

CH - 08



वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

The composite image is divided into four quadrants. The top-left quadrant shows various pieces of white laboratory glassware, including beakers and a mortar and pestle. The top-right quadrant shows a simple battery made of three cylindrical cells connected in series. The bottom-left quadrant is a diagram of a thermometer with labels 'पैमाना' (Scale) and 'बल्ब' (Bulb). The bottom-right quadrant is a graph with 'ऊँचाई' (Height) on the vertical axis. It shows two curves: one labeled 'शीतलन' (Cooling) and another labeled 'तापन' (Heating). The cooling curve starts at point A, passes through B, has a horizontal plateau at F, and ends at D. The heating curve starts at point E, has a horizontal plateau at F, and ends at D. A vertical dashed line connects the two horizontal plateaus at F.

प्रायोगिक रसायन



वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

प्रायोगिक रसायन

इकाई सं.	इकाई	पृष्ठ सं.
1.	उपकरणों का अंशांकन एवं मानक विलयनों को बनाने की विधियाँ	6-22
2.	आयतनात्मक विश्लेषण : अम्ल- क्षार अनुमापन	23-38
3.	आयतनी विश्लेषण : रेडॉक्स एवं संकुलमितीय अनुमापन	39-62
4.	भारात्मक विश्लेषण	63-82
5.	पतली परत क्रोमैटोग्राफी	83 -94
6.	पेपर क्रोमैटोग्राफी	95-108
7.	गुणात्मक विश्लेषण : कार्बनिक यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण - I	109-126
8.	गुणात्मक विश्लेषण : कार्बनिक यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण - II	127-145
9.	व्युत्पन्नों का विरचन	146-156
10.	संक्रमण ताप	157-167
11.	प्रावस्था साम्य	168-176
12.	ऊष्मा रसायन	177-188
	परिशिष्ट -1	189-198
	परिशिष्ट -2	199-200

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय

कोटा(राजस्थान)

संयोजक/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक

प्रो. सी. के. ओझा

निदेशक अकादमिक

महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड

साइंसेज, जयपुर

सदस्य सचिव / समन्वयक

डॉ. अशोक शर्मा

सह आचार्य, राजनीति विज्ञान

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

4. प्रो. पी.एस. वर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

5. प्रो. रेणुका जैन

रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

6. प्रो. पद्म सिंह

रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

7. डॉ. के.के. शर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

सेवानिवृत्त उपाचार्य, अजमेर

सदस्य

1. प्रो. सी.पी. भसीन

रसायन विज्ञान विभाग

नार्थ गुजरात विश्वविद्यालय, पाटन(गुजरात)

2. प्रो. आर.सी. शर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

अम्बेडकर विश्वविद्यालय, आगरा

3. प्रो. पी.के. शर्मा

रसायन विज्ञान विभाग

जय नारायण व्यास विश्वविद्यालय, जोधपुर

संपादन एवं पाठ्यक्रम लेखन

सम्पादक

डॉ. के.के. शर्मा

सेवानिवृत्त उपाचार्य, अजमेर

लेखक

डॉ. श्रीमती वरिन्दर सहगल

व्याख्याता, रसायन विज्ञान विभाग

वैदिक कन्या पी.जी. महाविद्यालय, जयपुर

डॉ. अल्का शर्मा

सहायक आचार्य, रसायन विज्ञान विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

डॉ. शमा चौहान

व्याख्याता, रसायन विज्ञान विभाग

महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड

साइंसेज, जयपुर

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो.(डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा

प्रो. (डॉ.) अनाम जेटली

निदेशक

संकाय विभाग

प्रो. (डॉ.)पी. के. शर्मा

निदेशक

पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल

सहायक उत्पादन अधिकारी

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

उत्पादन नवम्बर 2008

सर्वाधिकार सुरक्षित। इस पाठ्यक्रम का कोई भी अंश वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की लिखित अनुमति प्राप्त किए बिना या मिमियोग्राफी अथवा किसी अन्य साधन से पुनः प्रस्तुत करना वर्जित है। वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय के पाठ्यक्रमों के विषय में और अधिक जानकारी विश्वविद्यालय के कुलसचिव, वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, रावतभाटा रोड कोटा से प्राप्त की जा सकती है।

कुलसचिव, वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा द्वारा प्रकाशित

प्रस्तावना

प्रस्तुत पुस्तक वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की कक्षा बी. एस.सी. द्वितीय वर्ष के लिए निर्धारित प्रायोगिक रसायन के पाठ्यक्रमानुसार तैयार की गयी है।

पुस्तक में अध्ययन सामग्री को सरल और ग्राह्य भाषा में प्रस्तुत करने के पूर्ण प्रयास किए गए हैं जिससे विद्यार्थियों को इसे समझने और स्वयं प्रयोग करने में कोई कठिनाई न हो। प्रत्येक इकाई संरचना और उद्देश्य को पाठ के प्रारम्भ में दिया गया है। प्रत्येक इकाई में उसके सैद्धांतिक पक्ष को समझाने के बाद प्रयोगों को विस्तार से दिया गया है। इकाई के अंत में उसका सारांश दिया गया है जिसमें इकाई के महत्वपूर्ण बिन्दुओं का उल्लेख किया गया है। इसके बाद शब्दावली में कठिन पदों अथवा शब्दों की सरल व्याख्या की गयी है। अंत में सभी इकाईयों से संबन्धित मौखिक प्रश्नों को उनके उत्तर सहित दिया गया है, जो प्रयोगों को स्पष्ट करने और वार्षिक परीक्षा की तैयारी में सहायक सिद्ध होंगे।

पुस्तक लेखन में भारत सरकार द्वारा प्रकाशित वैज्ञानिक एवं तकनीकी शब्दावली का उपयोग किया गया है तथा वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय द्वारा दिये गए सभी निर्देशों को पूर्णतः समायोजन करने के प्रयास किए गए हैं।

पुस्तक के आगामी संस्करण हेतु विद्यार्थी कोई सुझाव भेजना चाहें तो वह स्वागत योग्य होगा। इससे पुस्तक के उन्नयन में सहयोग प्राप्त होगा

