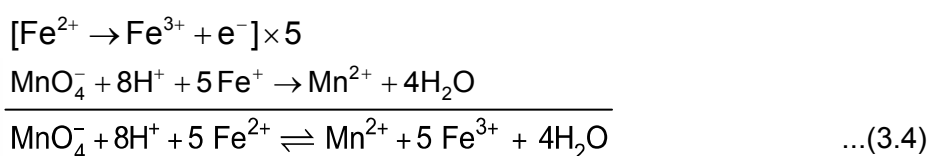
A और B को ज्ञात करके मोर लवण में जलयोजन के जल की संख्या, x के मान को समीकरण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है। आइए परमैंगनेटोमिति द्वारा मोर लवण में क्रिस्टलन जल के निर्धारण को देखें। जैसा पिछले प्रयोग में चर्चा की गई है, पोटैशियम परमैंगनेट एक उपचायक होता है तथा उचित उपचायक की उपस्थिति में अपचित होता है। इस प्रयोग में हम इसे मोर लवण—एक उपचायक के साथ अनुमापित करेंगे। अम्लीय, उदासीन तथा क्षारीय माध्यम में परमैंगनेट आयन, MnO_4^- अपचित होते हैं। निम्नलिखित समीकरण के अनुसार ये Mn^{2+} आयन में अपचित होता है।



दूसरी तरफ मोर लवण (फेरस अमोनियम सल्फेट) द्वारा दिए गए Fe (II) आयन निम्नलिखित समीकरण के अनुसार Fe (III) आयनों में उपचयित हो जाते हैं



इलेक्ट्रॉनों की संख्या को संतुलित करने के बाद समीकरण 3.2 तथा 3.3 को जोड़कर अम्लीय माध्यम में मोर लवण और परमैंगनेट आयन के बीच अनुमापन की संपूर्ण आयनी समीकरण प्राप्त की जा सकती है।



समीकरण 3.4 के अनुसार, अम्लीय माध्यम में परमैंगनेट आयनों का एक मोल फेरस

आयनों के पाँच मोलों को उपचयित करता है। संगत मोलरता समीकरण को निम्न दिया गया है।

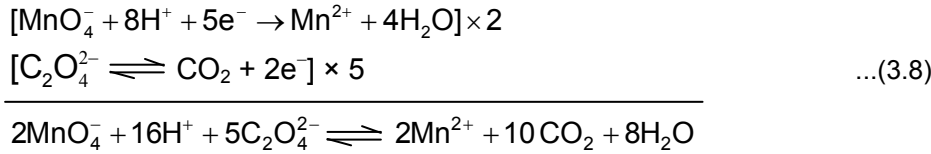
$$\frac{M_{\text{परमैंगनेट}} V_{\text{परमैंगनेट}}}{M_{\text{Fe(II)}} V_{\text{Fe(II)}}} = \frac{1}{5} \quad \dots(3.5)$$

$$5M_{\text{परमैंगनेट}} V_{\text{परमैंगनेट}} = M_{\text{Fe(II)}} V_{\text{Fe(II)}} \quad \dots(3.6)$$

जैसा आप जानते हैं कि KMnO_4 एक द्वितीयक मानक है तथा किसी प्राथमिक मानक के साथ इसका मानकीकरण करना पड़ता है। इस प्रयोग में हम प्राथमिक मानक के रूप में ऑक्सैलिक अम्ल का उपयोग करेंगे। निम्नलिखित समीकरण के अनुसार ऑक्सैलेट आयन CO_2 में उपचयित हो जाते हैं।



इलेक्ट्रॉनों की उचित संख्या को संतुलित करके परमैंगनेट आयन तथा ऑक्सैलेट आयन के बीच संपूर्ण अभिक्रिया समीकरण 3.2 तथा 3.7 को जोड़कर प्राप्त की जा सकती है।



समीकरण 3.8 के अनुसार अम्लीय माध्यम में परमैंगनेट आयनों के दो मोल ऑक्सैलेट आयनों के पाँच मोलों को उपचयित करते हैं। संगत मोलरता समीकरण निम्नलिखित होगी।

$$\frac{M_{\text{परमैंगनेट}} V_{\text{परमैंगनेट}}}{M_{\text{ऑक्सैलेट}} V_{\text{ऑक्सैलेट}}} = \frac{2}{5} \quad \dots(3.9)$$

$$5M_{\text{परमैंगनेट}} V_{\text{परमैंगनेट}} = 2M_{\text{ऑक्सैलेट}} V_{\text{ऑक्सैलेट}} \quad \dots(3.10)$$

3.3 आवश्यकताएँ

उपकरण	रासायनिक पदार्थ
ब्यूरेट (50 सेमी ³)	फेरस अमोनियम सल्फेट
पिपेट (20 सेमी ³)	ऑक्सैलिक अम्ल
शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी ³)	सल्फ्यूरिक अम्ल (1M)
परखनली	पोटैशियम परमैंगनेट
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी ³)	
बीकर (250 सेमी ³)	
तोल बोतल	
कीप (छोटी)	
धावन बोतल	
ब्यूरेट स्टैंड तथा क्लैप	

दिए गए विलयन

मोर लवण विलयन (8 ग्रा डेमी⁻³) : 8 ग्रा मोर लवण को सही-सही तोलकर 1डेमी³ के आयतनी फ्लास्क में स्थानांतरित करके इस विलयन को बनाया जाता है। इस फ्लास्क में लगभग 10 सेमी³ तनु H₂SO₄ (1M) तथा लगभग 50 सेमी³ आसुत जल डाला जाता है जिससे कि लवण पूर्ण रूप से घुल जाए। आयतनी फ्लास्क में और अधिक आसुत जल डालकर आयतन को चिन्ह तक पूरा कर लेते हैं।

पोटैशियम परमैंगनेट का लगभग M/250 विलयन : 0.16 ग्राम पोटैशियम परमैंगनेट को आसुत जल में घोलकर तथा फिर 250 सेमी³ के आयतन तक पूरा करके इस विलयन को बनाया जाता है। इसको फिर एक अंधेरे स्थान पर अधिकतर एम्बर वर्ण की बोतल में कुछ दिन के लिए भंडारित किया जाता है। पोटैशियम परमैंगनेट को अंधेरे में इसलिए भंडारित किया जाता है क्योंकि निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा प्रकाश KMnO₄ के अपघटन को उत्प्रेरित करता है।



सूचक

KMnO₄ एक स्वतः सूचक के समान कार्य करता है इसलिए किसी और सूचक की आवश्यकता नहीं होती है।

3.4 कार्यविधि

जैसा उपरोक्त प्रदर्शित है, आपको लगभग M/50 पोटैशियम परमैंगनेट विलयन तथा आकलित किया जाने वाला मोर लवण का विलयन दिया गया है। आपको ऑक्सैलिक अम्ल का मानक विलयन तैयार करना होगा। प्रयोग में तीन चरण सम्मिलित हैं।

1. ऑक्सैलिक अम्ल का मानक विलयन बनाना
 2. ऑक्सैलिक अम्ल के मानक विलयन के साथ अनुमापन द्वारा दिए गए KMnO₄ विलयन का मानकीकरण
 3. मानकीकृत KMnO₄ विलयन के साथ दिए गए मोर लवण विलयन का अनुमापन
- 1. ऑक्सैलिक अम्ल का मानक विलयन (M/20)**

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान प्राप्त कर लें। फिर इसको लगभग 0.35 ग्रा ऑक्सैलिक अम्ल के साथ सही-सही तोलें। कांच की कीप द्वारा इसे 250 सेमी³ की क्षमता वाले शुष्क एवं साफ आयतनी फ्लास्क में स्थानांतरित कर लें। ऑक्सैलिक अम्ल को स्थानांतरित करने के बाद अम्ल का सही-सही द्रव्यमान ज्ञात कर लें। दोनों द्रव्यमानों के अंतर से स्थानांतरित ऑक्सैलिक अम्ल की वास्तविक मात्रा मिल जाती है। इन मानों को अपनी प्रेक्षण पुस्तिका में रिकार्ड कर लें। आयतनी फ्लास्क में 30-40 सेमी³ आसुत जल डालकर अम्ल को पूरी तरह घोल लें, यदि आवश्यक हो तो और जल डालें। अंत में सावधानीपूर्वक आसुत जल डालकर आयतन को चिन्ह तक पूरा कर लें।

2. पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का मानकीकरण

ब्यूरेट में दिया गया KMnO_4 विलयन डालकर आधानी (स्टैंड) में क्लैम्प की सहायता से खड़ा कर दें। ब्यूरेट पाठ्यांक को पढ़कर प्रेक्षण-सारणी 1 में लिख लें। पिपेट की सहायता से फेरस अमोनियम सल्फेट का 20 सेमी³ विलयन एक 250 सेमी³ की शंक्वाकार फ्लास्क में डालें। विलयन में तनु H_2SO_4 का लगभग 10–15 सेमी³ डालें। इसके लिए 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 उसकी समान मात्रा ही डालें।

थोड़ी थोड़ी मात्रा में धीरे-धीरे KMnO_4 विलयन डालते हुए फेरस अमोनियम सल्फेट (FAS) के विलयन का अनुमापन करें। KMnO_4 विलयन के डालने से जो गुलाबी वर्ण प्राप्त हुआ 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-1 में लिख लें। दोनों पाठ्यांकों का अंतर अनुमापन में आवश्यक KMnO_4 के आयतन को बताता है।

3. मानकीकृत KMnO_4 विलयन का दिए गए मोर लवण विलयन के साथ अनुमापन दिए गए ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का 20 सेमी³ पिपेट की सहायता से निकालें, बराबर आयतन में तनु H_2SO_4 डालें, 60°C - 70°C तक गर्म करें तथा उपरोक्त तरीके से KMnO_4 के साथ अनुमापन करें। अनुमापन को दो सुसंगत फलांक प्राप्त होने तक दुहराएँ। पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी II में लिख लें।

3.5 प्रेक्षण

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान	= $m_1 = \dots\dots$ ग्रा
बोतल + ऑक्सैलिक अम्ल का द्रव्यमान(फ्लास्क में डालने से पहले)	= $m_2 = \dots\dots$ ग्रा
बोतल का द्रव्यमान (ऑक्सैलिक अम्ल को फ्लास्क में डालने के बाद)	= $m_3 = \dots\dots$ ग्रा
ऑक्सैलिक अम्ल का द्रव्यमान	= 126.06 ग्रा मोल ⁻¹
ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का बनाया गया आयतन (V)	= 250 सेमी ³
ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की मोलरता (M_1)	= $\frac{m \times 1000}{\text{मोलर द्रव्यमान} \times 250}$ मोल डेमी ⁻³
	= $\frac{m \times 4}{126.06}$ मोल डेमी ⁻³
	= $\dots\dots$ मोल डेमी ⁻³

प्रेक्षण सारणी I : ऑक्सैलिक अम्ल विलयन व पोटैशियम परमैंगनेट के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		KMnO ₄ का आयतन (सेमी ³) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

प्रेक्षण सारणी II : दिए गए मोर लवण विलयन व पोटैशियम परमैंगनेट विलयन के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	मोर लवण विलयन का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		KMnO ₄ का आयतन (सेमी ³) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

3.6 परिकलन

पोटैशियम परमैंगनेट की प्रबलता का आकलन

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की मोलरता = M_1
= मोल डेमी⁻³

ऑक्सैलिक अम्ल विलयन का आयतन = V_1
= 20 सेमी³

KMnO₄ विलयन का प्रयुक्त आयतन = V_2
= सेमी³

KMnO₄ विलयन की मोलरता = $M_2 = ?$

मोलरता समीकरण का उपयोग करके (समीकरण 3.10)

$5 M_{\text{परमैंगनेट}} V_{\text{परमैंगनेट}} = 2 M_{\text{ऑक्सैलेट}} V_{\text{ऑक्सैलेट}}$

$5 M_2 V_2 = 2 M_1 V_1$

KMnO₄ विलयन की मोलरता $M_2 = \frac{2 M_1 V_1}{5 V_2}$ = मोल डेमी⁻³

दिये गए मोर लवण विलयन की प्रबलता का आकलन

$$\begin{aligned} \text{KMnO}_4 \text{ विलयन की मोलरता} &= M_3 = M_2 \\ &= \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{KMnO}_4 \text{ का प्रयुक्त आयतन} &= V_3 \\ &= \dots\dots\dots \text{सेमी}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{मोर लवण का लिया गया आयतन} &= V_4 \\ &= 20 \text{ सेमी}^3 \end{aligned}$$

$$\text{मोर लवण की मोलरता} = M_4 = ?$$

मोलरता समीकरण (3.6) का उपयोग करके

$$5 M_{\text{परमैंगनेट}} V_{\text{परमैंगनेट}} = 2 M_{\text{Fe(II)}} V_{\text{Fe(II)}}$$

$$5 M_3 V_3 = M_4 V_4$$

मोर लवण विलयन की मोलरता

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

$$\begin{aligned} \text{मोर लवण की सांद्रता (निर्जलीय)} &= M_4 \times 284 \text{ ग्राडेमी}^{-3} \\ &= B = \dots\dots\dots \text{ग्राडेमी}^{-3} \end{aligned}$$

जल के क्रिस्टलन की संख्या का निर्धारण

विलयन को बनाने के लिए मोर लवण की ली गई मात्रा = A ग्राम

(मोर लवण के लिए ली गई वास्तविक मात्रा आपके परामर्शदाता आपको बताएंगे।)

परमैंगनेटोमितिद्वारा निर्धारित निर्जलीय लवण की मात्रा = B ग्राम

समीकरण 3.1: के अनुसार

$$\frac{A}{B} = \frac{284 + 18x}{284} \dots(3.1)$$

A तथा B के लिए मान प्रतिस्थापित कीजिए और x के लिए हल कीजिए।

3.7 परिणाम

मोर लवण में जलयोजन की संख्या =

उपरोक्त मान की तुलना मोर लवण की बोतल पर दिए गए वास्तविक मान के साथ की जा सकती है।

आंतरिक सूचक का उपयोग करके क्रोमेटोमिति द्वारा आयरन(II) आयनों का आकलन

प्रयोग की रूपरेखा

4.1	प्रस्तावना	4.5	प्रेक्षण
	उद्देश्य	4.6	परिकलन
4.2	नियम	4.7	परिणाम
4.3	आवश्यकताएँ	4.8	उत्तर
4.4	कार्यविधि		

4.1 प्रस्तावना

प्रयोग 2 में आपने अपचयोपचय अनुमापनों की संकल्पना का अध्ययन किया तथा इस प्रकार के एक अनुमापन, परमैंगनेटोमिति का उपयोग किया। आपने परमैंगनेटोमिति में दिए गए विलयन में Fe^{2+} आयन के आकलन के लिए पोटैशियम परमैंगनेट का उपचायक के रूप में उपयोग किया है।

चौथे प्रयोग में आप एक अन्य अपचयोपचय अनुमापन करेंगे जो उपचायक के रूप में पोटैशियम डाइक्रोमेट का उपयोग करता 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 $KMnO_4$ स्वयं सूचक का कार्य करता है जबकि क्रोमेटोमिति में सूचक की आवश्यकता होती है।

अगले 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।

बोध प्रश्न 1

- (क) $K_2Cr_2O_7$ व $FeSO_4$ विलयन के बीच तनु H_2SO_4 की उपस्थिति में अनुमापन के लिए रासायनिक अभिक्रिया दीजिए। (संकेत : यह अभिक्रिया दो चरणों में होती है।)
- (ख) $K_2Cr_2O_7$ केवल अम्लीय माध्यम में ही क्यों उपचायक की भाँति अभिक्रिया करता है, व्याख्या कीजिए।

बोध प्रश्न 2

नीचे दिए गए सही कथन में \checkmark तथा गलत में \times का चिन्ह लगाइए।

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

- $K_2Cr_2O_7$ शुष्क अवस्था तथा विलयन दोनों में $KMnO_4$ से अधिक स्थायी होता है।
- $K_2Cr_2O_7$ का विलयन गहरे वर्ण का नहीं होता है।
- $K_2Cr_2O_7$ अतृप्त HCl द्वारा अपचित नहीं होता है जब तक कि 1M या 2M सांद्रता का अम्ल न लिया जाए।
- $K_2Cr_2O_7$ को आसानी से तोला जा सकता है।

4.3 आवश्यकताएँ**उपकरण****रासायनिक द्रव्य**

ब्यूरेट (50 सेमी ³)	-1	फेरस अमोनियम सल्फेट FAS (मोर-लवण)
पिपेट (20 सेमी ³)	-1	तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (1M)
शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी ³)	-1	फॉस्फोरिक अम्ल (85%)
बीकर (250 सेमी ³)	-1	
तोल बोतल	-1	
कीप (छोटी)	-1	
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी ³)	-1	
धावन बोतल	-1	
ब्यूरेट स्टैंड	-1	

दिए गए विलयन

फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन (अज्ञात सांद्रता) : लगभग 8.0 ग्रा फेरस अमोनियम सल्फेट को आसुत जल तथा तनु H_2SO_4 में घोलकर तथा 1 डेमी³ आयतन तक पूरा करके इस विलयन को बनाया जाता है।

पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन (M/300) : इस विलयन को बनाने के लिए 0.245 ग्रा पोटैशियम डाइक्रोमेट को पहले थोड़ा आसुत जल में घोला जाता है और फिर विलयन में और अधिक आसुत जल डालकर उसे 250 सेमी³ बना लिया जाता है।

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

4.4 कार्य-विधि

जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि पोटैशियम 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 ज्ञात आयतन का विलयन बनाकर मानक विलयन प्राप्त किया जा सकता है। फिर भी, इस प्रयोग के लिए $K_2Cr_2O_7$ का लगभग M/300 विलयन दिया गया है जो मध्यवर्ती का कार्य करता है। आप को मानक फेरस अमोनियम सल्फेट लवण के विलयन साथ अनुमापन द्वारा इसकी मोलरता ज्ञात करनी है।

पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन में ऊपर का मेनिक्स देखना सुविधाजनक होता है।

इस प्रयोग में निम्न दिए गए तीन चरण होते हैं :

1. फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन बनाना

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान प्राप्त कर लें। फिर इसको लगभग 1.956 ग्रा मोर-लवण के साथ सही-सही तोलें। लवण को एक काँच की कीप द्वारा 250 सेमी³ क्षमता की आयतनी फ्लास्क में डाल दें। लवण को तोल-बोतल से निकालने के बाद बोतल का ठीक-ठीक द्रव्यमान प्राप्त कर लें। दोनों द्रव्यमान 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 का लगभग 10 सेमी³ और आसुत जल का 50 सेमी³ डालें। लवण को अच्छी तरह घोल लें, यदि आवश्यक हो तो और जल डालें अंत में और आसुत जल सावधानीपूर्वक डालकर विलयन का आयतन चिन्ह तक प्राप्त कर लें।

पूर्वावधान : यदि विलयन भूरे 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।

2. फेरस अमोनियम सल्फेट के मानक विलयन के साथ पोटैशियम डाइक्रोमेट के दिए गए विलयन का मानकीकरण