इकाई 1

उपकरणों का अंशांकन एवं मानक विलयनों को बनाने की विधियाँ

Calibration of tools and methods of preparation of standard solution

इकाई की रूप रेखा

- 1.0 उद्देश्य
- 1.1 प्रस्तावना
- 1.2 उपकरणों का अंशांकन
- 1.3 मानक विलयनों का बनाना
- 1.4 सारांश
- 1.5 शब्दावली
- 1.6 संदर्भ ग्रंथ

1.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप विश्लेषणात्मक प्रक्रियाओं में प्रयुक्त विभिन्न उपकरणों एवं विलयनों संबंधी निम्नलिखित जानकारियाँ प्राप्त करेंगे -

- उपकरणों का उपयोग एवं उनका अंशांकन करना
- विलयनों की सान्द्रता एवं उनको व्यक्त करने के विभिन्न प्रकार ।
- मानक विलयन-प्राथमिक एवं द्वितीयक ।
- मानक विलयनों का बनाना एवं उनकी उपयोगिता ।

1.1 प्रस्तावना (Introduction)

विश्लेषणात्मक प्रक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले प्रमुख उपकरणों में अंशांकित(graduated) फ्लास्क, ब्यूरेट, पिपेट इत्यादि हैं । यथार्थ एवं परिशुद्ध (accurate and precise) विश्लेषणों के लिए इन उपकरणों का अंशांकित होना अति आवश्यक है । विशेषकर, मात्रात्मक विश्लेषण के लिए अंशांकित उपकरणों के उपयोग से परिणाम की परिशुद्धता सुनिश्चित की जा सकती है।

ब्रिटिश मानक संस्थान द्वारा उपकरणों को दो श्रेणी में बांटा गया है- 'A' श्रेणी एवं 'B' श्रेणी । 'A' श्रेणी उपकरणों की सहनशक्ति सीमाएं निकटतम होती हैं अतः इस श्रेणी के उपकरणों का उपयोग उच्चतम यथार्थता के लिए किया जाता है । श्रेणी 'B' उपकरणों का उपयोग साधारण कार्य के लिए किया जाता है ।

राष्ट्रीय मानक ब्यूरो (National Bureau of Standards), वाशिंगटन द्वारा उपकरणों को एक ही श्रेणी में श्रेणीबद्ध कर मान्यता दे दी गई है तथा इन्हें ब्रिटिश श्रेणी 'A' के समकक्ष माना जाता है। रासायनिक विश्लेषणों को दो श्रेणियों में वर्गीकृत किया जाता है- गुणात्मक (Qualitative) एवं मात्रात्मक (Quantitative)।

गुणात्मक विश्लेषण में पदार्थ या उनके मिश्रण में उपस्थित अवयवों की पहचान उनके गुणों जैसे- रंग, गंध, विलेयता, निष्कासित गैस व रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर की जाती है। जबकि मात्रात्मक विश्लेषण में पदार्थ या उसमें उपस्थित अवयवों के आपेक्षिक अनुपात का आकलन किया जाता है।

1.2 उपकरणों का अंशांकन (Calibration of tools)

मात्रात्मक विश्लेषण के परिणामों में त्रुटि की संभावना न्यूनतम रखने एवं परिशुद्धिता व यथार्थता उच्चतम रखने के लिए इसमें प्रयुक्त उपकरणों जैसे- अनुमापी फ्लास्क, ब्यूरेट, पिपेट, मापन जार इत्यादि का सही अंशांकन होना अति आवश्यक है।

(अ) काँच के उपकरणों की सफाई :

काँच के उपकरणों के अंशांकन के पूर्व यह सुनिश्चित करना आवश्यक है कि वे पूर्णतया साफ हैं। उनकी भीतरी या बाह्य सतहों पर किसी प्रकार की गंदगी, चिकनाहट आदि न हो, अन्यथा विश्लेषण के परिणाम त्रुटिपूर्ण हो जाएँगे। साफ-सफाई सुनिश्चित करने का सरलतम तरीका है कि काँच के उपकरणों को आसुत जल से भरने व खाली करने पर, उपकरण की सतह पर जल की एक समान परतें प्राप्त होती हैं। सतह पर जल का बूंदों में इकट्ठा होना इंगित करता है कि उपकरण साफ नहीं है। निम्नलिखित प्रकार से काँच के उपकरणों को साफ किया जा सकता है-

- (i) काँच के उपकरणों में साबुन या अपमार्जक का गर्म जलीय विलयन भर कर दस-पन्द्रह मिनट तक रखें। अच्छी तरह हिलाकर इस विलयन को निकाल लेना तथा साफ पानी, से उपकरणों को कई बार धोएँ, जब तक कि उपकरण से साबुन या अपमार्जक पूर्णतया न निकल जाए। अन्त में आसुत जल से उपकरणों को धोएं।
- (ii) प्रयोगशालाओं में अधिकतर प्रयुक्त होने वाली एक अन्य विधि के अनुसार- उपकरणों को 'सफाई मिश्रण' द्वारा साफ किया जाता है। यह मिश्रण सोडियम डाइक्रोमेट ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) या पोटेशियम डाइक्रोमेट ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) का सान्द्र H_2SO_4 में संतृप्त विलयन होता है। इस 'सफाई मिश्रण' को कुछ घंटों अथवा रातभर तक के लिए उपकरणों में भर कर छोड़ दिया जाता है। तत्पश्चात् मिश्रण एवं अम्ल को अच्छी तरह से उपकरणों से बाहर निकाल लेते हैं और कई बार पानी से धोया जाता है। अन्त में आसुत जल से उपकरणों को साफ कर सुखा लिया जाता है। उपरोक्त 'सफाई मिश्रण' को अलग पात्र में इकट्ठा कर लेते हैं जिससे इसका उपयोग पुनः किया जा सके। [यहाँ यह बताना आवश्यक है कि सान्द्र H_2SO_4 में घुलनशील नहीं होता है। उसकी घुलनशीलता लगभग 5 ग्राम/लीटर है,

जबकि $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ अधिक घुलनशील है (70 ग्राम/ लीटर)। इसके अतिरिक्त $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ तुलनात्मक रूप से अधिक सस्ता भी होता है। यही कारण है कि 'सफाई मिश्रण' में सोडियम डाइक्रोमेट का अधिक उपयोग किया जाता है।]

- (iii) अधिक प्रभावी सफाई के लिए काँच के उपकरणों में सान्द्र H_2SO_4 एवं फ्यूमिंग HNO_3 के मिश्रण को भरकर रखते हैं। इस मिश्रण का उपयोग अधिक चिकनाई युक्त व गंदे (जटिल गंदगी वाले) उपकरणों की सफाई के लिए किया जाता है। कुछ समय पश्चात् इस मिश्रण को निकालकर उपकरणों को साफ पानी से धोया जाता है और अन्त में आसुत जल से धोते हैं। [इस मिश्रण का प्रयोग अत्यन्त सावधानीपूर्वक करना चाहिए।]
- (iv) एक अत्यंत कारगर 'सफाई मिश्रण' बनाने के लिए 100 ग्राम पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) को 50 mL जल में घोल लेते हैं। ठंडा होने पर इस मिश्रण में औद्योगिक, मेथिलित स्पिरिट डालकर इसका एक लीटर विलयन बनाते हैं। इस 'सफाई मिश्रण' को उपकरणों में भरकर अच्छी तरह हिलाकर निकाल लेते हैं। पानी से कई बार धोने के पश्चात् अंत में आसुत जल से धोकर उपकरणों को साफ कर लेते हैं।

उपरोक्त विधियों में से किसी एक विधि से उपकरणों को साफ कर लेने के पश्चात् अन्त में थोड़ा सा ऐसीटोन डालकर सफाई करते हैं। इसके बाद रूई अथवा सूती कपड़े की डाट लगाकर गर्म हवा द्वारा सुखाते हैं। यहाँ यह बताना आवश्यक है कि आयतनमिति विश्लेषण में प्रयुक्त काँच के उपकरणों को ओवन में नहीं सुखाया जाता है क्योंकि उच्च ताप पर इनके आयतन में परिवर्तन होने की पूर्ण संभावना रहती है।

(ब) काँच के उपकरणों का अंशांकन :

मात्रात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त सभी उपकरणों (चिन्हित फ्लास्क, ब्यूरेट, पिपेट आदि) को mL में अंशांकित किया जाता है। एक लीटर का एक हजारवाँ हिस्सा एक mL होता है। (1 लीटर = 1000 mL)। उपकरणों पर अंकित आयतन एवं वास्तविक आयतन में अंतर करना अंशांकन कहलाता है जिससे त्रुटि निराकरण कर के परिणामों की सुग्राहिता को सुनिश्चित करने में मदद मिलती है।

1.2.1 अनुमापी फ्लास्क का अंशांकन (Calibration of flasks):

आयतनमिति (volumetric) या मापन फ्लास्क सम-तल, शंक्वाकार एवं लम्बी गर्दन वाले उपकरण होते हैं। इनकी लम्बी गर्दन पर एक पतली धार से आयतनानुसार लाइन अंकित होती है। इस लाइन का निर्धारण अधिकतर 20°C तापमान पर मापे गये आयतनानुसार किया जाता है। इस फ्लास्क को अच्छी तरह साफकर एवं सुखाकर तोलते हैं तथा इसकी गर्दन पर अंकित लाइन तक (उबाल कर ठंडे किए) आसुत जल से भरकर पुनः तोलते हैं। पानी के तल का निम्न मेनिस्कस या नवचंद्रक (lower meniscus) फ्लास्क पर अंकित रेखा से मिलना

चाहिए । अधिक होने पर फिल्टर पत्र द्वारा निकाला जा सकता है, साथ ही यह भी सुनिश्चित कर लें कि फ्लास्क की बाह्य सतह पूर्णतया सूखी हो । फ्लास्क में भरे हुए आसुत जल के भार की ज्ञात मात्रा से फ्लास्क के आयतन का निर्धारण करने के लिए निम्नलिखित सारणी की सहायता लेते हैं । पूर्व अंकित रेखा के आयतन एवं वास्तविक आयतन में विशेष अंतर ज्ञात होने पर फ्लास्क की गर्दन पर एक नई रेखा बना देते हैं । विभिन्न तापमानों पर 1 लीटर जल का ग्रामों में भार तथा आयतन प्रतिग्राम cm^3 में आगे सारणी 1.1 में दिया गया है ।

सारणी 1.1 : बोरोसिलिकेट फ्लास्क के 1 लीटर आयतन के बराबर पानी का भार (तापमान 20°C)

तापमान ($^\circ\text{C}$)	भार (g)	1 ग्राम पानी का आयतन cm^3	तापमान ($^\circ\text{C}$)	भार (g)	1 ग्राम पानी का आयतन cm^3
15	998.00	1.0020	24	996.33	1.0037
16	997.86	1.0021	25	996.09	1.0039
17	997.71	1.0023	26	995.85	1.0042
18	997.54	1.0025	27	995.49	1.0045
19	997.37	1.0026	28	995.32	1.0047
20	997.18	1.0028	29	995.05	1.0050
21	997.98	1.0030	30	994.76	1.0053
22	997.78	1.0032	31	994.47	1.0056
23	996.58	1.0034	32	994.17	1.0059

1.2.2 ब्यूरेट का अंशांकन (Calibration of Burette)-

ब्यूरेट : काँच की एक लम्बी बेलनाकार नली होती है जिसका एक सिरा जेटनुमा होता है उस पर काँच का स्टॉप कॉक लगा होता है तथा इसकी पूरी लम्बाई सतह (स्तम्भ) पर मापन अंकित होता है। किसी द्रव के विभिन्न आयतनों के निकास के लिए ब्यूरेट का उपयोग किया जाता है । अतः इसकी सम्पूर्ण लम्बाई में उसके व्यास की एकसमानता की जाँच करना आवश्यक है । ब्यूरेट के अंशांकन से पूर्व यह सुनिश्चित अवश्य कर लें कि इससे कोई अवांछित रिसाव (leakage) नहीं हो रहा हो, साथ ही पानी का निकास (delivery) एक समान हो ।