मानक फेरस अमोनियम सल्फेट का 20 सेमी³ विलयन पिपेट की सहायता से एक 250 सेमी³ की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। इसमें तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (1M) का

20 सेमी³ फॉस्फोरिक अम्ल का 5 सेमी³ तथा 5–10 बूँदे सूचक के विलयन की डालें। डाइक्रोमेट विलयन के साथ इसका अनुमापन करें। 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। अनुमापक के आयतन को सही-सही रिकार्ड कर लीजिए।

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

3. पोटैशियम डाइक्रोमेट के मानकीकृत विलयन के साथ फेरस अमोनियम सल्फेट के दिए गए विलयन का 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 फेरस अमोनियम सल्फेट का विलयन लें। इस अनुमापन से प्राप्त प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी II में लिख लें।

4.5 प्रेक्षण

तेल बोतल का लगभग द्रव्यमान	= $m_1 = \dots\dots\dots g$
बोतल + फेरस अमोनियम सल्फेट का द्रव्यमान (लवण को फ्लास्क में डालने से पहले)	= $m_2 = \dots\dots\dots g$
बोतल का द्रव्यमान (लवण को फ्लास्क में डालने के बाद)	= $m_3 = \dots\dots\dots g$
फेरस अमोनियम सल्फेट का द्रव्यमान	= $m_2 - m_3 = m = \dots\dots\dots g$
फेरस अमोनियम सल्फेट का मोलर द्रव्यमान	= $392.15 \text{ g mol}^{-1}$
फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन का बनाया गया आयतन	= 250 cm^3
फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन की मोलरता (M)	= $\frac{M \times 1000}{\text{मोलर द्रव्य मान} \times 250} \text{ मोल डेमी}^{-3}$
	= $\frac{M \times 4}{392.15} \text{ मोल डेमी}^{-3}$
	= $\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$

प्रेक्षण सारणी I : फेरस अमोनियम सल्फेट तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	FAS का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पादयांक		का आयतन (सेमी ³) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

प्रेक्षण सारणी II : फेरस अमोनियम सल्फेट के दिए गए विलयन तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन के बीच अनुमापन

क्रम संख्या	FAS का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		का आयतन (सेमी ³) (अंतिम-प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

4.6 परिकलन

K₂Cr₂O₇ का मानकीकरण

FAS विलयन की मोलरता = $M_1 = \dots\dots\dots$ मोल डेमी⁻³

FAS विलयन का लिया गया आयतन = $V_1 = 20$ सेमी³

K₂Cr₂O₇ विलयन का प्रयुक्त आयतन = V_2
(सारणी-I से) = $\dots\dots\dots$ सेमी³

K₂Cr₂O₇ विलयन की मोलरता = $M_2 = ?$

मोलरता समीकरण, $M_1V_1 = 6 M_2V_2$ का उपयोग करके K₂Cr₂O₇ की मोलरता

$$M_2 = \frac{M_1V_1}{6V_2} = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

फेरस अमोनियम सल्फेट से बनाए गए आयरन (II) के विलयन (FAS) की सांद्रता का आकलन

K₂Cr₂O₇ विलयन की मोलरता = $M_3 = M_2$
= $\dots\dots\dots$ मोल डेमी⁻³

K₂Cr₂O₇ विलयन का प्रयुक्त आयतन = $V_3 = 20$ सेमी³

आयरन (II) विलयन का लिया गया आयतन = $V_4 = \dots\dots\dots 20$ सेमी³

आयरन (II) विलयन की मोलरता = $M_4 = ?$

मोलरता समीकरण, $M_4 = \frac{6M_3V_3}{V_4}$ का उपयोग करके Fe(II) आयनों की मोलरता

= $\dots\dots\dots$ मोल डेमी⁻³

= दिए गए विलयन में मोलरता Fe(II) आयनों की × मोलर द्रव्यमान

= $M_4 \times 392.15$ ग्रा डेमी⁻³

$$= \dots\dots\dots \text{ग्रा डेमी}^{-3}$$

दिए गए FAS विलयन में आयरन(II) आयनों की सांद्रता = $\dots\dots\dots$ ग्रा डेमी⁻³

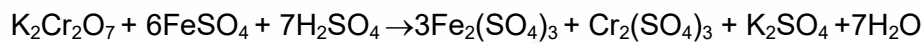
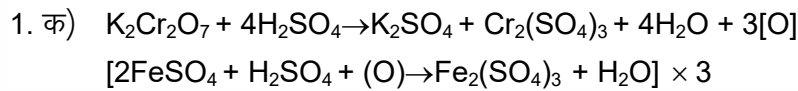
4.7 परिणाम

मोर लवण के दिए गए विलयन की सांद्रता = $\dots\dots\dots$ ग्रा डेमी⁻³

इस मान की तुलना आप उस वास्तविक मान से कर सकते हैं जिसे आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

4.8 उत्तर

बोध प्रश्न



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

2. i) \checkmark
 ii) \times
 iii) \checkmark
 iv) \times

आयोडोमिति द्वारा कॉपर(II) आयनों का आकलन

प्रयोग की रूपरेखा

5.1 प्रस्तावना	नियम
उद्देश्य	आवश्यकताएँ
5.2 आयोडीमिति तथा आयोडोमिति	कार्यविधि
आयोडीन सम्मिलित अनुमापनों में सूचक	प्रेक्षण
सोडियम थायोसल्फेट का मानकीकरण	परिकलन
5.3 सोडियम थायोसल्फेट का उपयोग करके कॉपर आयनों का आयोडोमितीय विधि द्वारा आकलन	परिणाम
	5.4 उत्तर

5.1 प्रस्तावना

पिछले तीन प्रयोगों में आपने दो अपचयोपचय अनुमापनों को किया है नामतः परमैंगनेटोमिति तथा क्रोमेटोमिति। एक अपचायक के रूप में आयोडीन का उपयोग करके इस प्रयोग में दिए गए एक विलयन में आप कॉपर(II) आयनों की मात्रा का आकलन करेंगे। आप यह समझ पाएंगे कि यह प्रयोग भी अपचयोपचय अभिक्रिया पर आधारित है। आयोडीन प्रयुक्त अपचयोपचय अभिक्रियाएँ दो प्रकार से हो सकती हैं जैसे कि अगले भाग में वर्णित है। आयोडोमितीय अनुमापनों में I_2/I^- अपचयोपचय अभिक्रिया का उपयोग होता है तथा सूचक के रूप में स्टार्च का इस्तेमाल करके अत्यंत बिंदु ज्ञात किया जाता है। क्यूप्रिक आयनों, Cu^{2+} के आयोडोमितीय निर्धारण का सिद्धांत, प्रयोग का विस्तृत कार्य-विधि के साथ दिया गया है।

उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- ❖ आयोडोमिति एवं आयोडीमिति को परिभाषित कर सकेंगे तथा उनके बीच अंतर बता सकेंगे;

- ❖ आयोडोमिति के नियम की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ Cu^{2+} आयनों के आकलन के लिए आयोडोमितीय विधि का उपयोग कर सकेंगे;
- ❖ प्रयोग के प्रेक्षणों को रिकार्ड कर सकेंगे; तथा
- ❖ दिए गए विलयन में Cu(II) आयनों की सांद्रता का परिकलन कर सकेंगे।

5.2 आयोडीमिति तथा आयोडोमिति

आयोडीन एक मंदउपचायक है और एक उपयुक्त अपचायक की उपस्थिति में आयोडाइड आयनों, I^- में निम्न समीकरण के अनुसार अपचित हो जाता है:



दूसरी तरफ, कई उपचायक I^- आयनों का 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 I_2 अनुमापक (titrant) के रूप में उपयोग होता है, **आयोडीमितीय अनुमापन (iodimetric titrations)** कहलाते हैं। चूँकि I_2 , पोटैशियम परमैंगनेट और पोटैशियम डाइक्रोमेट की तुलना में अत्यंतमंद उपचायक है इसलिए इसकी अनुप्रयोज्यता (applicability) सीमित है। इसके अलावा यह वाष्पशील प्रकृति का होता 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 मुक्त 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 (iodimetric titrations)** कहलाते हैं। चूँकि Cu^{2+} आयन उपचायक भी भाँति व्यवहार दर्शाकर 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 सहायता से ज्ञात 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 किंतु मुक्त हो रही आयोडीन के रूकने को नहीं।

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:

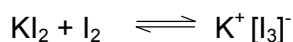
आयोडीमितीय अनुमापनों का उपयोग अपचायकों के आकलन में होता है जबकि आयोडोमितीय अनुमानों का उपयोग उपचायकों के लिए होता है।

आयोडीमिति : आयोडीन के साथ अनुमापन

आयोडोमिति : रासायनिक अभिक्रिया से उत्पन्न आयोडीन के साथ अनुमापन



KI के आधिक्य का इस्तेमाल इसलिए करना होता है क्योंकि I_2 की जल में विलेयता अत्यधिक कम है। आयोडीन, KI के साथ 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, I_3^- के रूप में विद्यमान रहती है और उसमें I_3^- आयन तथा I_2 के बीच साम्यावस्था होती है। अनुमापन के समय, जैसे-जैसे I_2 इस्तेमाल होती है वैसे-वैसे अधिक I_3^- आयन वियोजित होकर I_2 देते हैं जो थायोसल्फेट के साथ अभिक्रिया करता है। इसके अलावा, ऐसे अनुमापन को कम तापमान पर करना चाहिए क्योंकि I_2 वाष्पशील होता है और उच्च तापमान पर सूचक, स्टार्च अपनी सुग्राहिता (sensitivity) खो देता है।

बोध प्रश्न 1

I_2 के अनुमापक के रूप में उपयोग की दो सीमाएँ दीजिए।

5.2.1 आयोडीन सम्मिलित अनुमापनों में 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 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। एक सूचक के रूप में स्टार्च के इस गुण का लाभ उन अनुमापनों में उठाया जाता है जिनमें आयोडीन के साथ अभिक्रिया होती है।

स्टार्च के इस्तेमाल से अंत्य बिंदु निर्धारण की 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।

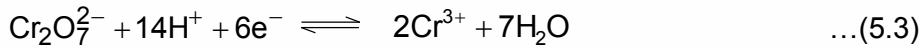
5.2.2 सोडियम थायोसल्फेट का मानकीकरण

जैसा कि उपरोक्त व्याख्या की गई है, आयोडोमिति में हम मुक्त हुई आयोडीन का मानकीकृत सोडियम थायोसल्फेट के विलयन के साथ अनुमान 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।

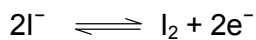
ऐसा इसलिए कि थायोसल्फेट, वायु में उपस्थित O₂ तथा जलमें घुल हुई CO₂ के साथ अभिक्रिया करता है। इसके अलावा कुछ सूक्ष्मजीव (microorganism) भी थायोसल्फेट का अपघटन करते हैं।

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

अम्लीय माध्यम में Cr₂O₇²⁻ आयन का Cr (III) में अपचयन होता है जैसा कि निम्न समीकरण में दिया गया है :



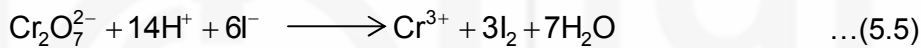
तथा KI से प्राप्त आयोडाइड आयनों का I₂ में उपचयन हो जाता है:



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,



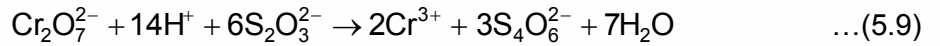
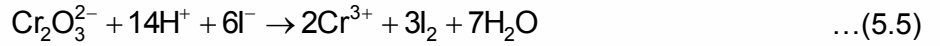
चूँकि Cr₂O₇²⁻ आयोडीन के 3 मोल को मुक्त करता है,



इसलिए समीकरण 5.6 (3 से गुणा करके) तथा समीकरण 5.7 का योग करके मुक्त आयोडीन के सोडियम थायोसल्फेट के साथ अनुमान के लिए संपूर्ण आयनी समीकरण प्राप्त किया जा सकता है,



समीकरण 5.5 तथा 5.8 का योग करके पोटैशियम आयोडाइड के आधिक्य की 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, साडियम थायोसल्फेट के 6 मोलों के तुल्य है। इसलिए, समीकरण मोलरता में मोलरताओं को निम्न संबंध द्वारा संबंधित किया जा सकता है।

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

अथवा $6M_1V_1 = M_2V_2$

गुणनखंड 6 यह दर्शाता है कि $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ का एक मोल, I_2 के 3 मोल मुक्त करता है जो सोडियम थायोसल्फेट के 6 मोलों के तुल्य है।

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।

5.3 सोडियम थायोसल्फाइड का उपयोग करके आयोडोमितीय विधि द्वारा कॉपर(II) आयनों का आकलन

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।

दिए गए विलयन में Cu(II) आयनों की सांद्रता के निर्धारण के लिए KI के आधिक्य की उपस्थिति में सूचक के रूप में स्टार्च का उपयोग करके सोडियम थायोसल्फेट के मानक विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है। सम्मिलित अनुमापन को **आयोडोमितीय अनुमापन** कहते हैं। आइए अनुमापन से सम्मिलित नियम तथा समीकरणों को सीखें।

5.3.1 नियम

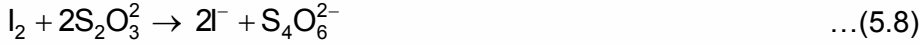
KI के आधिक्य की उपस्थिति में, अम्लीय माध्यम में Cu^{2+} और $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ के बीच अभिक्रिया में $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ का ट्रेट्राथायोनेट आयन, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ में उपचयन तथा Cu^{2+} का Cu^+ में अपचयन होता है। Cu^{2+} और KI के बीच अभिक्रिया को निम्न प्रकार से दर्शाया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



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



हम देखते हैं कि 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 :



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

इसलिए, मोलरता समीकरण में मान रखकर मोलरताओं को निम्न संबंध से संबंधित किया जाता है :

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

अथवा $M_3V_3 = M_4V_4$

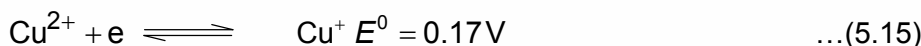
इसमें M_3 तथा M_4 क्रमशः सोडियम थायोसल्फेट तथा Cu(II) विलयनों की मोलरताएँ और V_3 एवं V_4 क्रमशः उनके आयतन दर्शाते हैं।

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



(आधिक्य में)

जबकि क्यूप्रिक आयन क्यूप्रस आयनों में अपचित होते हैं और आयोडाइड आयन आयोडीन में उपचित होते हैं। $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ और I_2 / 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 I_2 द्वारा Cu^+ का 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, Cu^+ का 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	संख्या	रासायनिक पदार्थ
ब्यूरेट (50 सेमी ³)	1	पोटैशियम डाइक्रोमेट
पिपेट (20 सेमी ³)	1	तनु सल्फ्यूरिक अम्ल
शंक्वाकार फ्लास्क (250 सेमी ³)	1	पोटैशियम आयोडाइड
बीकर (250 सेमी ³)	2	ग्लैशरल ऐसीटिक अम्ल
कीप (छोटी)	1	पोटैशियम थायोसायनेट
आयतनी फ्लास्क (250 सेमी ³)	1	आसुत जल
मापक सिलिंडर (10 सेमी ³)	1	कॉपर सल्फेट पेन्टाहाइड्रेट
परखनली		सोडियम थायोसल्फेट
आसुत जल के लिए धावन बोतल	1	स्टार्च
तोल बोतल	1	तनु अमोनिया विलयन
आयतनी फ्लास्क (1000 सेमी ³)	1	
ब्यूरेट स्टैंड	1	

दिए गए विलयन

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

Cu^{2+} आयनों का विलयन बनाने की विधि

कॉपर सल्फेट पेन्टाहाइड्रेट का 1.25 ग्रा सही-सही तोल लें तथा इसको 250 सेमी³ के मानक फ्लास्क में स्थानांतरित कर लें। इसको 20 सेमी³ जल में घोल लें तथा 1-2 सेमी³ ग्लैशरल ऐसीटिक अम्ल डालकर जल से 250सेमी³ तक पूरा कर लें ताकि M/50 का मानक विलयन प्राप्त हो जाए।

कॉपर सल्फेट का विलयन जल अपघटित हो जाता है। इसको रोकने के लिए विलयन में सल्फ्यूरिक अम्ल के समान खनिज अम्ल डाला जाता है। लेकिन किसी खनिज की उपस्थिति में आयोडीन मुक्त करने के लिए KI तथा CuSO_4 के बीच अभिक्रिया नहीं होती है। इसलिए कॉपर सल्फेट के विलयन में थोड़ा सा आधिक्य में अमोनिया डालकर अम्ल को उदासीनकृत किया जाता है।

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

यह विलयन आसुत जल के 1 डेमी³ में लगभग 5 ग्रा सोडियम थायोसल्फेट क्रिस्टलों को घोलकर बनाया जाता है। इसमें 0.2 ग्रा सोडियम बाइकार्बोनेट, एक परीक्षक (preservative), डालकर एक साफ बोतल में रख लिया जाता है। सोडियम थायोसल्फेट का विलयन अस्थायी होता है। ऑक्सीजन तथा विलीन CO₂ 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 सेमी³ 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 सेमी³ 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 उबालकर ठण्डा कर लिया जाता है। यह विलयन करीब-करीब निर्मल होना चाहिए। इसको डाट वाली बोतल में रखा जाता है। स्टार्च का विलयन इसे इस्तेमाल करने से थोड़ा पहले ही बनाना चाहिए।

पोटैशियम आयोडाइड का विलयन

यह विलयन आसुत जल के 100 सेमी³ में 5.0 ग्रा KI को घोलकर प्राप्त किया जाता है।

5.3.3 कार्यविधि

Cu(II) आयनों के आयोडोमितीय निर्धारण में निम्नलिखित तीन चरण सम्मिलित हैं:

1. पोटैशियम डाइक्रोमेट के मानक विलयन को बनाना
2. पोटैशियम डाइक्रोमेट के मानक विलयन के साथ सोडियम थायोसल्फेट विलयन का मानकीकरण
3. सोडियम थायोसल्फेट के मानकीकृत विलयन का दिए गए Cu(II) आयन के विलयन का अनुमापन

इन तीन चरणों की व्याख्या निम्नलिखित है।

1. पोटैशियम डाइक्रोमेट का मानक विलयन ($M / 300$)

एक काँच की तोल बोतल का अनुमानित द्रव्यमान ले लें। 0.245 ग्रा पोटैशियम डाइक्रोमेट को इस बोतल में डालकर पहले बतायी गयी विधि द्वारा सही-सही तोलें। इसे काँच की कीप द्वारा 250 सेमी³ क्षमता के आयतनी फ्लास्क में डालें। पोटैशियम डाइक्रोमेट को स्थानांतरित करने के बाद बोतल का सही-सही द्रव्यमान ज्ञात कर लें। दोनों द्रव्यमानों के अंतर द्वारा स्थानांतरित पोटैशियम डाइक्रोमेट की वास्तविक मात्रा मिला जाती है। इन मानों को अपनी नोट बुक में रिकार्ड कर लें। अंततः अधिक आसुत जल से सावधानीपूर्वक विलयन को फ्लास्क के चिन्हित चिन्ह तक बना लें।

2. सोडियम थायोसल्फेट के विलयन का मानकीकरण

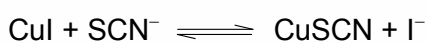
पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन का 20 सेमी³ की पिपेट द्वारा 250 सेमी³की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। इसमें 10 समी³ तनु सल्फ्यूरिक अम्ल और 1 ग्रा सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट डालकर ध्यानपूर्वक हिलाइए जिससके कार्बन डाइऑक्साइड उत्पन्न हो जाए। सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट द्वारा विलयन में उत्पन्न CO₂ वायु को विस्थापित करती है और वायु द्वारा आयोडाइड का उपचयन रोकती है। अभिक्रिया,

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$$

प्रकाश, ऊष्मा एवं वायु द्वारा उत्प्रेरित होती है। फिर विलयन में 0.5 ग्रा पोटैशियम आयोडाइड अथवा KI के 5% विलयन का 10 सेमी³ 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 फीका पीला वर्ण प्राप्त न हो जाए। अब इसमें 2 सेमी³ स्टार्च विलयन डालें और तब तक अनुमापन करें जब तक अनुमापक की केवल 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 में लिख लें। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फलांकों (concordant readings) के प्राप्त होने तक दोहराएँ।

3. मानकीकृत सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ कॉपर (II) के विलयन का अनुमापन

सोडियम थायोसल्फेट के विलयन के मानकीकरण के बाद आप Cu²⁺ आयनों के विलयन का अनुमापन कर सकते हैं। इसके लिए, कॉपर विलयन का 20 सेमी³ एक 250 सेमी³ की शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट की सहायता से लें। इसमें 0.5 ग्रा ठोस पोटैशियम आयोडाइड या KI के 5% विलयन का 10 सेमी³ 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 फीका पीला हो जाए तब उसमें स्टार्च के विलयन का 2 समी³ 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 I₃ का अवशोषण करता है जिसके परिणामस्वरूप I₂ की Na₂S₂O₃ अनुमापक के साथ अभिक्रिया बहुत मंद होती है। इसलिए, अंत्य बिंदु के काफी करीब, जब वर्ण हल्का नीला हो जाता है, तब 1 ग्रा पोटैशियम थायोसायनेट, KSCN डालें। इस अवस्था में डाला गया पोटैशियम थायोसायनेट CuI से अभिक्रिया करके CuSCN बनाता है। इस प्रकार यह सतह पर से आयोडीन को विस्थापित करके अभिक्रिया के लिए इसे 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 फलांकों के प्राप्त होने तक दोहराएँ।

बोध प्रश्न 3

आयोडोमितीय अनुमापनों के समय स्टार्च को अनुमापन के समापन के करीब डाला जाता है। क्यों ?