एक साफ एवं सूखी ब्यूरेट को वायुरहित आसुत जल से भरकर इसे स्टैंड पर सीधा खड़ा कर लेते हैं। ब्यूरेट में से कुछ जल निकास देते हैं ताकि इसके स्तम्भ एवं तुंड (nozzle) में वायु के बुलबुले न रह जाए तथा साथ ही इसकी सतह पर अंकित शून्य चिह्न पर जल के निम्न तल का समायोजन कर लेते हैं । एक साफ एवं पहले से तुले हुए बीकर में इस ब्यूरेट से 2 cm^3 पानी लेकर उसका भार तोल कर ज्ञात कर लेते हैं । इस प्रकार कई बार $2-2 \text{ cm}^3$

पानी लेकर उसका भार तोल कर ज्ञात कर लेते हैं। अब पूर्व में दी गई सारणी 1.1 की मदद से इस ज्ञात भार के लिए पानी का सही आयतन ज्ञात कर लेते हैं। इस प्रकार 2 cm^3 से 50 cm^3 आयतन तक ब्यूरेट का अंशांकन करते हैं। आयतन को X- अक्ष पर एवं आयतन में संशोधन को Y- अक्ष पर रखकर एक ग्राफ भी खींचा जा सकता है। धनात्मक संशोधन को ऊपर की ओर एवं ऋणात्मक संशोधन को नीचे की ओर लेते हैं। इस ग्राफ की सहायता से भी ब्यूरेट का अंशांकन संभव है। [राष्ट्रीय भौतिक प्रयोगशाला द्वारा श्रेणी 'ब' के 50 cm^3 क्षमता वाले ब्यूरेट के लिए स्वीकृत सहनसीमा 0.1 cm^3 है।]

1.2.3 पिपेट का अंशांकन (Calibration of Pipette) :

पिपेट : एक निश्चित आयतन के द्रव को स्थानान्तर करने के लिए उपयोग में आने वाली एक काँच की नली, जिसका निकासी-सिरा (delivery-end) जेटनुमा होता है, पिपेट कहलाती है।

पिपेट दो प्रकार की होती है- स्थानान्तर (transfer) पिपेट एवं अंशांकित या मापन (measuring) पिपेट।

- (ii) स्थानान्तर पिपेट - इसकी नली पर अंकित एक रेखा पर आधारित किसी एक निश्चित मात्रा के द्रव के स्थानान्तर के काम में आती हैं। यह विभिन्न क्षमताओं, जैसे 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50 एवं 100 cm^3 में निर्मित की जाती हैं।
- (iii) अंशांकित पिपेट - इसकी नली की सम्पूर्ण सतह पर रेखाएँ अंकित रहती हैं जिनकी सहायता से कम मात्रा के द्रव का मापन भी किया जा सकता है। ये पिपेट उच्च यथार्थ कार्यों के लिए अनुपयोगी मानी जाती हैं। पिपेट के अंशांकन से पूर्व इसे अच्छी तरह साफ कर सुखा लें। अब मुँह से खींचकर इसकी नली के ऊपरी छोर पर अंकित चिह्न तक आसुत जल भर लें। सावधानीपूर्वक मुँह हटाकर ऊपरी सिरे को तुरंत तर्जनी अँगुली से बंद कर लें ताकि तुंड से जल की बूंदों का रिसाव न हो। अब एक 50ml (यदि आवश्यकता हो तो अधिक क्षमता वाले) साफ, सूखे एवं तुले हुए बीकर में धीरे-धीरे पिपेट के आसुत जल को खाली करें। जल का निकासी के समय पिपेट के निचले टिप (तुंड) को बीकर की पार्श्व (side) से स्पर्श करवाते हुए रखें, ताकि जल के छींटे बाहर न उछलें एवं टिप की अंतिम बूंद भी पूर्णतया बीकर में आ जाए। अब जल सहित बीकर को पुनः तोले तथा जल का ताप भी अंकित करें। पिपेट की क्षमता ज्ञात करने के लिए निम्न प्रेक्षण करें -

$$\text{जल + बीकर का भार} = W_2g$$

$$\text{खाली बीकर का भार} = W_1g$$

$$\text{जल का ताप} = t^\circ\text{C}$$

$$t^\circ\text{C पर जल का घनत्व} = dg/mL$$

(d_t)

$$\text{जल का आयतन } (V_1) = \frac{(w_2 - w_1)ml}{d_1}$$

$$\text{पिपेट पर अंकित आयतन} = V_2 \text{ mL}$$

$$\text{संशोधन} = (V_2 - V_1) \text{ mL}$$

जात किए गए आयतन में एवं पिपेट पर अंकित आयतन में विशेष अंतर प्राप्त होने पर एक नया निशान पिपेट पर अंकित कर देते हैं |

1.2.4 तापमापी का अंशांकन (Calibration of Thermometer) :

तापमापियों के पैमाने का अंशांकन सही नहीं होने या इनके पारे की नली का व्यास समरूप नहीं होने से तापमापी त्रुटिपूर्ण हो जाते हैं। अतः तापमापी को किसी शुद्ध ठोस के सही गलनांक अथवा किसी शुद्ध द्रव के क्वथनांक से जाँच कर लेना आवश्यक हो जाता है। प्रयोगशाला में यदि एक मानक तापमापी उपलब्ध हो तो इसकी सहायता से त्रुटिपूर्ण तापमापी का अंशांकन किया जा सकता है।

एक बीकर में 100°C ताप तक के लिए उपयुक्त द्रव जल तथा दूसरे बीकर में 250°C ताप तक के लिए सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल प्रयुक्त करें। द्रव से लगभग आधे भरे इन बीकरों को अलग-अलग त्रिपाद स्टैंडों पर रखकर इनमें एक-एक मानक तापमापी तथा एक-एक अंशांकन वाले तापमापी को स्टैंड की सहायता से पास-पास टाँग दें। बीकर को धीरे-धीरे गर्म करते हुए प्रत्येक 5°C के अन्तराल पर दोनों तापमापियों का पाठ्यांक लेते रहें तथा इन पाठ्यांको को सारणीबद्ध कर अंतर जात करें। दोनों तापमापियों के पाठ्यांक के अंतर अनुसार तापमापी का अंशांकन किया जा सकता है। इस प्रकार शुद्ध यौगिक के गलनांक / क्वथनांक के प्रेक्षित तथा वास्तविक मान का अंतर जात कर तापमापी की त्रुटि जात कर सकते हैं तथा तापमापी का अंशांकन किया जा सकता है। सारणी 1.2 में दिये यौगिकों तापमापी के गलनांक तथा क्वथनांक अंशांकन के लिए प्रयुक्त कर सकते हैं।

सारणी 1.2

(क) शुद्ध यौगिकों के गलनांक

यौगिक	गलनांक (°C)-	यौगिक	गलनांक (°C)-
P-टालूडीन	43	m-नाइट्रोफीनॉल	96
बेंजोफिनॉन	48	ऑक्सेलिक अम्ल (क्रिस्टलीय)	101
P-डाइक्लोरोबेंजीन	52		
P-क्लोरोऐनिलीन	70	बेंजोइक अम्ल	122
m-	90	ऐस्प्रीन	135
डाइनाइट्रोबेंजीन			

(ख) शुद्ध द्रवों के क्वथनांक

द्रव	क्वथनांक (°C)	द्रव	क्वथनांक (°C)
------	---------------	------	---------------

आसुत जल	100	फॉर्मिक अम्ल	101
ऐसीटोन	56	टॉलूईन	110
क्लोरोफॉर्म	61	ऐसीटिक	118
एथेनॉल	78	ऐसीटोफीनॉन अम्ल	202
परिशोधित स्पिरिट	78	ग्लिसरीन	290
एथिल मेथिल कीटोन	80		

शुद्ध अवस्था में यौगिकों के गलनांक एवं क्वथनांक निश्चित होते हैं। अर्थात् शुद्ध यौगिक एक निश्चित ताप पर पिघलता तथा उबलता है। वह ताप जिस पर ठोस यौगिक पूर्ण रूप से पिघलकर द्रवित हो जाए, गलनांक कहलाता है तथा वह ताप जिस पर द्रव उबलता है, क्वथनांक कहलाता है।

1.3 मानक विलयनों का बनाना

(Preparation of Standard Solutions)

आयतनी विश्लेषण में कम से कम एक ऐसे विलयन की आवश्यकता होती है जिसकी सान्द्रता ज्ञात हो। वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है, मानक विलयन या ज्ञात विलयन (Standard or Known Solution) कहलाता है। जब किसी प्राथमिक मानक की यथार्थ तोली हुई मात्रा विलयन के किसी निश्चित आयतन में घोली जाती है, तो मानक विलयन प्राप्त होता है। वह क्रिया जिसमें किसी मानक विलयन की सान्द्रता, किसी प्राथमिक मानक के विलयन की सहायता से अनुमापन द्वारा ज्ञात की जाती है, मानकीकरण कहलाती है।

1.3.1 विलयनों की सान्द्रता (Strength of Solution) :

विलयन की सान्द्रता का तात्पर्य यह है कि इसके विलयन में विलेय की कितनी मात्रा (ग्राम में) उपस्थित है। इसको अनेक प्रकार से व्यक्त किया जाता है। जैसे:

(अ) भार के रूप में :

100 ग्राम विलायक में उपस्थित विलेय का भार व w/w के रूप में विलेयता को व्यक्त करना। उदाहरण के लिए : NaOH की जल में विलेयता 20 है। अर्थात् 100 ग्राम पानी में 20 ग्राम NaOH घुलता है।

(ब) विलेय का भार इकाई आयतन विलायक में :

प्रति लीटर विलयन में उपस्थित विलेय का भार। उदाहरण के लिए : 50 ग्राम NaCl एक लीटर विलयन में उपस्थित।

(स) प्रतिशत संगठन के रूप में :

100 ग्राम विलयन में उपस्थित विलेय का भार ग्राम में हो तो उसे प्रतिशत संगठन युक्त विलयन कहेंगे। उदाहरण के लिए, 8 % जलीय सूक्रोज के विलयन का तात्पर्य है कि 100 ग्राम विलयन में 8 ग्राम सूक्रोज उपस्थित है।

(द) सान्द्रता ppm (parts per million)में :

विलेय की अल्प मात्रा विलयन में उपस्थित हो तो उसे ppm में व्यक्त करते हैं, अर्थात् अत्यधिक तनु विलयन। उदाहरण के लिए, पीने के पानी में फ्लुओराइड की मात्रा को ppm व्यक्त करना

$$\text{Ppm} = \frac{\text{विलेय का भार}}{\text{विलयन का भार}} \times 10^6$$

अधिकतर सान्द्रता को ग्राम प्रतिलीटर या मोलरता या नॉर्मलता में व्यक्त करते हैं। रासायनिक गणनाओं के लिए विलयनों की सान्द्रता को निम्नलिखित में से किसी एक इकाई द्वारा व्यक्त करते हैं।

(अ) मोलरता (M) एवं मोलर 'विलयन'

किसी विलयन की मोलरता यह प्रदर्शित करती है कि उसके एक लीटर विलयन में पदार्थ के कितने अणुभार विलेय हैं। एक लीटर विलयन में घुले पदार्थ (विलेय) का भार ग्राम अणुभार में हो तो प्राप्त विलयन मोलर विलयन कहलाता है। इसे M प्रकट किया जाता है।

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{विलेय का अणुभार}}$$

उदाहरण के लिए : 126 ग्राम क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल को आसुत जल में घोलकर कुल एक लीटर विलयन बनाएँ तो प्राप्त विलयन ऑक्सेलिक अम्ल का 1 M (एक मोलर) विलयन कहलायेगा। [ऑक्सेलिक अम्ल, (COOH)₂ 2H₂ का अणुभार 126 ग्राम है] किसी भी पदार्थ के अर्धमोलर, डेसीमोलर और सेन्टीमोलर विलयन बनाने के लिए उसके ग्राम अणुभार का 1/2, 1/10 और 1/100 वाँ भार आसुत जल में घोलकर कुल एक लीटर विलयन प्राप्त कर लेते हैं। इन विलयनों को क्रमशः M/2 या 0.5M, M/10 या 0.1M और M/100 या 0.01M द्वारा व्यक्त करते हैं।