बोध प्रश्न 4

पोटैशियम डाइक्रोमेट का टाइट्रेंड 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 $=m_1 = \dots\dots\dots$ ग्रा

तोल बोतल + पोटैशियम डाइक्रोमेट $=m_2 = \dots\dots\dots$ ग्रा

तोल बोतल का द्रव्यमान ($K_2Cr_2O_7$ दूसरे पात्र में डालने के बाद) $=m_3 = \dots\dots\dots$ ग्रा

$K_2Cr_2O_7$ का स्थानांतरित द्रव्यमान $=m_2 - m_3 = m = \dots\dots$ ग्रा

पोटैशियम डाइक्रोमेट का मोलर द्रव्यमान $= 294.19$ ग्रा मोल⁻¹

$K_2Cr_2O_7$ का बनाया गया आयतन (V) $= \dots\dots\dots$ 250 सेमी³

$K_2Cr_2O_7$ विलयन की मोलरता $=M_1 = \frac{m \times 4}{\text{मोलर द्रव्यमान}}$ मोलडेमी⁻³

मोलर द्रव्यमान $= \frac{m \times 4}{294.19}$ मोल डेमी⁻³

$= \dots\dots\dots$ मोल डेमी⁻³

प्रेक्षण सारणी I : पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन व सोडियम थायोसल्फेट विलयन के बीच अनुमापन

क्र० संख्या	$K_2Cr_2O_7$ विलयन का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		$Na_2S_2O_3$ विलयन का आयतन (सेमी ³) (अंतिम - प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

प्रेक्षण सारणी II : मानकीकृत सोडियम थायोसल्फेट विलयन व दिए गए कॉपर(II) विलयन के बीच अनुमापन

क्र० संख्या	Cu (II) विलयन का आयतन (सेमी ³)	ब्यूरेट पाठ्यांक		Na ₂ S ₂ O ₃ विलयन का आयतन (सेमी ³) (अंतिम – प्रारंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1	20			
2	20			
3	20			

5.3.5 परिकलन

सोडियम थायोसल्फेट विलयन का मानकीकरण

$$K_2Cr_2O_7 \text{ विलयन की मोलरता} = M_1 = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

$$K_2Cr_2O_7 \text{ विलयन की आयतन} = V_1 = \dots\dots 20 \text{ सेमी}^3$$

$$Na_2S_2O_3 \text{ विलयन का प्रयुक्त आयतन (सारणी 1 से)} = V_2 = \dots\dots \text{सेमी}^3$$

$$Na_2S_2O_3 \text{ विलयन की मोलरता} = M_2 = ?$$

निम्न मोलरता समीकरण का उपयोग करते हुए,

$$6M_1V_1 = M_2V_2$$

$$Na_2S_2O_3 \text{ विलयन की मोलरता} = M_2 = \frac{6M_1V_1}{V_2} = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

दिए गए कॉपर (II) विलयन की सांद्रता का आकलन

$$Na_2S_2O_3 \text{ विलयन की मोलरता} = M_3 = M_2 = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

$$Na_2S_2O_3 \text{ विलयन का प्रयुक्त आयतन} = V_3 = \dots\dots \text{सेमी}^3$$

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

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

मोलरता समीकरण $= M_4V_4 = M_3V_3$ का उपयोग करते हुए,

$$Cu(II) \text{ विलयन की मोलरता} = M_4 = \frac{M_3V_3}{V_4} = \dots\dots\dots \text{मोल डेमी}^{-3}$$

दिए गए Cu(II) विलयन की सांद्रता

$$= \text{विलयन की मोलरता} \times \text{कॉपर का आण्विक द्रव्यमान} = M_4 \times 63.5 = \dots\dots\dots \text{ग्रा डेमी}^{-3}$$

5.3.6 परिणाम

दिए गए विलयन में Cu(II) आयनों की सांद्रता = $\dots\dots\dots$ ग्रा डेमी⁻³। इस मान की तुलना आप वास्तविक मान से कर सकते हैं जो आप अपने परामर्शदाता से प्राप्त कर सकते हैं।

5.4 उत्तर

बोध प्रश्न

- I_2 जल में लगभग अविलेय होता है।
 - I_2 की प्रकृति वाष्पशील होता है और यह पात्र में से थोड़े समय में ही लुप्त हो जाता है। इसलिए थोड़े-थोड़े दिन के बाद इसके मानकीकरण की आवश्यकता होती है।
- $$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$$2CuSO_4 + 4KI + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + 2NaI + Na_2S_4O_6$$
- 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।
- सोडियम बाइकार्बोनेट उस विलयन में CO_2 उत्पन्न करता है जिसमें KI , $K_2Cr_2O_7$ 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।



ignou
THE PEOPLE'S
UNIVERSITY

कार्बनिक यौगिकों में अतिरिक्त तत्व (N,S,X) की पहचान

प्रयोग की रूपरेखा

6.1	प्रस्तावना	प्रस्तावना
	उद्देश्य	आवश्यकताएँ
6.2	चिर प्रतिष्ठित गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण द्वारा शुद्ध यौगिक की पहचान	कार्यविधि प्रेक्षण परिणाम
	भौतिक परीक्षा	6.4 मिडलटन संगलन विधि द्वारा नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजनों का निर्धारण
	तात्विक विश्लेषण	
6.3	लैंसे सोडियम संगलन विधि द्वारा नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजनों का निर्धारण	6.5 प्रयोगशाला नोट बुक प्रस्तुति 6.6 उत्तर

6.1 प्रस्तावना

इस पाठ्यक्रम में अभी तक आपको विभिन्न आयतनमापी तकनीकों से अवगत कराया। साथ ही हमने जाना कि अनुमापन विश्लेषण किस प्रकार किए जाते हैं। इस प्रकार के मात्रात्मक विश्लेषण किसी भी मिश्रण के घटकों की मात्रा ज्ञात करने के लिए उपयोगी होते हैं। कार्बनिक अभिक्रियाओं के मिश्रण से पृथक किया जाने वाले अथवा किसी प्राकृतिक स्रोत से प्राप्त होने वाला यौगिक अज्ञात हो सकते हैं। अज्ञात पदार्थों की पहचान और लक्षण-वर्णन, कार्बनिक रसायन का महत्वपूर्ण विषय होता है। गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण के अध्ययन इस विषय का आरम्भिक परिचय कराते हैं जो कि कार्बनिक रसायनज्ञ के प्रशिक्षण का आवश्यक अंग होता है।

इस प्रयोग में शुद्ध कार्बनिक यौगिक की चिरप्रतिष्ठित विधियों (classical methods) द्वारा पहचान करने की पदपः प्रक्रियाओं का उल्लेख संक्षिप्त में किया गया है। इस के बाद आप अतिरिक्त तत्वों जैसे कि नाइट्रोजन, गंधक तथा हैलोजनों की पहचान के लिए विस्तार से प्रयोग विधि बताई गई है।

हाल के वर्षों में स्पेक्ट्रमदर्शी तकनीकों (spectroscopic techniques) द्वारा विश्लेषण और पृथक्करण की वर्णलेखी विधियों (chromatographic methods) को विकसित किया गया है जिससे गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण में क्रांति आ गई है। वर्णलेखी विधि की चर्चा इस पाठ्यक्रम के आगे के प्रयोगों में की जाएगी तथा स्पेक्ट्रमदर्शी तकनीकों की चर्चा रसायन प्रयोगशाला के आगे के पाठ्यक्रमों में की जाएगी।

उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- ❖ चिरप्रतिष्ठित गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण द्वारा कार्बनिक यौगिकों को पहचान करने में प्रयुक्त विभिन्न पदों का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ कार्बन यौगिकों की भौतिक परीक्षण कर सकेंगे;
- ❖ तत्वों की पहचान में प्रयुक्त विभिन्न परिक्षण के दौरान होने वाली अभिक्रियाओं के लिए रासायनिक समीकरण लिख सकेंगे; और
- ❖ दिए गए कार्बनिक प्रतिदर्शों में अतिरिक्त तत्वों की पहचान के लिए प्रयोग कर सकेंगे।

6.2 चिरप्रतिष्ठित गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण द्वारा शुद्ध यौगिक की पहचान

चिरप्रतिष्ठित गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण (classical qualitative organic analysis) अनेक पदों में किया जाता है जो अज्ञात यौगिक की पहचान करने में सहायक होता है ये पद निम्न प्रकार हैं :

- i) भौतिक परीक्षा
 - ii) तात्विक विश्लेषण, जिसके द्वारा कार्बन हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के अतिरिक्त दूसरे तत्वों की उपस्थिति निर्धारित की जाती है।
 - iii) जल, तनु क्षारकों और तनु अम्लों में विलेयता
 - iv) भौतिक स्थिरांकों का निर्धारण जैसे कि गलनांक तथा क्वथनांक
 - v) वर्गीकरण परीक्षणों द्वारा अभिलक्षकीय समूह विश्लेषण
 - vi) व्युत्पन्नो का विरचन
- i) से iv) प्राथमिक परिक्षण कहलाते (primary tests) हैं। कार्बनिक यौगिकों का विश्लेषण करते समय पहले चार पदों को किसी भी क्रम में लिया जा सकता है किन्तु उन्हें

अभिलक्षणीय समूहों (functional groups) के गुणात्मक परीक्षणों से पहले करना चाहिए। अंतिम पद के रूप में हमेशा एक अथवा अधिक व्युत्पन्न (derivatives) का विरचन अनिवार्य है। इस पद को करने के लिए आपको विरचन तकनीकों (preparatory techniques) का ज्ञान होना आवश्यक है। इसकी चर्चा सेमेस्टर II के प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में की जाएगी।

प्राथमिक परीक्षण हमें नियत वर्ग के यौगिकों की उपस्थिति और अनुपस्थिति का संकेत देते हैं। इस प्रयोग में हम पहले दो प्राथमिक परीक्षणों: 1) भौतिक परीक्षण 2) तात्विक विश्लेषण पर ध्यान देंगे।

एक कार्बनिक यौगिक में कार्बन, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन तत्व साधारणतः उपस्थित रहते हैं। इन तत्वों से अलग उनमें नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजन (क्लोरीन, ब्रोमीन और आयोडीन) मौजूद हो सकते हैं। नाइट्रोजन, गंधक (sulphur) और हैलोजन तत्व अतिरिक्त तत्व (extra elements) कहलाते हैं।

दिए गए यौगिक में तत्वों की पहचान एक प्रकार का गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण है क्योंकि यह अज्ञात यौगिक में उसकी संरचना से संबंधित है। इस प्रकार के प्रयोगों को सावधानीपूर्वक करना चाहिए क्योंकि आगे के प्रयोग जो कि यौगिकों के अभिलक्षणीय समूह के परीक्षणों पर आधारित हैं, इन प्रयोगों के तदनुसार होंगे। सभी छः पदों पर आधारित चिरप्रतिष्ठित गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण के प्रयोग आप सेमेस्टर III के प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में करेंगे। अब पहले दो प्राथमिक पदों पर आधारित प्रयोगों की चर्चा करेंगे।

6.2.1 भौतिक परीक्षा

भौतिक परीक्षा के अंतर्गत निम्नलिखित बातों पर विचार किया जाता है:

प्रतिदर्श की शुद्धता की जाँच: इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में अज्ञात कार्बनिक यौगिक को शुद्ध रूप में दिया जायेगा, इसलिए आपको नमूने की शुद्धता की जांच करने की आवश्यकता नहीं है। अन्यथा गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण के पहले पद के अंतर्गत क्वथनांक अथवा गलनांक या वर्णलेखी विधियों द्वारा शुद्धता की जांच की जाती है।

भौतिक अवस्था: यौगिक की भौतिक अवस्था को ठोस अथवा द्रव निर्दिष्ट करना चाहिए।

रंग: यौगिक का रंग भी सूचनात्मक होता है। सामान्य रंगीन यौगिक इस प्रकार होते हैं: नाइट्रो और नाइट्रोसो यौगिक (पीले), α -डाइकीटोन (पीले), क्विनोन (पीले से लाल), ऐज़ो यौगिक (पीले से लाल)। फीनॉलों और एमीनों का रंग भूरे से लेकर गहरा जामुनी होता है क्योंकि उसमें अल्प मात्रा में वायु-ऑक्सीकरण उत्पाद विद्यमान रहते हैं।

गंध: अनेक कार्बनिक यौगिकों की गंध अत्यंत स्पष्ट होती है ऐमीनों से मछली के समान गंध आती है, एस्टरों की अत्यंत रुचिकर गंध होती है। ऐल्कोहॉलों, कीटोनों, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों और एलिफैटिक ऐल्कीनों की अभिलाक्षणिक गंध होती है। थिऑलॉ, आइसोनाइट्राइलों और कम अणुभार वाले कार्बोक्सिलिक अम्लों को अरुचिकर गंध होती है।

सावधानी : अज्ञात यौगिक को कभी नहीं चखना चाहिए। गंध ज्ञात करने के लिए यौगिक को सावधानीपूर्वक सूंघें। अनेक कार्बनिक यौगिक तीव्र अश्रुकारी अथवा और भी बदतर होते हैं।

ज्वलन-परीक्षण: दिए गए प्रतिदर्श की अल्प मात्रा एक स्पैचुला में लेकर बर्नर के ऊपर गरम करें और देखें कि क्या ठोस सामान्य रूप से पिघलने के बाद जलता है कि नहीं। प्रतिदर्श की ज्वलनशीलता और ज्वाला के स्वभाव को ध्यान से देखें। पीले रंग की कज्जलयुक्त ज्वाला (**sooty flame**), ऐरोमैटिक अथवा अत्यंत असंतृप्त ऐलिफैटिक यौगिकों की अभिलाक्षणिक होती है। पीली लेकिन अकज्जली (**nonsooty**) ज्वाला ऐलिफैटिक यौगिकों की अभिलाक्षणिक होती है। हैलोजन यौगिक अथवा अति उच्च ऑक्सीजन युक्त यौगिक कठिनाई से जलते हैं अथवा बिल्कुल नहीं जलते (उदाहरण के लिए कार्बन टेट्राक्लोराइड का उपयोग अग्निशामक के रूप में किया जाता है)।

सल्फर डाइऑक्साइड की अभिलाक्षणिक गंध से यौगिक में गंधक की उपस्थिति का संकेत मिलता है। शर्करा आदि कुछ यौगिक झुलसकर स्पैचुला पर काला अवशेष छोड़ देते हैं और अभिलाक्षणिक गंध उत्पन्न करते हैं।

यदि ज्वलन के बाद सफेद अवाष्पशील अवशेष रह जाए तो एक बूंद जल मिलाकर विलयन का लिटमस कागज अथवा pH कागज के साथ परीक्षण करें। क्षारीय परीक्षण से सोडियम लवण अथवा अन्य धात्विक लवण की उपस्थिति का संकेत मिलता है।

गतिविधि (Activity): कुछ कार्बनिक यौगिकों की भौतिक और ज्वलन परीक्षण करना।

इस गतिविधि के लिए आप को छह कार्बनिक यौगिक दिए जाएंगे।

आवश्यकताएं :

उपकरण

रासायनिक द्रव्य

बर्नर

6 कार्बनिक यौगिकों के प्रतिदर्श

स्पैचुला

प्रक्रिया: अपने परामर्शदाता से छह कार्बनिक यौगिकों के प्रतिदर्श लेकर प्रत्येक की भौतिक अवस्था, रंग, गंध और ज्वलन परीक्षण के लिए ऊपर दी गई प्रक्रिया का अनुसरण करें। प्राप्त परिणामों को नीचे दी गई सारणी में अंकित करें। इस प्रयोग के उपरांत प्रतिदर्शों को फेंकें नहीं उन्हें आप को अगले प्रयोग के उपयोग में भी लाना है।

सारणी 6.1 : कार्बनिक यौगिकों की भौतिक परीक्षा

प्रतिदर्श की संख्या	भौतिक अवस्था	रंग	गंध	ज्वलन-परीक्षण	निष्कर्ष (ऐरोमैटिक अथवा ऐलिफैटिक)
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					

परिणामों की चर्चा अपने परामर्शदाता के साथ करें।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित यौगिकों के ज्वलन-परीक्षण में किस प्रकार की ज्वाला अपेक्षित है?

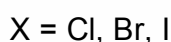
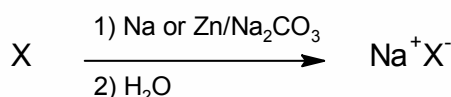
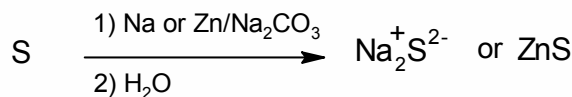
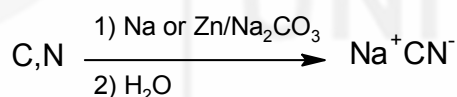
1. ऑक्सैलिक अम्ल
2. बेन्ज़ाइक अम्ल
3. ग्लूकोस
4. α -नैपथॉल
5. सुक्रोस
6. नैपथलीन

6.2.2 तात्विक विश्लेषण

कार्बनिक यौगिकों में साधारणतया सहसंयोजी आबंधन होता है इसलिए अकार्बनिक यौगिकों की भांति तत्वों की पहचान करने की कोई प्रत्यक्ष विधि उपलब्ध नहीं है। सोडियम संगलन विधि में कार्बनिक यौगिकों का सोडियम धातु के साथ गर्म करने से विषम परमाणुओं के सहसंयोजी आबंध टूट जाते हैं जिससे इन तत्वों के अकार्बनिक आयन अर्थात् हैलोजनों से हैलाइड आयन X^- , सल्फाइड से सल्फाइड आयन S^{2-} , और नाइट्रोजन से सायनाइड आयन CN^- , प्राप्त होते हैं। इन आयनों को अकार्बनिक गुणात्मक विधियों द्वारा आसानी से पहचाना जा सकता है।

तात्विक विश्लेषण (elemental analysis) तकनीक द्वारा यह ज्ञात किया जाता है कि यौगिक में कौन-कौन तत्व विद्यमान हैं। कार्बन और हाइड्रोजन के अलावा कार्बनिक यौगिकों में बहुधा पाए जाने वाले तत्व हैं— ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजन है। ऑक्सीजन के पहचान की कोई प्रत्यक्ष विधि नहीं है। अभिलक्षकीय समूह के भाग के रूप में इसकी उपस्थिति अभिलक्षकीय समूहों के परिक्षणों के समय स्पष्ट होती है। इस प्रकार के परीक्षण आप समेस्टर III की रसायन प्रयोगशाला के पाठ्यक्रम में करेंगे अन्य विषम (hetero) परमाणुओं (N, S और X) जो कि अतिरिक्त तत्व कहलाते हैं की उपस्थिति **लैंसे संगलन तकनीक (Lassaigne fusion technique)** द्वारा ज्ञात की जाती है जिसमें कार्बनिक यौगिक को धात्विक सोडियम के साथ गर्म किया जाता है। इसके लिए **मिडलटन संगलन (Middleton's fusion) तकनीक** का उपयोग भी किया जाता है जिसमें सोडियम के स्थान पर सोडियम कार्बोनेट और जस्ते (Zinc) का उपयोग किया जाता है।

दोनों विधियों में विश्लेषण का आधार यह है कि विषम परमाणु, सायनाइड, सल्फाइड अथवा हैलाइड जैसे अकार्बनिक लवणों में रूपांतरित हो जाते हैं।



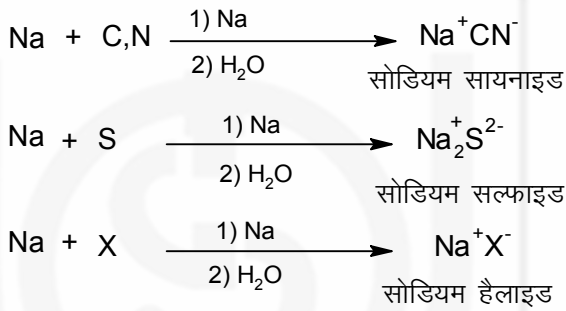
मिलडन विधि कम खतरनाक है और वाष्पशील यौगिकों के विश्लेषण के लिए, लैंसे संगलन की अपेक्षा उत्कृष्ट मानी जाती है। किन्तु इसके लिए अत्यंत शुद्ध जस्ता चूर्ण (zinc dust) की आवश्यकता होती है। इस पाठ्यक्रम में पहले लैंसे संगलन विधि का वर्णन किया जाएगा तथा अंत में मिडलटन विधि का। आप अपने अध्ययन केन्द्र पर सुविधानुसार किसी भी विधि को चुन सकते हैं।

6.3 प्रयोग: लैंसे सोडियम संगलन विधि द्वारा नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजनों का निर्धारण।

इस प्रयोग के लिए, हम उन्हीं छः प्रतिदर्शों का उपयोग करेंगे जिनका उपयोग आप ने भौतिक परीक्षण के लिए किया है।

6.3.1 प्रस्तावना

सोडियम संगलन प्रक्रिया का आधार इस प्रकार है: सोडियम के साथ संगलन से कार्बनिक यौगिकों में पहले से मौजूद अतिरिक्त तत्व नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजन आयनी रूप में बदल जाते हैं। जैसाकि ऊपर बताया जा चुका है, नाइट्रोजनयुक्त कार्बनिक यौगिक से सायनाइड आयन, गंधक युक्त कार्बनिक यौगिक से सल्फाइड आयन और हैलोजन युक्त कार्बन यौगिक से हैलाइड आयन प्राप्त होते हैं। कार्बनिक यौगिक को सोडियम धातु के साथ गरम करने के बाद अवशिष्ट का आसुत-जल के साथ जल-अपघटन किया जाता है ताकि अतिरिक्त सोडियम नष्ट हो जाए तथा संगलन अभिक्रियाओं के फलस्वरूप बने अकार्बनिक आयन धुल जाएं।

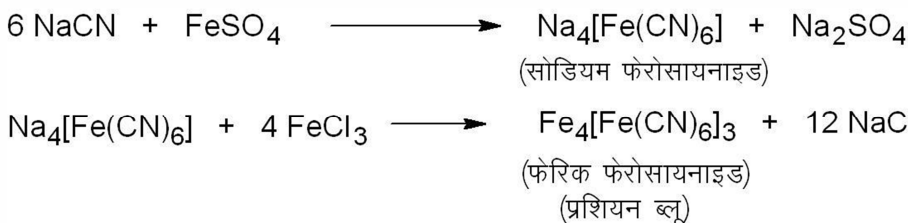


X = Cl, Br or I

संगलन प्रक्रिया में खतरे की संभावना रहती है अतः उसे बहुत सावधानी के साथ करना चाहिए। पूरे समय चेहरे को परखनली के मुँह से दूर रखना चाहिए। संगलन नली को किसी व्यक्ति की ओर अभिमुख भी न करें।

इन आयनों के जलीय विलयन को पांच हिस्सों में विभाजित किया जाता है और गुणात्मक परीक्षणों द्वारा प्रत्येक का विश्लेषण किया जाता है।

i) नाइट्रोजन की पहचान: जलीय विलयन के पहले भाग का सावधानीपूर्वक अम्लीकरण करने के बाद उसमें फेरस सल्फेट (FeSO₄) और फेरिक क्लोराइड (FeCl₃) मिलाए जाते हैं। इससे सायनाइड आयन का फेरिक फेरोसायनाइड में परिवर्तन हो जाता है जो गहरे नीले ठोस के रूप में अवक्षेपित हो जाता है जिसे "प्रशियन ब्लू" कहते हैं।



ii) गंधक की पहचान: गंधक की पहचान के लिए जलीय विलयन के दूसरे भाग में लेड ऐसीटेट विलयन और ऐसीटिक अम्ल मिलाया जाता है जिससे काले रंग का लेड सल्फाइड प्राप्त होता है।

बैंगनी रंग आयोडाइड आयन के कारण, नारंगी अथवा भूरा रंग ब्रोमाइड आयन के कारण तथा रंगहीन परत और AgNO_3 के साथ सकारात्मक परीक्षण क्लोराइड आयन की उपस्थिति की पुष्टि करते हैं।

बोध प्रश्न 2

संगलन अभिक्रिया में सोडियम की भूमिका की व्याख्या कीजिए।

बोध प्रश्न 3

हैलाइड आयनों के परीक्षण से पहले सायनाइट और सल्फाइड आयनों को हटाना क्यों आवश्यक है?

6.3.2 आवश्यकताएं

उपकरण

रासायनिक द्रव्य

बर्नर

प्रतिदर्श (Samples)

संगलन नालियां (fusion tubs)

सोडियम धातु [4 mm घन cube]/जस्ते की धूल (Zinc powder) + सोडियम कार्बोनेट

छह परख नालियां

आयरन(II) सल्फेट (फेरस सल्फेट)

चाइना डिश

आयरन(III) क्लोराइड (फेरिक क्लोराइड) (5%)

संदर्शिका (tongs)

तनु सल्फ्यूरिक अम्ल (5%)

तार-जाली

तन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल

त्रिपाद (tripod)

अमोनिया हाइड्रॉक्साइड

निस्संदक उपकरण

डाइसोडियम पेन्टासायनोनाइट्रोसिलफेरेट का विलयन (0.1%)

सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड

तनु नाइट्रिक अम्ल (5%)

सिल्वर नाइट्रेट विलयन (5%)

क्लोरीन जल

कार्बन टेट्रोक्लोराइड अथवा क्लोरोफॉर्म

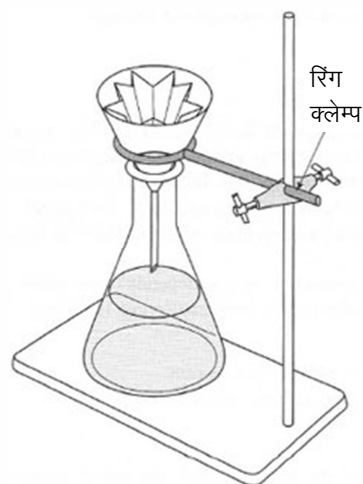
ऐसीटिक अम्ल

लेड ऐसीटेट विलयन (0.15 M)

प्रयोग के दौरान असुत जल का ही प्रयोग करें नहीं तो यह क्लोरीन की पहचान के समय बाधा उत्पन्न करेगा।

सावधानी : सोडियम को कभी हाथ से न छुएं। उसके लिए चाकू, चिमटी और संदर्शिका का उपयोग करें। सोडियम में लगे मिट्टी तेल को शुष्क निस्संदक पत्र से पोंछ लें।

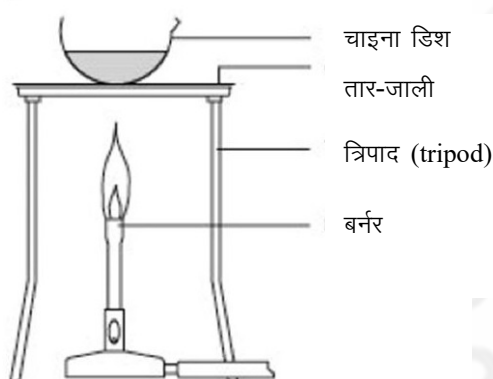
लाल गरम संगलन नली जल के संपर्क में आने पर टूट जाएगी और अनभिक्रियत सोडियम मुक्त हो जाएगा। जाली रखने से पदार्थ का नुकसान नहीं हो सकेगा।



चित्र 6.1: निस्संदक उपकरण

6.3.3 कार्यविधि

एक स्वच्छ चाइना डिश में 15 cm^3 आसुत जल लेकर अपने बर्नर के पास रख लें। लगभग 20 mg प्रतिदर्श को संगलन-नली की तली में डालें। यदि प्रतिदर्श कोई द्रव हो तो पिपेट अथवा ड्रापर की मदद से एक या दो बूंदें संगलन नली में डालें। संगलन नली को पकड़ने के लिए संदर्शिका (tongs) का उपयोग करें। लगभग 4 mm घन सोडियम का टुकड़ा नली के मुंह पर रखें। इस बात का ध्यान रखें कि वह तली में मौजूद प्रतिदर्श के संपर्क में न आने पाए। सोडियम को बर्नर की ज्वाला से धीरे-धीरे गरम करें ताकि वह पिघलकर पदार्थ के संपर्क में आ जाए। गलित सोडियम के प्रतिदर्श के संपर्क में आने पर तीव्र अभिक्रिया हो सकती है। नली को एक मिनट तक हल्का गरम कर फिर तेज गरम करें। जब नली की तली लाल हो जाए। दूसरे हाथ से जाली को संदर्शिका से पकड़ें तथा लाल गरम संगलन नली को चाइना डिश में रखें जल में डाल दें और तुरन्त जाली से ढक दें। यदि जल के संपर्क में आने पर संगलन नली न टूटे तो उसे कांच की छड़ से तोड़ दें। अतिरिक्त सोडियम की अभिक्रिया होने दें। सोडियम संगलन क्रिया को एक और एक से अधिक बार पुनरावृत्ति कर सकते हैं जिससे अधिक सान्द्रता का परीक्षण विलयन प्राप्त हो सके। चाइना डिश को तिपाई में जाली के ऊपर रखकर विलयन को दो मिनट तक उबालें (देखें चित्र 6.2)। गरम विलयन को छान लें ताकि टूटा कांच और आदग्ध (charred) पदार्थ पृथक हो जाए। जलीय विलयन को पांच बराबर भागों में पांच परख नलियों में डाल दें।



चित्र 6.2: जलीय विलयन को गर्म करने की व्यवस्था

1. नाइट्रोजन की पहचान

पहले हिस्से में 200 mg फेरस सल्फेट डालें। मिलाकर विलयन को उबलने तक गरम कर और 2 बूंद फेरिक क्लोराइड विलयन पर्याप्त मात्रा में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं ताकि अवक्षेप घुल जाए और विलयन अम्लीय हो जाए। गहरा नीला अवक्षेप अथवा प्रशियन ब्लू रंग उत्पन्न हो जाए तो आरंभिक यौगिक में नाइट्रोजन मौजूद होने की पुष्टि होती है। यदि विलयन का रंग हरा अथवा नीला हरा हो तो उसे छान लें, निस्संदक पत्र को आसुत जल से धो लें और नीले रंग के लिए अवशेष की जांच करें।

2. गंधक की पहचान

- जलीय विलयन के दूसरे भाग को ऐसीटिक अम्ल द्वारा अम्लीय कर लें और लेड ऐसीटेट विलयन की कुछ बूंदें मिलाएं। लेड सल्फाइड (PbS) का काला अवक्षेप, मूल कार्बनिक यौगिक में गंधक की उपस्थिति बतलाता है।

सोडियम के टुकड़े को कभी भी सिंक में न डालें। इससे आग लगने की संभावना रहती है।

- ii) जलीय विलयन के तीसरे भाग में 2 cm^3 डाइसोडियम पेन्टासायनो-नाइट्रोसिलफेरेट (सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड) विलयन मिलाएं। जामुनी रंग उत्पन्न होता है जो कुछ समय बाद धीरे-धीरे लुप्त हो जाता है। इससे गंधक की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

इस परीक्षण पर नाइट्रोजन की उपस्थिति का कोई भी प्रभाव नहीं पड़ता है।

3. नाइट्रोजन व गंधक की पहचान जब दोनों के साथ-साथ हों

तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के द्वारा चौथे भाग को अम्लीय बना लें। इसमें फेरिक क्लोराइड विलयन की कुछ बूंदें डालें। रक्त लाल रंग (blood red colour) का बनना जलीय विलयन में नाइट्रोजन और गंधक की उपस्थिति का सूचक है।

4. हैलोजनों की पहचान

जलीय विलयन के पांचवे भाग में पर्याप्त नाइट्रिक अम्ल मिलाएं ताकि विलयन अम्लीय हो जाए। मिश्रण को तब तक उबालें जब तक आयतन आधा न रह जाए। इस विलयन को शीतल होने पर दो भागों में बाटें। पहले भाग में मिश्रण में 1 cm^3 सिल्वर नाइट्रेट विलयन मिलाएं। यदि सफेद अथवा पीले रंग का गाढ़ा अवक्षेप प्राप्त हो तो यह मूल कार्बनिक यौगिक में हैलोजन की उपस्थिति का द्योतक होता है। हल्की आविलता (turbidity) का अर्थ सकारात्मक परीक्षण नहीं मानना चाहिए। हैलोजन विशेष की पहचान अवक्षेप रंग के आधार पर की जा सकती है : सिल्वर क्लोराइड का रंग सफेद, सिल्वर ब्रोमाइड का रंग हल्का पीला और सिल्वर आयोडाइड का रंग पीला होता है।

ऊपर प्राप्त अवक्षेप में $4-5 \text{ cm}^3$ अमोनिया हाइड्रॉक्साइड का विलयन मिलाकर हिलाएं। अवक्षेप की विलेयता पर ध्यान दें। सफेद अवक्षेप का पूर्ण तरह घुलना क्लोरीन की उपस्थिति का सूचक है, हल्के पीले अवक्षेप का अंशतः घुलना ब्रोमीन की उपस्थिति का सूचक है और गहरे पीले अवक्षेप का न घुलना आयोडीन की उपस्थिति का सूचक है।

उपस्थित हैलोजन में भेद और पुष्टि करने के लिए पांचवी परख नली में 0.5 cm^3 कार्बन टेट्राक्लोराइड अथवा क्लोरोफॉर्म मिलाएं। फिर बूंद-बूंद करके क्लोरीन-जल मिलाएं और धीरे-धीरे हिलाते रहें। यदि तली की परत का रंग भूरा हो जाए तो ब्रोमीन उपस्थित है किन्तु जामुनी बैंगनी हो जाए तो आयोडीन उपस्थित है। निराकरण प्रक्रम द्वारा यदि कोई नमूना सिल्वर नाइट्रेट के साथ सफेद अवक्षेप बनाए किन्तु क्लोरीन-जल के साथ उपचार करने से कोई रंग उत्पन्न न हो तो क्लोरीन की पुष्टि होती है।

6.3.4 प्रेक्षण

प्रत्येक प्रतिदर्श के द्वारा अपने प्रेक्षण को निम्न प्रारूप के अनुसार अपनी प्रयोग पुस्तिका में दर्ज करें।

सभी छह कार्बनिक यौगिकों के लिए उपर्युक्त प्रक्रिया दोहराएं और प्राप्त परिणामों को नीचे दी गई सारणी में दर्ज करें:

जलीय विलयन को HNO_3 के साथ गरम करने से CN^- आयन HCl और S^{2-} आयन H_2S पृथक हो जाते हैं जो अन्यथा हैलोजनों के परीक्षण में बाधा डालते। यदि नाइट्रोजन और गंधक के न होने की पुष्टि हो चुकी हो तो इस पद को छोड़ा जा सकता है।

हैलोजनों की पहचान के लिए आप बाइलस्टाइन परीक्षण (Beilstein Test) कर सकते हैं। इसी विधि निम्न प्रकार से करते हैं

कॉपर के तार की टीप को बर्नर की ज्वाला में तब तक गर्म करते हैं कि बर्नर की ज्वाला कई रंग न दर्शाए। तार को थोड़ा सा टंडा करके उसकी टीप को सोडियम संगलन के जलीय विलयन में डूबते हैं और फिर से बर्नर की ज्वाला में गरम करते हैं। हरे रंग की क्षणदीप्ति हैलोजन की उपस्थिति की सूचक है। यह परीक्षण काफी संवेदी है। यौगिक में थोड़ी सी भी अशुद्धता परीक्षण को प्रभावित कर सकती है।

सारणी 6.2 : कार्बनिक प्रतिदर्श का तात्विक विश्लेषण

प्रतिदर्श संख्या	परीक्षण	प्रेक्षण	अनुमान
1.	नाइट्रोजन का परीक्षण गंधक का परीक्षण नाइट्रोजन और गंधक साथ-साथ होने पर परीक्षण हैलोजनो का परीक्षण		

प्राप्त परिणाम की चर्चा परामर्शदाता के साथ कीजिए।

6.3.5 परिणाम

दिए गए कार्बनिक प्रतिदर्श में निम्नलिखित तत्व उपस्थित हैं :

1.