(ब) नार्मलता (N) एवं नार्मल विलयन

किसी विलयन की नार्मलता यह प्रदर्शित करती है कि उसके एक लीटर विलयन में पदार्थ (विलेय) के कितने ग्राम तुल्यांकी भार विलेय हैं। नार्मल विलयन वह विलयन है जिसके एक लीटर विलयन में का एक ग्राम तुल्यांकी भार उपस्थित हो। इसे N द्वारा दर्शाया जाता है

$$\text{नार्मलता (N)} = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{तुल्यांकी भार}}$$

$$\text{विलयन की सान्द्रता} = \text{तुल्यांकी भार} \times \text{नार्मलता (N)}$$

किसी पदार्थ का तुल्यांकी भार अभिक्रिया में भाग लेने वाले पदार्थ के गुणों पर निर्भर करता है। इसको ज्ञात करने की विधि आयतनी विश्लेषण में होने वाली अभिक्रिया पर निर्भर करती है।

उदाहरण के लिए : सभी मोनोप्रोटिक अम्लों का तुल्यांकी भार उनके अणुभार के सम कक्ष ही होगा जबकि द्विप्रोटिक एवं त्रिप्रोटिक अम्लों का तुल्यांकी भार क्रमशः उनके अणुभार का 1/2

वाँ भाग होगा। जैसे कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (HCl) एक मोनोप्रोटिक अम्ल है। अतः इसका अणुभार एवं तुल्यांकी भार एक समान होगा। क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ एक द्विप्रोटिक अम्ल है, अतः इसका तुल्यांकी भार अणुभार का $\frac{1}{2}$ वाँ भाग होगा। फॉस्फोरिक अम्ल, H_3PO_4 एक त्रिप्रोटिक अम्ल है, अतः इसका तुल्यांकी भार अणुभार का $\frac{1}{3}$ वाँ भाग होगा।

यदि क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का 1 नार्मलता (1N) का 1 लीटर विलयन बनाना हो तो, आसुत जल, में 63 ग्राम विलेय को घोलकर एक लीटर विलयन बनाएँ। इसी प्रकार, यदि पोटैशियम डाइक्रोमेट ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) का 1 नार्मलता (1N) का 1 लीटर विलयन बनाना है तो, विलेय ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) का 49 ग्राम भार तोल कर आसुत जल में घोलें तथा इससे एक लीटर विलयन प्राप्त करें। $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ का अणुभार 294.18 ग्राम है। इसका तुल्यांकी भार $\frac{294.18}{6} = 49$ अर्थात् 49 ग्राम हुआ।

इसी प्रकार, अर्धनार्मल, डेसीनार्मल और सेन्टीनार्मल विलयन वे हैं, जिनके एक लीटर में किसी पदार्थ के क्रमशः $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ एवं $\frac{1}{100}$ वाँ ग्राम तुल्यांकी भार विलेय हों। इन्हें क्रमशः $\frac{N}{2}$, $\frac{N}{10}$ एवं $\frac{N}{100}$ से प्रदर्शित किया जाता है।

(स) मोललता (m) एवं मोलल विलयन (Molality (m) and Molal Solution) :

किसी विलयन की मोललता यह प्रदर्शित करती है कि उसके 1000g विलायक में पदार्थ, (विलेय) के कितने ग्राम मोल (ग्राम अणुभार) उपस्थित हैं। मोलल विलयन वह विलयन है जिसके, प्रतिलीटर (1000 ग्राम) विलायक में विलेय का एक ग्राम मोल (ग्राम अणुभार) घुला हो। इसे m द्वारा दर्शाया जाता है।

उदाहरण के लिए, ग्लूकोज ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) का अणुभार 180 है। अतः 1m विलयन प्राप्त करने के लिए 1000g जल (विलायक) में 180g ग्लूकोज घोलेंगे।

(द) मोल भिन्न (Mole Fraction) :

किसी विलयन में किसी अवयव (विलेय अथवा विलायक) की मोल भिन्न उस अवयव की सान्द्रता एवं उसमें उपस्थित सभी अवयवों की कुल सान्द्रता का अनुपात कहलाता है। उदाहरण के लिए, यदि एक विलयन में A एवं B दो अवयव हैं तो A की मोल भिन्न को इस प्रकार दर्शाएँगे:

$$A \text{ की मोल भिन्न} = \frac{A \text{ की सान्द्रता मोल में}}{(A \text{ की सान्द्रता मोल में} + B \text{ की सान्द्रता मोल में})}$$

जैसे, किसी विलयन में 2 मोल जल एवं 3 मोल ऐल्कोहॉल उपस्थित हैं, तो इसमें,

$$\text{जल की मोल भिन्न} = \frac{2}{2+3} = \frac{2}{5} \text{ या } 0.4$$

$$\text{इसी प्रकार, } \frac{3}{2+3} = \frac{3}{5} \text{ या } 0.6$$

1.3.2 मानक विलयन (Standard Solution)

वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है, मानक विलयन कहलाता है। सान्द्रता को सामान्यतः ग्राम प्रति लीटर, या मोलरता (M) या नार्मलता (N) में व्यक्त किया जाता है।

जब किसी पदार्थ (प्राथमिक मानक) की यथार्थ मात्रा तोल कर विलयन के निश्चित आयतन में घोलकर विलयन बनाते हैं, तो मानक विलयन प्राप्त होता है। वह प्रक्रम जिसमें किसी मानक विलयन की सान्द्रता किसी प्राथमिक मानक के विलयन की सहायता से अनुमापन ज्ञात करते हैं, मानकीकरण कहलाता है।

मानक विलयन बनाने के लिए पदार्थ में निम्न गुण होने चाहिए

- (i) यह स्थाई एवं वायुमंडल से अप्रभावित होना चाहिए।
- (ii) यह आर्द्रताग्राही एवं उत्फुल्ल नहीं होना चाहिए।
- (iii) यह सुविधापूर्वक उच्च स्तर की शुद्धता में प्राप्त होना चाहिए।
- (iv) यह जल में सुगमता से विलेय होना चाहिए तथा इसके विलयन (आसुत जल में) को बहुत दिनों तक रखने पर उसका विघटन नहीं होना चाहिए अर्थात् उसकी सान्द्रता में कोई परिवर्तन नहीं होना चाहिए।
- (v) मानक विलयन के साथ अज्ञात पदार्थ की अभिक्रिया तात्क्षणिक व स्टॉइकियोमीट्रिक होनी चाहिए। मानक विलयनों को दो श्रेणियों में बाँटा गया है -
 - (i) प्राथमिक मानक विलयन (Primary Standard Solution) व
 - (ii) द्वितीयक मानक विलयन (Secondary Standard Solution)।