2.

जब आप इन कार्बनिक प्रतिदर्शों पर प्रयोग पूरा कर लें तो उन प्रतिदर्शों के साथ कुछ और प्रयोग करें जिनमें एक और एक से अधिक तत्व उपस्थित हों।

6.4 मिडलटन संगलन विधि द्वारा नाइट्रोजन, गंधक और हैलोजनों का निर्धारण

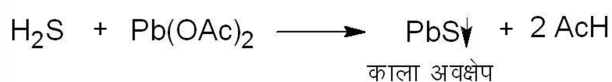
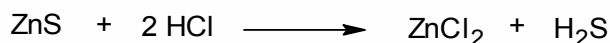
इस परीक्षण में कार्बनिक यौगिक का सोडियम कार्बोनेट और जस्ता (जिंक) पाऊडर के मिश्रण के साथ गर्म किया जाता है। यदि यौगिक में नाइट्रोजन और हैलोजन उपस्थित है तो ये क्रमशः जल में विलेय सोडियम सायनाइड और सोडियम हैलाइड बनाएंगे और अगर सल्फर उपस्थित है तो यह अविलेय जिंक सल्फाइड बनाएंगे। सोडियम सायनाइड और सोडियम हैलाइड की पहचान लैंसे संगलन तकनीक (Lassaigne fusion techniques) में बताई गई विधि से कर सकते हैं। जबकि अविलेय जिंक सल्फाइड को अम्ल से साथ क्रिया करने पर पैदा हुई हाइड्रोजन सल्फाइड को लेड ऐसीटेट परीक्षण से पता कर लेते हैं।

कार्यविधि

एक स्वच्छ चाइना डिश में 15 cm³ आसुत जल लेकर अपने बर्नर के पास रख लें। लगभग 20 mg प्रतिदर्श को 10 mg जिंक चूर्ण और 15 mg सोडियम कार्बोनेट के पाऊडर के साथ मिलाते हैं। इस मिश्रण को छोटी संगलन नली में स्थानांतरित कर देते हैं। यदि प्रतिदर्श कोई द्रव है तो पिपेट अथवा ड्रापर की मदद से एक या दो बूंदे संगलन नली में डालें और सोडियम कार्बोनेट और जिंक चूर्ण के मिश्रण का इस में मिलाए। संगलन नली को पकड़ने के लिए संदर्शिका (tongs) का उपयोग करें। संगलन

नली का पहले बर्नर पर छोटी वाली ज्वाला से धीरे धीरे गरम करें फिर नली की तली के लाल हो जाने पर तेज गरम करें। संदर्शिका से पकड़ें तथा दूसरे खाली हाथ से जाली को लाल गरम संगलन नली को चाइना डिश के जल में डाल दें और तुरन्त जाली से ढक दें। यदि जल के संपर्क में आने पर संगलन नली न टूटे तो उसे कांच की छड़ से तोड़ दें। इस क्रिया को एक से अधिक बार दोहराएं। जिससे अधिक सान्द्रता का जलीय विलयन बना सकें। चाइना डिश को को तिपई पर जाली के ऊपर रखकर विलयन को दो मिनट तक उबाल (देखें चित्र 6.2)। गरम विलयन को छान लें। अवशिष्ट को संभाल कर रखें। निस्संद को तीन भागों में बांट कर नाइट्रोजन और हैलोजनों की उपस्थिति लैसे संगलन तकनीक में बताई विधि अनुसार ज्ञात करें।

अवशिष्ट का 8 cm³ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार करें तथा लेड ऐसीटेट में भीगे फिल्टर पेपर से डक दें। यदि यौगिक में गंधक है तो HCl सल्फर जिंक सल्फाइड से क्रिया करके H₂S गैस उम्पन्न करगा वह लेड ऐसीटेट से भीगे पिल्टर पेपर को काला या भूरा कर देगी जो कि गंधक को उपस्थिति का सूचक है।



6.5 प्रयोगशाला नोटबुक प्रस्तुति

इस पाठ्यक्रम के प्रारम्भ में हमने आपको बताया था कि रसायन विज्ञान के प्रयोगों के लिए प्रयोगशाला नोटबुक तैयार करते समय किन-किन महत्वपूर्ण बातों का ध्यान रखना होता है। यहाँ हम इस प्रयोग से सम्बन्धित प्रयोगों के लिए किस प्रकार से प्रयोगशाला नोटबुक तैयार करेंगे उसके लिए एक संभावित प्रारूप का वर्णन कर रहे हैं।

प्रत्येक प्रयोग को नये पृष्ठ से आरंभ करना चाहिए जिसमें सबसे ऊपर प्रयोग संख्या और शीर्षक होना चाहिए अतिरिक्त तत्वों के विप्लेषण पर आधारित प्रयोगों के लिए नमूने के तौर पर संभावित प्रारूप निम्न प्रकार से हैं :

प्रयोग सं.: दिए गए कार्बनिक नमूने में अतिरिक्त तत्व की पहचान

1. भौतिक परीक्षण

प्रतिदर्श संख्या	भौतिक अवस्था	रंग	गंध	ज्वलन- परीक्षण	निश्कर्ष (ऐरोमैटिक अथवा ऐलिफैटिक)
1.					

2. तात्विक विश्लेषण

प्रतिदर्श संख्या	परीक्षण	प्रेक्षण	अनुमान
1.	नाइट्रोजन का परीक्षण गंधक का परीक्षण नाइट्रोजन और गंधक साथ-साथ होने पर परीक्षण हैलोजनो का परीक्षण		

3. परिणाम :

दिए गए कार्बनिक प्रतिदर्शों में निम्नलिखित तत्व उपस्थित है :

- 1.
- 2.

6.6 उत्तर

बोध प्रश्न

- | प्रेक्षण | निष्कर्ष |
|-----------------------------------|----------------|
| 1. 1) अकजली ज्वाला | ऐलिफैटिक यौगिक |
| 2) कज्जली ज्वाला | ऐरोमैटिक यौगिक |
| 3) जल शर्करा की गंध के साथ झुलसकर | कार्बोहाइड्रेट |
| 4) कज्जली ज्वाला | ऐरोमैटिक यौगिक |
| 5) जल शर्करा की गंध के साथ झुलसकर | कार्बोहाइड्रेट |
| 6) कज्जली ज्वाला | ऐरोमैटिक यौगिक |
- कार्बनिक यौगिक कार्बन परमाणुओं की श्रृंखला होते हैं जिनसे दूसरे परमाणु, सहसंयोजक रूप में जुड़े रहते हैं। सोडियम एक अत्यधिक प्रबल अपचायक है जो कार्बन श्रृंखला को तोड़ देता है और दूसरे परमाणुओं को अकार्बनिक आयनों में परिवर्तित कर देता है। ध्यान दें सोडियम खुद Na^+ आयन में ऑक्सीकृत हो जाता है।
 - जब हम हैलाइड आयनों का सिल्वर नाइट्रेट परीक्षण करते हैं, यदि सायनाइड और सल्फाइड आयन भी हैलाइड आयनों के साथ उपस्थित हो तो वे हैलाइड आयनों के परीक्षण को अवक्षेपित होकर प्रभावित करते हैं। अतः यह आवश्यक हो जाता है कि हैलाइड आयनों के लिए AgNO_2 परीक्षण से पहले CN^- और S^{2-} आयनों को जलीय विलयन से हटाया जाए।

ऐमीनो अम्लों के मिश्रण में उपस्थित घटकों का कागज वर्णलेखिकी द्वारा पृथक्करण और अभिनिर्धारण

प्रयोग की रूपरेखा

7.1 प्रस्तावना	कागज वर्णलेखिकी का सिद्धांत
उद्देश्य	पृथक्करण की क्रियाविधि
7.2 वर्णलेखिकी की उत्पत्ति	आवश्यकताएं
7.3 वर्णलेखिकी की शब्दावली	कार्यविधि
7.4 प्रयोग: मिश्रण में ऐमीनो अम्लों का पृथक्करण और उनका अभिनिर्धारण	प्रेक्षण और परिकलन परिणाम और विवेचना
7.5 उत्तर	

7.1 प्रस्तावना

रसायन विज्ञान में अक्सर जटिल मिश्रणों के घटकों का पृथक्करण, वियोजन, शोधन अथवा अभिनिर्धारण करना आवश्यक होता है। जिन मिश्रण में घटकों के रासायनिक और भौतिक गुण धर्मों में बहुत भिन्नता होती है तथा घटकों की संख्या कम होती है ऐसी स्थिति में साधारण पृथक्करण तकनीकें जैसे कि आसवन (distillation), क्रिस्टलन (crystallisation), निष्कर्षण (extraction) काफी उपयोगी साबित होती है। उदाहरण के लिए, शुद्ध बेन्ज़ीनकार्बोसिलिक अम्ल (बेन्ज़ाइक अम्ल) को अधिक वाष्पशील डाइएथिल ईथर से पृथक् करने के लिए आसवन विधि उपयुक्त रहती है। इन दो पदार्थों की रासायनिक संरचनाओं और अंतराअणुक बलों में भिन्नता होती है और इसलिए उनके क्वथनांकों में पर्याप्त भिन्नता होती है जिससे पृथक्करण की इस तकनीक का उपयोग

किया जा सकता है। किन्तु जहां मिश्रण के घटकों की संरचना में बहुत समानता होती है वहां साधारण पृथक्करण विधियां उपयोगी नहीं होती। उदाहरण के लिए ऐमीनों अम्ल रासायनिक और भौतिक दृष्टि से समरूप होते हैं। अतः ऊपर वर्णित किसी भी तकनीक द्वारा ऐसे मिश्रणों के घटकों को पृथक नहीं किया जा सकता।

उसी प्रकार से जब हम प्रयोगशाला में अभिक्रिया करते हैं, अधिकतर हमें एकल उत्पाद प्राप्त नहीं होता है, जबकि संरचनात्मक समरूप उत्पाद प्राप्त होते हैं। अतः इस प्रकार की तकनीक की आवश्यकता है जिससे कि संरचनात्मक अतिसंबंधित घटकों को मिश्रण से पृथक कर सकें। इस प्रकार के जटिल पृथक्करण के लिए एक तकनीक उपलब्ध है जिसे वर्णलेखिकी तकनीक (chromatographic technique) कहते हैं। इस प्रयोग में और अगले प्रयोग में आप इस तकनीक के बारे में विस्तार से पढ़ेंगे। आप कागज वर्णलेखिकी जो कि सबसे सरलतम तकनीक है का उपयोग करके दो प्रयोग 7 और 8 भी करेंगे।

उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- ❖ वर्णलेखिकी, स्तम्भ प्रावस्था, गतिशील प्रावस्था आदि शब्दों के अर्थ बता सकेंगे;
- ❖ वर्णलेखिकी के संदर्भ में विभाजन (partition) की क्रियाविधि की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ R_f मान परिकलित कर सकेंगे;
- ❖ कागज वर्णलेखिकी के लिए प्रायोगिक व्यवस्था तैयार कर सकेंगे; और
- ❖ कागज वर्णलेखिकी द्वारा आप दो ऐमीनों अम्लों वाले मिश्रण से ऐमीनों अम्लों को पृथक और अभिनिर्धारित कर सकेंगे।

वर्णलेखिकी शब्द का प्रयोग उस प्रक्रम के लिए किया जाता है जिसमें किसी नमूने का स्तब्ध प्रावस्था और गतिशील प्रावस्था में वितरण होता है।

ए.जे.पी. मार्टिन और आर.एल. एम. सिन्गे को सन् 1952 में, संयुक्त रूप में, उनके विभाजन वर्णलेखिकी के कार्य के लिए नोबेल पुरस्कार प्रदान किया गया।

7.2 वर्णलेखिकी की उत्पत्ति

वर्णलेखिकी (क्रोमैटोग्राफी) की उत्पत्ति यूनानी शब्द (क्रोमा-रंग, ग्राफ-लेखन) से हुई है। वर्णलेखिकी तकनीक को सर्वप्रथम रंगीन वर्णकों और रंजकों को पृथक करने के लिए प्रयुक्त किया गया था जैसा कि रूसी रसायनज्ञ स्वेट के पुरोगामी कार्य से स्पष्ट है। स्वेट ने सन् 1906 में पत्तियों से प्राप्त वर्णकों को रंगीन पट्टियों में पृथक किया। इसके लिए उन्होंने वर्णकों के विलयन को चूर्णित खडिया से भरी कांच की नली (स्तंभ) में प्रवाहित किया। स्वेट द्वारा किया गया वर्णकों का पृथक्करण उनके रंगों के कारण नहीं बल्कि विभिन्न वर्णकों की खडिया के साथ संलग्न होने की भिन्न-भिन्न क्षमताओं के कारण होता है जिसे **अधिशोषण (adsorption)** कहते हैं। सर्वाधिक अधिशोषित वर्णक, स्तंभ में शीर्ष पर रहता है और सबसे कम अधिशोषित वर्णक स्तंभ में सबसे निचली पट्टी बनाता है।

जटिल मिश्रणों में घटकों को भली-भांति पृथक करने के लिए सन् 1941 में मार्टिन और सिन्गे ने अवशोषी के द्रव-संसिक्त स्तंभों का उपयोग किया। इसमें पृथक्करण की क्रियाविधि, विभाजन (partition) अथवा वितरण (distribution) परिघटना थी जिसमें मिश्रण का प्रत्येक घटक शामिल था।

पृथक्करण की इन क्रियाविधियों की विस्तृत चर्चा इस प्रयोग में करेंगे।

स्तंभ वर्णलेखिकी के अतिरिक्त वर्णलेखिकी शीर्षक के अंतर्गत अनेक अन्य प्रायोगिक तकनीकें आती हैं जो इस प्रकार हैं:

- 1) कागज वर्णलेखिकी
- 2) पतली परत वर्णलेखिकी (Thin layer chromatography, टी.एल.सी.)
- 3) स्तम्भ वर्णलेखिकी (column chromatography)
- 4) गैस वर्णलेखिकी (Gas chromatography, जी. सी.)
- 5) गैस-द्रव वर्णलेखिकी (Gas-Liquid chromatography, जी.एल.सी.)
- 6) उच्च वियोजन गैस वर्णलेखिकी (High performance gas chromatography, एच.पी.जी.सी.)
- 7) उच्च निष्पादन द्रव वर्णलेखिकी (High performance liquid chromatography, एच.पी.एल.सी.)

अंतिम चार विधियों द्वारा उत्तम पृथक्करण अथवा विभेदन किया जा सकता है और उनके लिए उत्कृष्ट और कीमती उपकरणों की आवश्यकता होती है। वर्णलेखिकी का उपयोग किसी मिश्रण के घटकों (सामान्यतया कार्बनिक किन्तु केवल कार्बनिक ही नहीं) को पृथक् करने के लिए किया जाता है। पत्तियों में हरे रंग के पदार्थ को उसके घटकों अर्थात् क्लोरोफिल और जैन्थोफिल (पीला वर्णक) में पृथक् किया जा सकता है। वर्णलेखिकी का उपयोग मिश्रण के घटकों को पृथक् करने, शुद्ध करने अथवा पहचान करने के लिए किया जाता है। इसके लिए कागज वर्णलेखिकी जैसी सरल तकनीक से लेकर एच.पी.एल.सी. और गैस वर्णलेखिकी के समान जटिल तकनीकों, जिनका अनुप्रयोग अनुसंधान प्रयोगशालाओं और उद्योगों में होता है, का प्रयोग किया जा सकता है।

यहां हम सरल प्रयोगशाला वर्णलेखिकी, कागज वर्णलेखिकी विधि का वर्णन करेंगे जो अपेक्षाकृत सबसे सरल सस्ती होती है। अपितु सबका मूल सिद्धांत समान है और उनके सही उपयोग से उत्तम पृथक्करण प्राप्त किया जा सकता है। इस प्रयोग सत्र में, आप कागज वर्णलेखिकी पर आधारित दो प्रयोग भी करेंगे। आइए अब इन तकनीकों की भाषा का अध्ययन करें, किन्तु उससे पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

स्तंभ वर्णलेखिकी किस मिश्रण के घटकों को पृथक् करने के लिए निम्नलिखित अभिलक्षणों में से कौन-सा अभिलक्षण उपस्थित होना चाहिए? सही उत्तर पर (✓) का निशान लगाइए।

- | | |
|---|--------------------------|
| i) मिश्रण रंगीन होना चाहिए। | <input type="checkbox"/> |
| ii) मिश्रण वाष्पशील होना चाहिए। | <input type="checkbox"/> |
| iii) घटकों की समान रासायनिक संरचना होनी चाहिए। | <input type="checkbox"/> |
| iv) स्तंभ में घटकों का विभेदी अधिशोषण होना चाहिए। | <input type="checkbox"/> |

7.3 वर्णलेखिकी की शब्दावली

वर्णलेखिकी में अनेक शब्दों का बहुधा उपयोग होता है जो वर्णलेखन तकनीकों की भाषा का निर्माण करते हैं। ऐसे शब्दों की व्याख्या नीचे की गई है।

(i) वर्णलेखिकी

वर्णलेखिकी शब्द की ऐतिहासिक उत्पत्ति की चर्चा पहले की जा चुकी है। सभी प्रकार की वर्णलेखिकी के कुछ मूल लक्षण होते हैं। यद्यपि उपकरण के डिजाइन से यह स्पष्ट नहीं होता है। सभी में प्रयुक्त मूल विधि इस प्रकार होती है :

जिस मिश्रण को पृथक करना हो उसे गतिमान 'विलायक' में मिलाया जाता है। यह विलायक, द्रव अथवा गैस हो सकता है। इस गतिमान धारा को, जिसमें घटक होते हैं, स्थिर माध्यम के ऊपर से प्रवाहित किया जाता है। यह स्थिर माध्यम, मूल मिश्रण में घटकों को पृथक करने के लिए विशेष रूप से बनाया जाता है। अपितु अनेक रूपांतर होने के कारण, कई बार विभिन्न वर्णलेखन विधियों के बीच संबंध ज्ञात करना कठिन होता है।

(ii) गतिशील प्रावस्था और स्तब्ध प्रावस्था

वर्णलेखी तकनीक में चलायमान घटक को **गतिशील प्रावस्था (mobile phase)** कहते हैं। गतिशील प्रावस्था कोई द्रव अथवा द्रवों का मिश्रण होता है। किन्तु गैस वर्णलेखिकी में यह कोई गैस होती है। स्थिर माध्यम को **स्तब्ध प्रावस्था (stationary phase)** कहते हैं। यदि किसी प्रतिदर्श, जिसे विलेय (solutes) कहते हैं और जो अनेक घटकों का मिश्रण होता है, को गतिशील प्रावस्था में मिलाया जाए तो गतिमान धारा द्वारा विभिन्न भौतिक प्रक्रमों से घटकों का वहन, विभिन्न मात्राओं में होता है।

सारणी 7.1 में कुछ वर्णलेखी विधियों का वर्गीकरण किया गया है। किन्तु जिस प्रक्रिया द्वारा पृथक्करण होता है वह किसी एक क्रियाविधि तक सीमित नहीं रहती है। यद्यपि सारणी में प्रत्येक स्थिति में वितरण प्रक्रम की प्रकृति को व्यक्त किया गया है किन्तु यह सबसे अधिक महत्वपूर्ण कारक मात्र होता है।

सारणी 7.1 : वर्णलेखी विधियों का वर्गीकरण

पृथक्करण प्रक्रम की प्रकृति	गतिशील प्रावस्था	स्तब्ध प्रावस्था	वर्णलेखिकी का प्रकार
विभाजन	द्रव	द्रव	विभाजन वर्णलेखिकी: कागज वर्णलेखिकी, स्तंभ वर्णलेखिकी
विभाजन	गैस	द्रव	गैस द्रव वर्णलेखिकी
अधिशोषण	द्रव	ठोस	अधिशोषण वर्णलेखिकी: स्तंभ वर्णलेखिकी, पतली परत वर्णलेखिकी, आयन विनिमय वर्णलेखिकी
अधिशोषण	गैस	ठोस	गैस ठोस वर्णलेखिकी

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 2

नीचे दिए गए उदाहरणों के लिए गतिशील प्रावस्था और स्तब्ध प्रावस्था बताइए:

- कागज वर्णलेखिकी
- पतली परत वर्णलेखिकी
- विभाजन स्तंभ वर्णलेखिकी
- आयन-विनिमय वर्णलेखिकी

आइए, अब विभाजन वर्णलेखिकी में निहित मूल सिद्धांत को समझने का प्रयास करें।

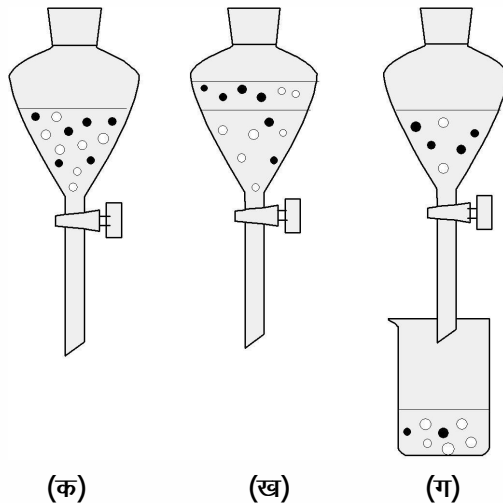
7.4 प्रयोग: मिश्रण में ऐमीनों अम्लों का पृथक्करण और उनका अभिनिर्धारण

इस प्रयोग में आप ऐमीनों अम्लों को कागज वर्णलेखिकी द्वारा पृथक्करण और उनका अभिनिर्धारण करेंगे। यह वर्णलेखिकी तकनीक सबसे साधारण और इसके लिए किसी भी प्रकार के जटिल उपकरणों की आवश्यकता नहीं होती और साथ ही में उत्तम पृथक्करण मिलता है। आइए इस प्रयोग के सिद्धांत और क्रियाविधि को समझें।

7.4.1 कागज वर्णलेखिकी का सिद्धांत

कागज वर्णलेखिकी विभाजन के सिद्धांत पर आधारित है। कागज वर्णलेखिकी (द्रव-द्रव) में घटकों के पृथक्करण को नियंत्रित करने वाले सिद्धांतों को स्थैतिक विभाजन मॉडल (static partitionary mode) द्वारा समझा जा सकता है।

माना जल आदि किसी विलायक को, जिसमें दो विलेय हों, पृथक्कारी कीप में डाला जाता है जैसाकि चित्र 7.1(क) में दिखाया गया है।



चित्र 7.1 : दो अमिश्रणीय विलायकों द्वारा विलेयों का आंशिक पृथक्करण

चित्र 7.1 में दो विलेय, काले और सफेद वृत्तों द्वारा दिखाए गए हैं। यदि पहले विलायक में अमिश्रणीय एक अन्य विलायक मिलाकर, दोनों को हिलाया जाए तो विलेय के कुछ अणु दूसरे विलायक में स्थानांतरित होकर ऊपरी परत बनाएंगे। आप चित्र 7.1(ख) में देखेंगे कि काले अणु दूसरे विलायक में अधिक विलेयशील होते हैं। यदि डाट को हटाकर पहले विलयन को टॉटी से निकलने दें तो आंशिक पृथक्करण हो जाता है जबकि सफेद अणुओं की पहले विलायक में और काले अणुओं की दूसरे विलायक में अधिकता रहती है। इसे चित्र 7.1(ग) में दिखाया गया है।

आप इस परिघटना को अपनी प्रयोगशाला में प्रदर्शित कर सकते हैं जैसाकि नीचे दिया गया है :

ठोस आयोडीन का गहरा बैंगनी रंग होता है किन्तु KI विलयन में उसका भूरा रंग हो जाता है जबकि कार्बनिक परत में उसका रंग पुनः बैंगनी हो जाता है।

- 1) एक परखनली में 5 cm³ जलीय पोटैशियम आयोडाइड विलयन लें और उसमें आयोडीन का छोटा सा क्रिस्टल घोलें। आप देखेंगे कि विलयन का भूरा रंग हो जाता है।
- 2) एक बिन्दुपाती पिपेट से सावधानी पूर्वक 5 cm³ टेट्राक्लोरोमेथेन (कार्बन टेट्राक्लोराइड) मिलाएं। परखनली को धीरे-धीरे हिलाते रहें। आप देखेंगे कि टेट्राक्लोरोमेथेन परत जो पहले रंगहीन थी, अब बैंगनी हो जाती है।
- 3) परखनली पर कार्क लगाएं और सावधानीपूर्वक जोर से हिलाएं। कार्बनिक परत में बैंगनी रंग तीव्र हो जाता है जबकि जलीय परत का रंग फीका हो जाता है।

इस प्रयोग में आपने जो रंग परिवर्तन देखे उनसे ज्ञात होता है कि आयोडीन जो आरंभ में जलीय विलयन में थी, मुख्यतः कार्बनिक परत में स्थानांतरित हो गई है। आप मिश्रण को कितना भी क्यों न हिलाएं, दो परतों में आयोडीन की सान्द्रताएं स्थिर रहेंगी, भले ही दोनों विलायकों के वास्तविक आयतन कुछ भी हों, केवल शर्त यह है कि ताप स्थिर रहे।

जब साम्यावस्था प्राप्त हो जाती है अर्थात् जब आयोडीन की कार्बनिक परत में प्रविष्ट होने की और अधिक प्रवृत्ति नहीं रहती है तब हम इस विभाजन अथवा वितरण प्रक्रम को गणितीयतः निम्नलिखित व्यंजक द्वारा परिभाषित कर सकते हैं।

$$\frac{\text{कार्बनिक परत में विलेय की सान्द्रता}}{\text{जलीय परत में विलेय की सान्द्रता}} = K_D \quad \dots (7.1)$$

जिसमें K_D को **विभाजन (partition) अथवा वितरण गुणांक (distribution coefficient)** कहते हैं।

K_D का मान विलेय की मात्रा अथवा विलायक के आयतन पर निर्भर नहीं करता है, किन्तु ताप पर निर्भर करता है क्योंकि विलेयता ताप पर आश्रित होती है।

हमने अभी जो व्याख्या की है उसका संबंध स्थैतिक निकायों से है जिनमें एक घटक विलेयता की दृष्टि से दो अमिश्रणीय विलायकों के बीच वितरित हो जाता है। परंतु वितरण वर्णलेखिकी में एक अमिश्रणीय विलायक गतिशील होता है। आइए, अब कागज वर्णलेखिकी जो कि विभाजन वर्णलेखिकी का उदाहरण में पृथक्करण की क्रिया विधि का अध्ययन करें।

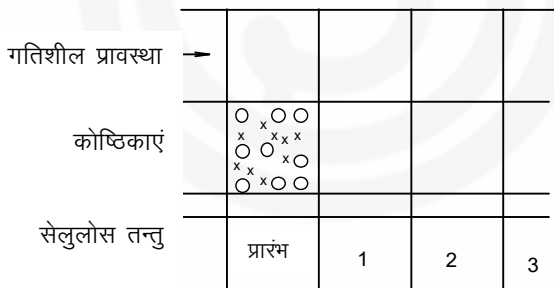
7.4.2 पृथक्करण की क्रियाविधि

कागज वर्णलेखिकी में कागज में पहले से उपस्थित जल, स्तब्ध प्रावस्था बनाता है तथा कागज में ऊपर अथवा नीचे धावन करने वाला विलायक, गतिशील प्रावस्था बनाता है। विलेय पदार्थ, विलायक और जल के बीच अपने वितरण गुणों के अनुसार विभजित हो जाते हैं। जिस विलेय की गतिशील प्रावस्था के प्रति अधिक विलेयता होती है, वह कागज पर अधिक शीघ्र आगे बढ़ता है। यदि विलेय पदार्थ के घटक रंगीन हैं तो अलग-अलग रंग के क्षेत्रों में पूर्ण रूप से या आंशिक रूप में पृथक हो जाते हैं। यदि रंगीन नहीं है तो उनका स्थान किसी अभिकर्मक अनुप्रयोग से निर्धारित किया जाता है।

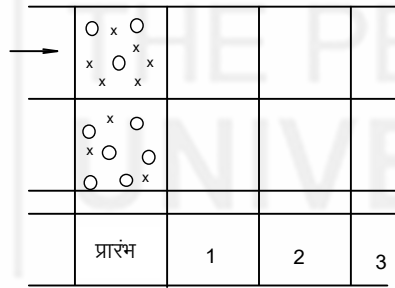
उपर्युक्त पृथक्करण किस प्रकार होते हैं इसे समझने के लिए हमें निस्पंदक पत्र की संरचना को अधिक निकटता से देखना होगा। हम जानते हैं कि निस्पंदक पत्र में असंख्य सेलुलोस तन्तु होते हैं जो वायुमंडल से जल की निश्चित मात्रा आकर्षित करते हैं। यह माना जा सकता है कि प्रत्येक तन्तु अनेक कोष्ठिकाओं का बना है और प्रत्येक कोष्ठिका में तन्तुमय भाग होता है जिसमें जल संयुक्त हो जाता है। पृथक करने के लिए मिश्रण के घटक, कोष्ठिकाओं की आर्द्रता और इन कोष्ठिकाओं के ऊपर प्रभावित हो रहे गतिशील विलायक के बीच विभाजन द्वारा पृथक हो जाते हैं। (उस स्थैतिक मॉडल को याद करें जिसका आप पहले अध्ययन कर चुके हैं)। स्तब्ध प्रावस्था (जल) और गतिशील प्रावस्था (विलायक) में प्रत्येक घटक की आपेक्षिक विलेयता उस दर को निर्धारित करती है जिस दर से घटक गतिशील प्रावस्था में स्थानांतरित होता है। जो घटक गतिशील प्रावस्था में अधिक विलेय होते हैं वे गतिशील प्रावस्था के साथ अधिक दूर जाते हैं और जो घटक जल में अधिक विलेय होते हैं उनकी प्रवृत्ति जल में देर तक रहने की होती है और वे तन्तुओं पर आसंजित रहते हैं। विभाजन प्रक्रम का निरूपण चित्र 7.2 में किया गया है।

निस्पंदक पत्र में जल की मात्रा दर्शाने के लिए गोल निस्पंदक पत्र को वैश्लेषिक तुला में (100 g यथार्थ) तोलें। निस्पंदक पत्र को 105 °C पर गर्म किए हुए वायु अवन में एक घंटे तक सुखाएं। उसे जल-शुष्कित में ठंडा कर, फिर से तोलें। इससे आप अवशोषित जल का प्रतिशत परिकलित कर सकते हैं।

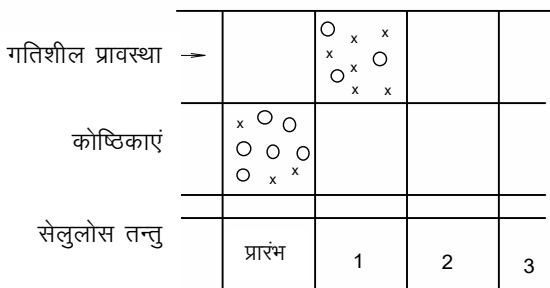
यद्यपि मूलरूप में कागज वर्ण लेखिकी को विभाजन सिद्धान्त पर आधारित माना जाता था। अतः पहले इसको विभाजन वर्ण लेखिकी नाम दिया गया। सामान्यतः अब यह माना जाता है कागज संयुक्त रूप में विभाजन अधिषोषण और आयन विनिमय क्रियाविधि से काम करता है।



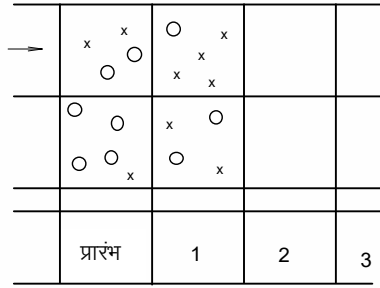
(क) पृथक्करण का प्रारंभ



(ख) पहले विभाजन के बाद



(ग) घुले विलेयों के साथ विलायक का आगामी कोष्ठिका में स्थानांतरण



(घ) दूसरे विभाजन के बाद

चित्र 7.2 : कागज वर्णलेखिकी में विभाजन प्रक्रम का आरेखी निरूपण

माना A और B दो घटकों को पृथक करना है। घटक A (वृत्तों द्वारा निरूपित) स्तब्ध प्रावस्था में दुगना विलेय है अर्थात् समीकरण 7.1 के अनुसार उसका विभाजन गुणांक 0.5 है। घटक B (क्रासों द्वारा निरूपित) गतिशील प्रावस्था में दुगना विलेय है, अर्थात् उसका विभाजन गुणांक 2 है। चित्र 7.2(क) प्रक्रम के प्रारंभ को निरूपित करता है जिसमें A और B की समान मात्राएं (क्रासों और वृत्तों की समान संख्याएं) जल कोष्ठिका में घुली हैं। चित्र 7.2(ख) में विलायक का समान आयतन पहली परिकल्पित जल कोष्ठिका के सम्पर्क में है और विभाजन (घटकों को उनकी विलेयताओं के अनुसार दो द्रवों में विभाजित करना) इस प्रकार होगा कि B के दुगने अणु गतिशील प्रावस्था में चले जाएंगे। स्मरणीय है कि B गतिमान विलायक में दुगना विलयशील है, अतः चित्र में वृत्तों की अपेक्षा क्रासों की संख्या दुगुनी है। स्थैतिक जल कोष्ठिका में स्थिति इसके विपरीत है। जबकि वहां A के अणुओं की संख्या दुगुनी है।

वर्णलेखिकी एक गतिशील विभाजन (dynamic partition) प्रक्रम है जिसमें गतिशील विलायक उस स्थिति तक गमन करता है जिसे चित्र 7.2(ग) द्वारा निरूपित किया गया है। दूसरे विभाजन से जो स्थिति प्राप्त होगी उसे चित्र 7.2(घ) में निरूपित किया गया है। इसमें दो समंजन होंगे—एक आरंभ में और दूसरा कोष्ठिका एक में। प्रारंभ में घटक A और B, B के पक्ष में 2:1 के अनुपात में गतिशील विलायक में पुनः विभाजित होंगे। इस प्रकार, अब गतिशील प्रावस्था में दो क्रास हैं और जल कोष्ठिका में केवल एक है। कोष्ठिका एक में गतिशील और स्तब्ध प्रावस्थाओं के बीच में दूसरा समंजन भी होगा। इस स्थिति में क्योंकि A जल में अधिक विलयशील है, अतः इस प्रावस्था में A के दुगने अणु होंगे, (दो वृत्त जबकि इसके विपरीत गतिशील प्रावस्था में एक वृत्त है)

इस प्रक्रम के विस्तार से यह समझा जा सकता है कि A की अपेक्षा B गतिशील प्रावस्था में अधिक मात्रा में संवाहित क्यों होता है। व्यवहार में, इस प्रक्रम को अनेक बार दोहराया जाता है जिससे अंततः दोनों घटक पृथक हो जाते हैं और कागज वर्णलेख पर दो स्पष्ट बिंदु, A और B बनाते हैं, जैसा कि चित्र 7.3 में दर्शाया हुआ है।

प्रत्येक घटक का परिमाणात्मक माप उसके मंदन कारक (Retardation factor), R_f , के विनिर्देशन द्वारा ज्ञात किया जाता है जिसे निम्नलिखित संबंध द्वारा परिभाषित किया जाता है :

$$R_f = \frac{\text{विलेय बिन्दु के केन्द्र द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी}}$$

अतः चित्र 7.3 में दर्शाए घटकों और के लिए R_f के मान होंगे :

घटक A के लिए मंदन कारक

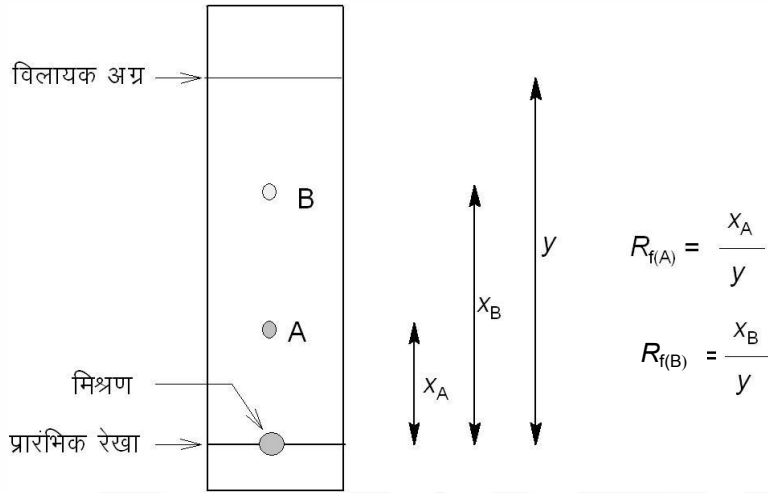
$$R_{f(A)} = \frac{\text{घटक A के बिन्दु के केन्द्र द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी}} = \frac{x_A}{y}$$

उसी प्रकार से घटक B के लिए मंदन कारक

$$R_{f(B)} = \frac{\text{घटक B के बिन्दु के केन्द्र द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी}} = \frac{x_B}{y}$$

यह X_A और X_B बिंदु के केन्द्रों के प्रारंभिक रेखा जहां विलय मिश्रण को प्रयुक्त किया है से दूरीयाँ है और y विलायक अग्र की आधार रेखा से दूरी है जैसा कि चित्र 7.3 में दर्शाया हुआ है।