1.3.3 प्राथमिक मानक विलयन :

वे पदार्थ, जिनका मानक विलयन उसकी यथार्थ मात्रा को सीधा तोलकर तथा विलायक में घोलकर बनाया जा सकता है, प्राथमिक मानक कहलाते हैं। यह पदार्थ उपर्युक्त लिखी सभी शर्तों को पूरा करते हैं। साधारणतया प्रयोगशाला में काम में आने कुछ मानक पदार्थ निम्न हैं :

पोटैशियम डाइक्रोमेट, फ़ैरस अमोनियम सल्फेट (मोर लवण), क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल, निर्जल सोडियम कार्बोनेट, सोडियम क्लोराइड, सिल्वर नाइट्रेट, कॉपर सल्फेट आदि। यथार्थ (+accurate) मात्रा को सीधे तोलकर तथा विलायक में घोलकर मानक विलयन बनाया जा सकता है। इनके विलयन को अधिक समय तक रखने पर इनकी सान्द्रता में कोई परिवर्तन नहीं होता है। अतः इनके विलयन को प्राथमिक मानक विलयन कहते हैं।

1.3.4. द्वितीयक मानक विलयन

ऐसे पदार्थ, जो शुद्ध अवस्था में नहीं पाए जाते या निश्चित संरचना में उपलब्ध नहीं होते या उनकी संरचना वायुमंडल के संपर्क में आने से परिवर्तित हो जाती है; अर्थात् जिनकी सान्द्रता / संघटन सदैव समान नहीं रहते हैं, द्वितीयक मानक विलयन कहलाते हैं। ये पदार्थ उन सभी गुणों को पूर्णतः नहीं दर्शा पाते जो प्राथमिक मानकों के लिए बताए गए हैं। इस

प्रकार के पदार्थों का मानक विलयन प्रायः अप्रत्यक्ष रूप से बनाया जाता है। इन्हें सीधे तोलकर व विलायक (जल) में घोलकर इनका विलयन नहीं बनाया जा सकता। उदाहरणार्थ : पोटैशियम परमैंगनेट, फेरस सल्फेट, सोडियम हाइड्रॉक्साइड, सल्फ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, सोडियम थायोसल्फेट, पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड, नाइट्रिक अम्ल, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड आदि। इन अभिकर्मकों का मानक विलयन बनाने के लिए सर्वप्रथम इनका इच्छित सान्द्रता से कुछ अधिक सान्द्रता का विलयन बनाया जाता है। फिर उसे किसी प्राथमिक मानक विलयन की सहायता से अनुमापन कर उसकी नार्मलता ज्ञात कर लेते हैं। मानक विलयन को उपर्युक्त अनुपात में जल से तनु कर इच्छित सान्द्रता का विलयन तैयार कर लेते हैं। द्वितीयक मानक विलयन को अधिक समय तक रखने पर इसकी सान्द्रता में परिवर्तन आ जाता है; अतः प्रयोग से पूर्व ऐसे विलयन का अनुमापन कर सान्द्रता ज्ञात करना आवश्यक है।

1.3.5 मानक विलयनों के बनाने की विधियाँ :

मानक विलयन बनाने में प्रयुक्त किये जाने वाले आयतनी फ्लास्क के अच्छी तरह से साफ करने के पश्चात् आसुत जल से धोकर सुखा लेते हैं। आयतनी फ्लास्क के आयतन तथा वांछित नार्मलता (सान्द्रता) के अनुसार पदार्थ की मात्रा का परिकलन कर उसे साफ व सूखे वॉच ग्लास पर रसायनिक तुला पर तोलते हैं।

निम्न प्रेक्षणों से पदार्थ का भार ज्ञात करते हैं :

- (i) खाली वॉच ग्लास का भार = W_1 ग्राम
- (ii) वॉच ग्लास + पदार्थ का वांछित भार = W_2 ग्राम
- (iii) पदार्थ का वांछित भार = $(W_2 - W_1)$ ग्राम

यह आवश्यक नहीं कि पदार्थ को परिकलित मात्रा के समान ही तोला जाए। कुछ कम या अधिक (अर्थात् लगभग बराबर) भार को यथार्थ तोल लेते हैं। मानक विलयन बनाने के लिए यदि 250 mL का फ्लास्क प्रयुक्त किया गया है तो तोले गए पदार्थ के भार से विलयन की नार्मलता निम्नलिखित सूत्र से ज्ञात कर लेते हैं :

$$\begin{aligned} \text{नार्मलता (N)} &= \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{तुल्यांकी भार}} = \frac{(W_2 - W_1)}{\text{तुल्यांकी भार}} \times \frac{1000}{250} \\ &= \frac{4 \times (W_2 - W_1)}{\text{तुल्यांकी भार}} \text{ N} \end{aligned}$$

तोले गए पदार्थ को आयतनी फ्लास्क में कीप की सहायता से स्थानान्तरित करते हैं। वॉच ग्लास से चिपके पदार्थ को धावन-बोतल से तीव्र जल-धारा प्रवाहित कर काँच की छड़ की सहायता से आयतनी फ्लास्क में ले लेते हैं। कीप के अंदर के भाग को जल से धोकर उसे आयतनी फ्लास्क से हटा लेते हैं। आयतनी फ्लास्क में डाट लगाकर अच्छी तरह से हिलाते हैं ताकि पदार्थ का जल में समोँगी (homogeneous) विलयन बन जाए। अब फ्लास्क में धावन-बोतल की सहायता से धीरे-धीरे जल मिलाते हैं तथा आयतनी फ्लास्क को धीरे-धीरे हिलाते रहते हैं। फ्लास्क की गर्दन पर अंकित रेखा तक जल डालकर आयतनी फ्लास्क को डाट

लगाकर अच्छी तरह फिर हिलाते हैं। प्राथमिक मानक विलयन बनाने के लिए एक निश्चित आयतन विलयन में निश्चित मात्रा विलेय (solute) की घोल लेते हैं। इनकी सान्द्रता समय के साथ अपरिवर्तित रहती है। अतः प्राथमिक मानक विलयनों के सापेक्ष अनुमापन करके ही द्वितीयक मानक विलयनों को बनाना संभव है।