R_f मानों का परास 0.00 से 1.00 तक होता है। R_f कम मानों से संकेत मिलता है कि उस घटक की स्तब्ध प्रावस्था में अधिक विलेयता है। अधिक R_f के मान से संकेत मिलता है कि घटक की विलेयता गतिशील प्रावस्था में अधिक है। जहां तक संभव है, अगर हमने सही विलायक और वर्णलेखिकी कागज प्रयुक्त किया है, हम मंदन कारक से घटका की पहचान कर सकते हैं।

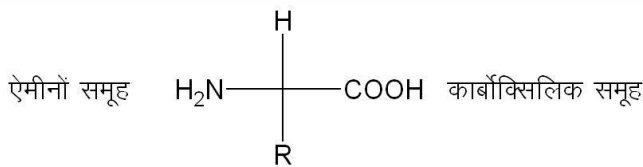


चित्र 7.3 : मंदन कारक R_f के परिकलन की प्रक्रिया

एमीनो अम्लों के पृथक्करण के लिए विलायक तंत्र (गतिशील प्रावस्था) :

जैसा कि हमने ऊपर उल्लेख किया है कि घटकों का पृथक्करण मुख्य तौर पर विलेय के घटकों की गतिशील प्रावस्था में आपेक्षिक विलेयता है। अतः कागज वर्णलेख के परिवर्धन में विलायक तंत्र का स्वभाव की महत्वपूर्ण भूमिका है। विभिन्न विलायक तंत्रों को एमीनों अम्ल के पृथक्करण में प्रयुक्त किया जा सकता है। विलायक तंत्र को चुनने से पहले एमीनों अम्लों की संरचनाओं की बुनियादी समझ आवश्यक है।

जैसा कि एमीनों अम्ल का नाम सुझाता है कि इसमें एक एमीनों समूह ($-NH_2$) और एक कार्बोक्सिलिक समूह ($-COOH$) होते हैं। एमीनों अम्ल की सामान्य सूत्र से निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं।



पार्श्व श्रृंखला

एमीनों अम्ल अध्रुवीय R के साथ

एमीनों अम्ल ध्रुवीय R के साथ

एमीनों अम्ल ध्रुवीय आवेशित R के साथ

R = - CH₃ ऐलानिन

R = - CH₂OH सेरीन

R = - CH₂COOH ऐस्पार्टिक अम्ल

R = - CH(CH₃)CH₃ वैलीन

R = - CH₂SH सिस्टीन

R = - CH₂CH₂COOH ग्लूटामिक अम्ल

R = - CH₂CH(CH₃)₂ ल्यूसिन

R = - -CH₂CONH₂ ऐस्पेराजीन

R = - (CH₂)₄ - NH₂ लाइसीन

R = - CH₂Ph फेनिल ऐलानिन

R = - (CH₂)₃ - NH(NH) - NH₂ आर्जिनिन

20 विभिन्न प्रकार के ऐमीनों अम्लों से हमारी प्रोटीन की रचना होती है। विभिन्न ऐमीनों अम्लों की एक दूसरे से भिन्नता सिर्फ R समूह अर्थात् पार्श्व श्रृंखला के कारण होती है। R समूह प्रकृति ही विभिन्न प्रकार के विलयन तंत्र में इनकी विलेयता निर्धारित करती है। हम पार्श्व श्रृंखलाओं के गुणों के आधार पर सभी 20 ऐमीनों अम्लों की तीन वर्गों में बाँट सकते हैं। ये हैं क्रमशः अध्रुवीय (nonpolar), अनावेशित ध्रुवीय (uncharged polar) व आवेशित ध्रुवीय (charged polar) पार्श्व श्रृंखला वाले ऐमीन अम्ल। अध्रुवीय समूह के ऐमीनों अम्लों में सामान्यतः ऐलिफैटिक अथवा ऐरोमैटिक पार्श्व श्रृंखला होती है जैसे कि एलानिन, वेलीन ल्यूसिन, फेनिलऐलानिन, आदि। जबकि अनावेशित ध्रुवीय प्रकार की पार्श्व श्रृंखलाओं में हाइड्रॉक्सिल, ऐमाइड अथवा सल्फाइडिल समूह (थइऑल) होते हैं जैसे कि सेरीन, सिस्टीन, ऐस्पेराजीन, आदि। इन ऐमीनों अम्ल की विलयता जल जैसे ध्रुवीय विलयन में अधिक होती है। आवेशित ध्रुवीय समूह को अम्लीय या क्षारकीय वर्गों में बाँटा जा सकता है। ऐसे पार्श्व श्रृंखला में कार्बोक्सिल अथवा क्षारकी समूहों के आधार पर किया जाता है। इनके उदाहरण हैं अम्लीय R: ऐस्पर्टिक अम्ल और ग्लूटामिक अम्ल; क्षारकी R: लाइसीन, अर्जिनिन; आदि। ध्रुवीय पार्श्व श्रृंखलाओं वाले आवेशित और अनावेशित ऐमीनों अम्ल की विलयता जल जैसे ध्रुवीय विलयन में अधिक होती है। अतः ध्रुवी व अध्रुवीय पार्श्व श्रृंखलाओं की ध्रुवीय और अध्रुवीय विलयनों के साथ विलयता का अंतर उनके R_f मानों का निर्धारण करते हैं और उनके पृथक्करण के लिए उत्तरदाई होता है।

सभी ऐमीनों अम्लों के पृथक्करण के लिए कोई एक व्यापक विलयन तंत्र उपलब्ध नहीं है। हम विभिन्न प्रकार के विलयन तंत्र प्रयोग में लाते हैं जैसे कि अम्लीय (फिनॉल-जल, 1-ब्यूटेनॉल-ऐसीटिक अम्ल-जल), क्षारीय (पिरिडीन-जल, 1-प्रोपेनॉल-जलीय अमोनिया) और उदासीन (1-ब्यूटेनॉल-मेथिल एथिल कीटोन)। ये सभी हमें काफी हद तक ऐमीनों अम्लों का उचित पृथक्करण देते हैं।

कागज वर्णलेख की विभिन्न प्रकार से विकसित कर सकते हैं। आरोही (ascendings) कागज का विकास कागज पर विलायक के ऊपर की ओर गति करने से होता है, अवरोही (descendings): इसमें कागज का विकास कागज पर विलयन के अधोमुख (downward) गति से होता है, क्षैतिज (horizontal) या अरीय (radial): यहां चक्रिय वर्णलेख का विकास पृष्ठ विलयन का केन्द्र से परिधि की ओर गति करने से होता है, दो विमा (two dimension): यह वर्णलेख का विकास दो दिशा में जो एक दूसरे से समकोण पर हो, में होता है। हम अभी के प्रयोग में वर्णलेख के विकास के लिए आरोही विधि का उपयोग करेंगे।

इस प्रयोग में हम 1-ब्यूटेन-ऐसीटिक अम्ल-जल (12:3:5) के अनुपात के विलायक तंत्र का उपयोग करेंगे और आरोही वर्णलेखिकी तकनीक का प्रयोग करेंगे। इस प्रयोग के लिए किसी खास प्रकार के उपकरणों की आवश्यकता नहीं पड़ती।

बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित में से कौन से कारक कागज वर्णलेखिकी में गतिशील प्रावस्था में घटकों की गति को निर्दिष्ट करते हैं:

- मिश्रण में घटकों की संख्या।
- घटकों की गतिशील और स्थिर प्रावस्था में सापेक्ष विलेयता।
- कितने समय के लिए वर्णलेखिकी को प्रयुक्त किया है?

मूल सिद्धांत जो हमने ऊपर वर्णित किया है उसे साधारण और रासायनों का प्रयोग करके प्रदर्शित कर सकते हैं। इस प्रयोग को आपको अध्ययन केन्द्र पर करना है। यह प्रयोग अधिक समय नहीं लेगा।

7.4.3 आवश्यकताएँ

उपकरण	रासायनिक द्रव्य
वर्णलेखिकी टैंक	1 1-ब्यूटनॉल
क्वथन नलियाँ	4 ऐसीटिक अम्ल
परख नलियाँ	5 संसूचक: निनहाइड्रिन
मापी सिलिंडर	2 निम्नलिखित में से कोई 3 एमीनों अम्ल:
बिन्दुक केशिकाएं (spotting capillarises)	5 [L-ऐलानिन, L-ल्यूसिन, L-मोथियोनिन, L-सेरीन, L-ऐस्पार्टिक अम्ल]
फुहार बोतल (spraying bottle)	1
हाटमन नं. 1 निस्पंदक पत्र शीट	1

उपलब्ध विलयन

- प्रतिदर्श विलयन:** ऊपर बताए गए में से कोई तीन एमीनों अम्ल के विलयन बनलें। इन तीन में से किसी दो एमीनों अम्ल को मिलाकर अज्ञात प्रतिदर्श विलयन (अज्ञात मिश्रण) तैयार करें। इनके विलयन प्रत्येक एमीनों अम्ल के 15 mg को 1 cm³ जल में घोलकर बना सकते हैं। यदि एमीनों अम्ल विलेय नहीं है तो थोड़ा गरम कर लें।
- संसूचक: निनहाइड्रिन अभिकर्मक (0.2%):** एक पृथक्कारी कीप में 1 ब्यूटेनॉल से 100 cm³ और जल के 100 cm³ लें। धीरे से हिलाकर स्थिर होने दें। दो परत बन जाएंगी। निचली जलीय परत को हटा दें। ऊपरी कार्बनिक परत को एक फुहार बोतल में स्थानांतरित कर उसमें 0.2 g निनहाइड्रिन मिलाएं। भलिभांति हिला लें और प्राप्त अभिकर्मक को एमीनों अम्लों के लिए संसूचक की भांति इस्तेमाल करें। अंत में विलयन को स्वच्छ और क्षारकीय बनाने के लिए उसमें अमोनिया विलयन मिलाएं।

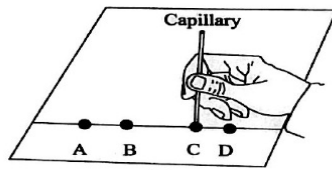
7.4.4 कार्यविधि

निम्न पदों के अनुसार कार्यवाही करें।

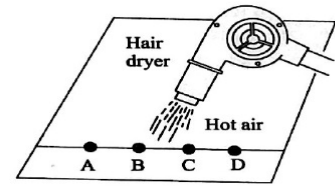
- डेवेलपर:** मापी सिलिंडर का उपयोग करके आवश्यकता अनुसार 1-ब्यूटेनॉल + ऐसीटिक अम्ल + जल को (12:3:5) के अनुपात में मापकर डेवेलपर बना लें। डेवेलपर को वर्णलेखी टैंक में इस प्रकार से स्थानांतरित करें कि डेवेलपर की ऊँचाई 1 cm से कम रहे। ढक्कन को ढक दें और टैंक को संतृप्त होने दें।
- वांछित आमाप के वर्णलेखी कागज की पट्टियाँ काट लें (अधिकांशतः 10 cm × 30 cm चार बिंदुओं के लिए और एकल/बहुल बिंदु के लिए चौड़ाई बिंदुओं की संख्या अनुसार। पट्टी पर सिरों से 1 cm की दूरी पर एक रेखा

खींचे। यह वर्णलेखी का आधार होगा। समान दूरी पर रेखा पर चार बिन्दु बनाएं (इनकी आपस की दूरी करीब 2 cm होनी चाहिए)। प्रतिदर्श विलयनों को इन बिन्दुओं पर ही लगाएं।

3. बिन्दुक केशिकाओं या टूथ पिक का प्रयोग करके कागज पर नियत स्थान पर 3 ज्ञात प्रतिदर्शों के विलयन और एक अज्ञात मिश्रण के विलयन को प्रयुक्त करें चित्र 7.4(क)। प्रत्येक विलयन के लिए नई केशिका/टूथ पीक का उपयोग करें। ज्ञात ऐमीनों अम्ल की स्थिति को ध्यान में रखें। आप कागज के ऊपरी भाग में प्रत्येक ऐमीनों अम्ल के नाम लिख सकते हैं।
4. बिंदुकन (spotting) के उपरांत, बिन्दुओं पर लगे विलय को उद्वाष्पित होने दें। आप सुखाने के लिए गर्म शुष्कक (hot dryer) का प्रयोग कर सकते हैं (चित्र 7.4(ख))। बिंदुकन की क्रिया एक से अधिक बार दोहराएं।
5. आधार दंड या हैंगर की मदद से बिंदुकित कागज की पट्टी को टैंक में इस प्रकार से लटकाएं कि नीचे का सिरा डेवेलपर के सम्पर्क में रहे। इस क्रिया को सावधानीपूर्वक करें और ध्यान रहे कि पट्टी ऊर्ध्वाधर रहे। बिंदु हमेशा डेवेलपर के स्तर से ऊपर होने चाहिए। (देखें चित्र 7.5)। वर्णलेखी टैंक को ढक्कन से भलिभांति ढक दें।



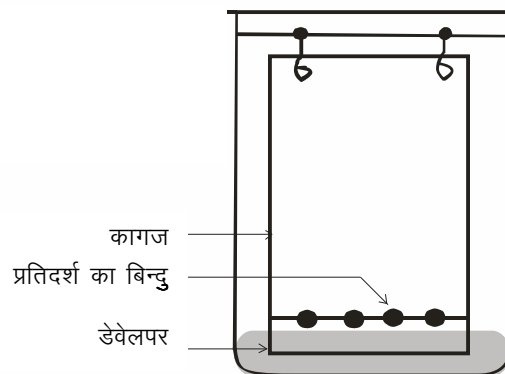
(क)



(ख)

चित्र 7.4: (क) कांच केशिका के उपयोग से नमूने का बिंदुकन (ख) गर्म शुष्कक से सुखाने की प्रक्रिया

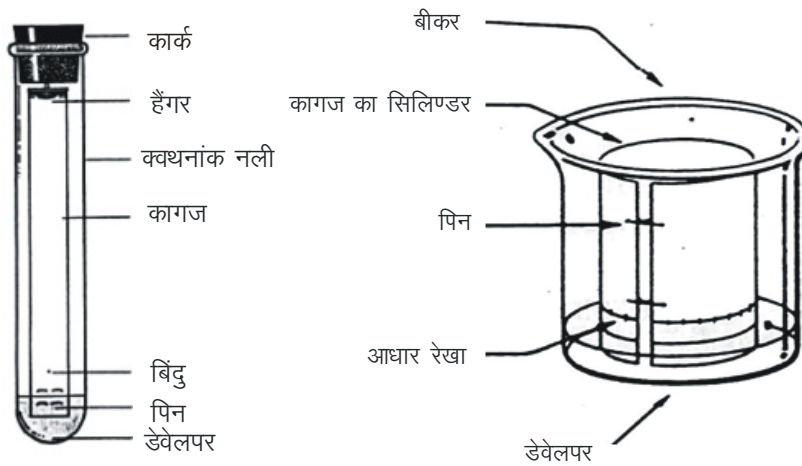
7. डेवेलपर को कागज में चढ़ने दें और तब तक प्रतीक्षा करें जब तक डेवेलपर (विलायक अग्र) कागज के ऊपरी सिरों तक न पहुंच जाए।
8. कागज की पट्टी को वर्णलेखी टैंक से हटा लें तथा विलायक-अग्र पर पेन्सिल का निशान लगा दें।



चित्र 7.5 : कागज वर्णलेख के विकास के लिए प्ररूपी व्यवस्था।

9. पट्टी पर सुखा लें ताकि ऐसीटिक अम्ल की गंध न रहे।
10. पट्टी पर फुहार बोतल द्वारा निनहाइड्रिन डालें।
11. पट्टी को अवन में या हॉट प्लेट पर 110 °C पर तब तक गरम करें जब तक एमीनों अम्लों के क्षेत्र रंगीन बिन्दुओं के रूप में दिखाई दें।
12. रंगीन क्षेत्रों को पेन्सिल से गोल कर दें और प्रत्येक क्षेत्र के केन्द्र पर निशान लगा दें।
13. आरंभिक रेखा से प्रत्येक बिन्दु के केन्द्र की दूरी तथा विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी माप लें।
14. पट्टी के प्रत्येक बिन्दु के लिए R_f मान परिकलित करें। ज्ञात और अज्ञात नमूनों के R_f मानों तुलना से आप निर्धारित कर सकते हैं कि अज्ञात नमूने में कौन एमीनों अम्ल विद्यमान है। अपने परिणाम प्रेक्षण सारणी 1 दर्ज करें।

विकल्पतः आप 500 cm के बीकर में कागज का सिलिण्डर बना कर वर्णलेख का चला सकते हैं जैसा कि चित्र 7.6 में दर्शाया हुआ है। साधारण क्वथनांक नली भी वर्णलेख को चलाने में प्रयुक्त कर सकते हैं (देखें चित्र 7.6)।



चित्र 7.6 : कागज वर्णलेख के विकास के लिए वैकल्पिक व्यवस्था

7.4.5 प्रेक्षण और परिकलन

विभिन्न एमीनों अम्लों के लिए प्राप्त बिन्दुओं के रंग की जांच करें। कागज वर्णलेख क्रोमेटोग्राम पर विलेय-क्षेत्र के केन्द्र द्वारा तय की गई दूरी (x) और विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी (y) माप लें।

$R_f = x/y$ सम्बंध की मदद से प्रत्येक एमीनों अम्ल का R_f मान परिकलित करें। प्राप्त आंकड़ों को इस प्रकार रिकार्ड करें :

प्रेक्षण सारणी -1

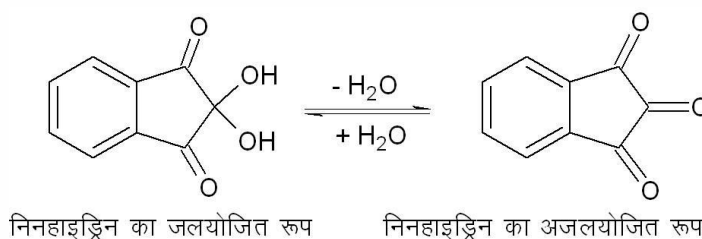
ऐमीनों अम्ल	x	y	$R_f = \frac{x}{y}$
1.			
2.			
3.			
दिया मिश्रण अज्ञात A अज्ञात B			
अज्ञात A का R_f के सदृश है। अज्ञात B का R_f के सदृश है।			

7.5.6 परिणाम और विवेचन

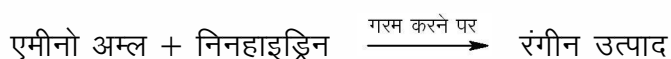
अज्ञात नमूने के विद्यमान ऐमीनों अम्ल A:

B:

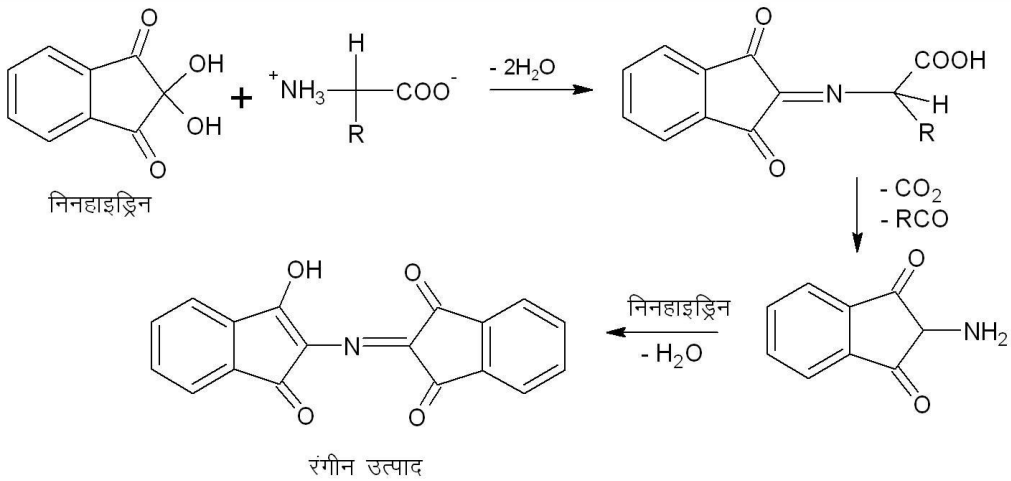
गतिशील प्रावस्था केशिका क्रिया द्वारा कागज में ऊपर उठती है। वह पहले तीव्र गति से उठती है और बाद में विलायक अग्र के उठने पर मंद गति से उठती है। कागज वर्णलेखिकी में कागज में स्थित जल, स्तब्ध प्रावस्था बनाता है तथा प्रतिदर्श में ऊपर धावन करने वाला विलयन, गतिशील प्रावस्था बनाता है। विलेय पदार्थ (ऐमीनों अम्ल), विलायक (डेवेलपर) और जल के बीच अपने वितरण गुणांक (आपेक्षिक विलेयता) के अनुसार विभाजित हो जाते हैं। जिस ऐमीनो अम्ल की डेवलापर के प्रति अधिक बंधुता होती है व कागज पर अधिक शीघ्र आगे बढ़ता है। इसलिए कागज पर भिन्न ऐमीनो अम्ल भिन्न गति से गमन करते हैं और उनके R_f मान भी भिन्न होते हैं। ऐमीनों अम्लों के अभिनिर्धारण के लिए सर्वाधिक प्रयुक्त अभिकर्मक निनहाइड्रिन है। निनहाइड्रिन, इन्डेन-1, 2, 3-ट्राइओन (अथवा ट्राइकीटोहाइड्रिन्डीन हाइड्रेट) है। जिसके निम्नलिखित सूत्र होते हैं



यह ऐमीनो अम्लों के साथ क्रिया कर उत्पन्न रंगीन उत्पाद बनाता है।



प्रक्रिया की विस्तार से निम्न पदों में व्यक्त कर सकते हैं।



निनहाइड्रिन के साथ दृश्य रंग के निर्माण की संसूचन सीमा होती है जो अलग-अलग ऐमीनो अम्लों के लिए 0.01 - 0.5 mg के बीच होती है।

7.5 उत्तर

बोध प्रश्नों के उत्तर

- 1) आपका उत्तर (i) होना चाहिए क्योंकि यह स्तंभ में पृथक्करण की प्रमुख क्रियाविधि है। देखा गया है कि इस प्रकार पृथक किए गए घटकों में परस्पर संरचनात्मक समानता होती है। यद्यपि यह कोई अनिवार्य गुण-धर्म नहीं है।
- 2) i) द्रव-द्रव, ii) द्रव-ठोस, iii) द्रव-द्रव, iv) द्रव-ठोस
- 3) ii) सही उत्तर है। कागज वर्णलेखिकी पृथक्करण, दो द्रव प्रावस्थाओं के बीच घटकों की भिन्न-भिन्न विलेयताओं द्वारा निर्धारित होता है।

दिए गए मिश्रण में शर्कराओं का कागज वर्णलेखिकी द्वारा पृथक्करण और अभिनिर्धारण

प्रयोग की रूपरेखा

8.1	प्रस्तावना	8.4	कार्यविधि
	उद्देश्य	8.5	प्रेक्षण और परिकलन
8.2	सिद्धांत	8.6	परिणाम और विवेचन
8.3	आवश्यकताएं		

8.1 प्रस्तावना

पिछले प्रयोग में आपने कागज वर्णलेखिकी द्वारा एमीनो अम्लों का पृथक्करण किया। इस प्रयोग में आप कागज वर्णलेखिकी का उपयोग शर्कराओं के पृथक्करण में करेंगे।

शर्करा शब्द मोनो और डाइ-सैकेराइडों के लिए होता है जो जल में विलयशील होते हैं और इस दृष्टि से वे पॉलिसैकेराइडों से भिन्न होते हैं। अनेक प्राकृतिक शर्कराएं मीठी होती हैं किंतु त्रिविम रासायनिक विन्यास के अंतर साथ मिठास में बहुत अंतर हो जाता है।

शर्कराओं की कागज वर्णलेखिकी का गुणात्मक और मात्रात्मक पृथक्करण दोनों में अत्यंत महत्व है। बड़े पैमाने में शर्करा उद्योग में, फलों के रस के विश्लेषण में और अनेक अन्य, क्षेत्रों में यह अत्यंत उपयोगी सिद्ध हुआ है।

विशिष्ट कागज वर्णलेखिकी पृथक्करणों में अनेक डेवेलपर का उपयोग किया जाता है। इस समय जिन डेवेलपर का उपयोग किया जाता है उनमें कुछ शर्करा मिश्रणों के पृथक्करण में अधिक संतोषजनक परिणाम प्राप्त करने के लिए, संशोधन किया जा सकता है।

उद्देश्य

इस प्रयोग को करने के बाद आप :

- ❖ कागज वर्णलेखिकी के सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ कागज वर्णलेखिकी द्वारा आप शर्कराओं का पृथक्करण और अभिनिर्धारण कर सकेंगे।

8.2 सिद्धांत

कागज वर्णलेखिकी के आधारभूत सिद्धांत की चर्चा पहले प्रयोग में की जा चुकी है। शर्करा के संदर्भ में, विलेय (शर्करा) का स्थिर और गतिशील प्रावस्थाओं के बीच वितरण अर्थात् वितरण प्रक्रम, शर्कराओं के कागज वर्णलेखी पृथक्करण का प्रमुख कारक है। उनके वितरण गुणांक वास्तव में जलीय प्रावस्था के पक्ष में होते हैं। इसलिए गैर-जलीय डेवेलपर के साथ कागज में शर्कराओं के मान कम होते हैं जबकि अधिक जलीय अनुपात वाले डेवेलपर के साथ शर्कराओं के मान बहुत अधिक होते हैं। इसका कारण यह है कि अधिक हाइड्रॉक्सी समूह वाला शर्करा अणु, जल में आसानी से घुल जाता है और वितरण गुणांक, जलीय प्रावस्था के पक्ष में होता है। इसके अलावा शर्कराओं के R_f मानों पर उनके संरचना, अणु-द्रव्यमान, $-OH$ समूहों की संख्या और एल्लिहाइड अथवा कीटोन आदि अन्य प्रकार के समूहों की उपस्थिति का प्रभाव भी पड़ता है।

शर्करा के पृथक्करण के लिए सामान्यतः प्रयुक्त डेवेलपर या गतिशील प्रावस्था: 1 ब्यूटेनॉल-ऐसीटोन-जल (20:10:50) और 1-ब्यूटेनॉल-पिरिडीन-जल (60:40:30) हैं।

इस प्रयोग में आप सामान्य शर्कराओं के कागज वर्णलेखी पृथक्करण का अध्ययन करेंगे।

8.3 आवश्यकताएं

उपकरण	रासायनिक द्रव्य
वर्णलेखिकी टैंक	1 शर्कराएं (कोई तीन)
क्वथन नालियाँ	5
मापी सिलिंडर (100 cm ³)	1 D-ग्लूकोस, D-फ्रक्टोस
बीकर (250 cm ³)	D-जाइलोस, D-गैलेक्टोस लैक्टोस, मल्टोस, सुक्रोस, D-मानोस
बिन्दुक केशिकाएं	5 संसूचक (सूची नीचे दी गई है)
फुहार बोतल	1 1-ब्यूटेनॉल
हाटमन नं. 1 निस्संदक पत्र शीट	ऐसीटिक अम्ल ऐसीटोन

उपलब्ध विलयन

1. **अज्ञात शर्करा नमूना विलयन:** पहले कोई तीन शर्कराओं को ऊपर दी गई सूची से छांट ले उनमें से किसी दो शर्कराओं को जल में घोलकर इसे बनाया जा सकता है।

2. **संसूचक:** निम्नलिखित संसूचक में से किसी को भी बनाया जा सकता है।

संसूचक-1: (अमोनियामय - सिल्वर नाइट्रेट) सिल्वर नाइट्रेट के संतृप्त जलीय विलयन के 5 cm³ लेकर उसमें 50 cm³ ऐसीटोन मिलाएं। अंत में विलयन को स्वच्छ और क्षारकीय बनाने के लिए उसमें अमोनिया विलयन मिलाएं।

संसूचक-2: (ऐनिलीन हाइड्रोजन थैलेट) 1 cm³ ऐनिलीन और 1.6 cm³ थैलिक अम्ल को जल के साथ संतृप्त किए गए 1-ब्यूटेनॉल के 100 cm³ में घोलें।

संसूचक 1 और 2 उपचयी शर्करा के साथ गहरा बिंदु देते हैं।

संसूचक-3: (अनुपचयी शर्कराओं के लिए) सोडियम बोरेट 0.25 M फीनॉल रेड मेथेनॉल को (1:2:7) के अनुपात में मिलाकर विलयन तैयार करें।

संसूचक 4: ऐथिलीन-डाइफेनिल ऐमीनफॉस्फेट (कागज वर्णलेख पर शर्कराओं के स्थान निर्धारण के लिए श्रेष्ठ अभिकर्मक है) इस अभिकर्मक को निम्नलिखित विलयनों को मिश्रित कर बना सकते हैं।

(i) 4% ऐल्कोहॉल में ऐनिलीन विलयन (5 आयतन)

(ii) 4% ऐल्कोहॉल में डाइफेनिल विलयन (5 आयतन)

(iii) गाढ़ा फॉस्फोरिक अम्ल (1 आयतन)

इस अभिकर्मक का यह लाभ है कि यह उपचयी और अनुपचयी दोनों ही प्रकार की शर्कराओं के साथ प्रभावी हैं अतः सामांतर सभी शर्कराओं के लिए लागू है। यह नीला, हरा, पीला और भूरा रंग शर्कराओं के साथ देता है। रंग की प्रकार शर्करा के प्रकार पर आधारित होती है।

8.4 कार्यविधि

इस प्रयोग के लिए उपकरण वही रहेंगे जिनका उपयोग आप इससे पहले प्रयोग में कर चुके हैं।

1. विलयन तैयार करना

(i) **डेवेलपर:** (1-ब्यूटेनॉल + ऐसीटोन + जल) को (20:70:40) के 100 cm³ के मापी सिलिंडर का प्रयोग करके 70 cm³ ऐसीटोन, 20 cm³ 1-ब्यूटेनॉल और 10 cm³ जल को एक बीकर में लें।

(ii) **नमूना विलयन:** निम्नलिखित शर्कराओं में से किन्हीं तीन के जलीय विलयन जिन्हें अध्यापक ने आपके लिए छाटा है। इसके लिए एक छोटी परख नली में

जल में 0.2-0.5 g शर्करा घोलें। शर्कराएं इस प्रकार हैं : D-ग्लूकोस, D-फ्रक्टोस, D-जाइलोस, L-रैमनोस, D-गैलेक्टोस, लैक्टोस, माल्टोस, सुक्रोस, D-मानोस।

2. डेवेलपर को वर्णलेखी टैंक में इस प्रकार से स्थानांतरित करें कि डेवेलपर की ऊँचाई 1 cm³ से कम रहे। ढक्कन से ढक दें और टैंक को संतृप्त होने दें।
3. वांछित आमाप के वर्णलेखी कागज की पट्टियां काट लें।
4. प्रत्येक पट्टी में एक सिरे से लगभग 1 cm³ की दूरी पर पेन्सिल से एक रेखा के ऊपर समान दूरी पर चार चिन्ह अंकित करें। (इनके बीच की दूरी 2 cm³ होनी चाहिए) इसी चिन्ह पर नमूनों को प्रयुक्त किया जाता है।
5. ज्ञात शर्करा विलयनों और अज्ञात मिश्रण विलयन को केशिकाओं/टूथ पिक के द्वारा चिन्हित पट्टी में अंकित बिन्दुओं पर प्रयुक्त करें। प्रत्येक विलयन के लिए नई केशिका/टूथ पिक का उपयोग करें।
6. बिंदुकन (spotting) के उपरांत, बिंदुओं पर लगे विलायन को उद्वाष्पित होने दें। आप सुखाने के लिए गर्म सुष्कक (hot dryer) का प्रयोग कर सकते हैं। बिंदुकन की क्रिया एक अधिक बार दोहराएं। ज्ञात शर्कराओं की स्थिति को ध्यान में रखें। आप कागज के ऊपरी भाग में प्रत्येक शर्करा के नाम लिख सकते हैं।
7. आधार दंड या हैंगर की मदद से बिंदुकित कागज की पट्टी को टैंक में इसप्रकार से लटकाएं कि नीचे का सिरा के संपर्क में रहे। इस क्रिया को सावधानीपूर्वक करें और ध्यान रहे कि पट्टी ऊर्ध्वाधर रहे। बिंदु हमेशा डेवेलपर के स्तर से ऊपर होने चाहिए (देखें चित्र 2.5)। वर्णलेखी टैंक को ढक्कन से भलिभांति ढक दें।
8. डेवेलपर को कागज में चढ़ने दें और तब तक प्रतीक्षा करें जब तक डेवेलपर (विलायक अग्र) कागज के ऊपरी सिरें तक न पहुंच जाए।
9. कागज की पट्टी को टैंक से हटालें तथा विलायक-अग्र पर पेन्सिल का निशान लगा दें।
10. पट्टी पर सुखा लें ताकि ऐसीटोन की गंध न रहे।
11. पट्टी पर फुहार बोतल द्वारा संसूचक डालें।
12. पट्टी को अवन में 105 °C पर तब तक गरम करें जब तक शर्कराओं के रंगीन क्षेत्र दिखने लगें।
13. रंगीन क्षेत्रों को पेन्सिल से गोल कर दें और प्रत्येक क्षेत्र के केन्द्र पर निशान लगा दें।
14. आरंभिक रेखा से प्रत्येक बिन्दु के केन्द्र की दूरी तथा विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी माप लें और प्रेक्षण सारणी में इन मानों को लिख लें।

15. पट्टी के प्रत्येक बिन्दु के लिए R_f मान परिकलित करें और अलग-अलग शर्कराओं के R_f मानों की मिश्रण में उनके घटकों के मानों से तुलना करें। इस से मिश्रण/नमूना विलयन में विद्यमान शर्कराओं का अभिनिर्धारण हो जाएगा।

8.5 प्रेक्षण और परिकलन

विभिन्न शर्कराओं के लिए प्राप्त बिन्दुओं के रंग की जांच करें। यह रंग, प्रयुक्त संसूचक पर निर्भर करता है। कागज (वर्णलेख) पर विलेय-क्षेत्र के केन्द्र द्वारा तय की गई दूरी (x) और विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी (y) माप लें।

$R_f = x/y$ सम्बंध की मदद से प्रत्येक शर्करा का R_f मान परिकलित करें। प्राप्त आंकड़ों को इस प्रकार रिकार्ड करें :

प्रेक्षण सारणी

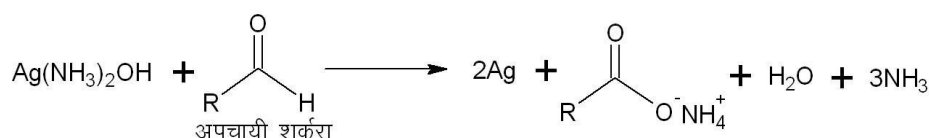
शर्करा	x	y	$R_f = \frac{x}{y}$
1.			
2.			
3.			
दिया मिश्रण अज्ञात A अज्ञात B			
अज्ञात A का R_f के सदृश है। अज्ञात B का R_f के सदृश है।			

8.6 परिणाम और विवेचन

अज्ञात नमूने के विद्यमान शर्कराएं इस प्रकार हैं :

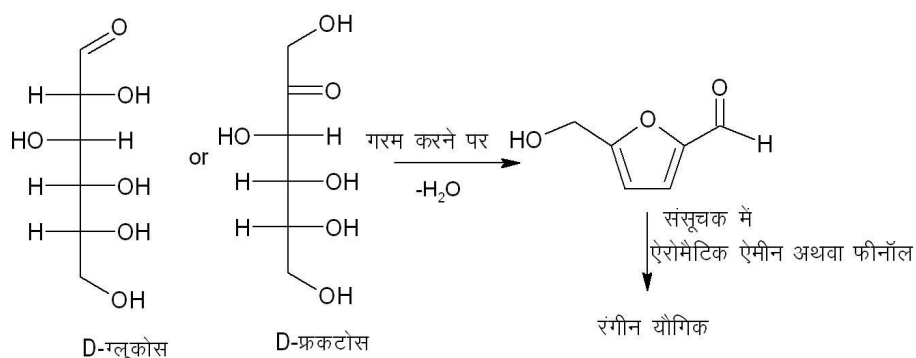
- 1.
- 2.

वर्णलेख में शर्करा क्षेत्रों का रंग प्रयुक्त संसूचक पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए संसूचक-1 का उपयोग करने पर अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के अपचयन से धात्विक सिल्वर प्राप्त होता है। इसलिए अपचायी शर्कराओं से 105 °C तक गरम करने के बाद भूरे काले बिन्दु प्राप्त होते हैं।



संसूचक-2, 3 और 4 का रंग बनना निम्नलिखित क्रियाविधि पर निर्भर करता है। शर्करा को किसी अम्ल के साथ गरम करने पर फरफ्यूरैल्डिहाइड प्राप्त होता है जिसका ऐरोमैटिक ऐमीन अथवा फीनॉल के साथ संघनन से रंगीन यौगिक प्राप्त होते हैं। जो

शर्कराएं अभिक्रिया करती हैं वे लाल अथवा भूरे बिन्दु उत्पन्न करती हैं। यह ऐल्डोपेन्टोसों, ऐल्डोहेक्सोसों, मेथिल पेन्टोसों, अपचायी डाइसैकेराइडों और कुछ अन्य यौगिकों के लिए अत्यंत सुग्राही और प्रचलित फुहार अभिकर्मक है।



कुछ उपयोगी पुस्तकें :

1. Svehla, G. *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, Pearson Education, 2012.
2. Mendham, J. *Vogel's Quantitative Chemical Analysis*, Pearson, 2009.
3. Vogel, A.I., Tatchell, A.R., Furnis, B.S., Hannaford, A.J. & Smith, P.W.G., *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Prentice-Hall, 5th edition, 1996.
4. Mann, F.G. & Saunders, B.C. *Practical Organic Chemistry* Orient-Longman, 1960.