उदाहरणार्थ: NaOH का मानक विलयन बनाने के लिए इसे मानक ऑक्सेलिक अम्ल के सापेक्ष अनुमापित करते हैं। अब आप कुछ मानक विलयनों को बनाने की जानकारी प्राप्त करेंगे -

(1) सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH) का मानक विलयन बनाना :

सोडियम हाइड्रॉक्साइड में आर्द्रताग्राही (hygroscopic) आचरण होने के कारण यह वायु की नमी की कुछ मात्रा सोख लेता है, अतः इसका प्राथमिक मानक विलयन नहीं बनाया जा सकता है। इसका मानक विलयन प्राप्त करने के लिए इसके विलयन को किसी अम्ल के मानक विलयन (ऑक्सेलिक अम्ल) के साथ मानकीकृत किया जाता है। जैसे कि यदि हमें 250mL 0.1M NaOH का विलयन बनाना है तो इसके लिए आवश्यक ठोस की मात्रा होगी:

$$\frac{40 \times 250}{1000} \times 0.1 = 1 \text{ g}$$

(यहाँ 40 ग्राम NaOH का अणुभार है)

अतः एक ग्राम से ज्यादा तोलकर (≈ 1.5 ग्राम) उसे 250 mL के आयतनी फ्लास्क में अच्छी तरह आसुत जल में विलेय कर लेते हैं। मानक ऑक्सेलिक अम्ल का 0.1 M 250 mL विलयन बनाने के लिए 3.1500g तोल लेते हैं। ऑक्सेलिक अम्ल अणुभार 126 है, अतः,

$$\text{आवश्यक मात्रा} \quad \frac{126 \times 250}{1000} \times 0.1 = 3.1500 \text{ ग्राम}$$

भार तोलकर 250 mL के आयतनी फ्लास्क में आसुत जल में घोलकर 0.1 विलयन बनाते हैं।

फीनॉलफ्थेलिन सूचक का उपयोग करके अनुमापन द्वारा बनाए गए सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की सान्द्रता की गणना सूत्र $[M_1 V_1 = M_2 V_2]$ द्वारा करते हैं। माना कि NaOH विलयन की सान्द्रता, अनुमापन द्वारा, 0.1486 M प्राप्त होती है। अंशांकित ब्यूरेट से 148.6 mL NaOH के इस विलयन को 250 mL के आयतनी फ्लास्क में लेकर आसुत जल से फ्लास्क पर अंकित रेखा तक तनु कर लेते हैं। इस प्रकार NaOH का द्वितीयक मानक विलयन बनाया गया जिसकी सान्द्रता 0.1 M है।

(2) अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का मानक विलयन बनाना :

माना हमें 250 mL 0.5 M सान्द्रता का NH_4OH विलयन बनाना है। इसके लिए अमोनिया की बोतल (जिसमें NH_3 की सान्द्रता लगभग 14.8 M होती है) से 8.5 mL अमोनिया से अधिक (लगभग 12 mL) लेकर इसे 250 mL के आयतनी फ्लयस्क में स्थानान्तरित करते हैं तथा आसुत जल से आयतनी फ्लास्क पर अंकित रेखा तक इसका विलयन बना लेते हैं।

इस NH_4OH विलयन को मानक HCl विलयन के साथ मेथिल ऑरेंज सूचक का उपयोग कर अनुमापित करते हैं। $[M_1V_1 = M_2V_2]$ सूत्र की सहायता से इसकी सही सान्द्रता की गणना करके उचित मात्रा तक ब्यूरेट की सहायता से आसुत जल से तनु करके 0.5 M सान्द्रता का NH_4OH का मानक विलयन बना लेते हैं।

(3) हाइपो (सोडियम थायोसल्फेट.) का मानक विलयन बनाना :

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ का अणुभार 248.18 है। अतः यदि हमें 250 mL 0.1 M हाइपो विलयन बनाना है तो आवश्यक मात्रा,

$$\frac{248.18 \times 250}{1000} \times 0.1 = 6.204 \text{ g}$$

से कुछ ही ज्यादा (लगभग 10 g) तोल लेंगे। इस 250 mL आयतनी फ्लास्क में आसुत जल घोलकर विलयन बना लेंगे। इस विलयन को मानक कॉपर सल्फेट के 0.1M विलयन के सापेक्ष अनुमापित करके (आयोडोमिति अनुमापन-स्टार्च सूचक के साथ) इसकी सही सान्द्रता (y) की गणना कर लेते हैं। इस सान्द्रता के हाइपो की 250 mL 0.1 M का हाइपो बनाने के लिए आवश्यक मात्रा x mL (जो निश्चय ही 250 mL से काफी कम है) गणना ज्ञात कर लेते हैं। अब इस x mL विलयन को ब्यूरेट की सहायता से मापित कर 250 mL के आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तरित कर लेते हैं तथा आसुत जल से, तनु करके फ्लास्क पर अंकित रेखा तक विलयन बना लेते हैं। इस प्रकार हम 250 mL 0.1 M सान्द्रता के हाइपो का मानक विलयन बना सकते हैं।

(4) पोटैशियम परमैंगनेट का मानक विलयन बनाना :

यदि 250mL 0.1M KMnO_4 का मानक विलयन बनाना है, तो इसके लिए 3.95 ग्राम से कुछ ज्यादा (लगभग 7g) KMnO_4 को तोलकर 250 mL के आयतनी फ्लास्क में आसुत जल में घोल लेंगे।

$[\text{KMnO}_4$ का अणुभार 150 है अतः 0.1M के लिए आवश्यक मात्रा $= \frac{150 \times 250}{1000} \times 0.1 = 3.95\text{g}]$ मानक ऑक्सेलिक अम्ल के 0.1 M विलयन के सापेक्ष ऑक्सीकरण - अपचयन अनुमापन करके KMnO_4 की सान्द्रता मोल में ज्ञात कर लेंगे। उपरोक्त सान्द्रता की सहायता से उस आयतन की गणना करते हैं जो 250mL 0.1M विलयन के लिए आवश्यक है। यह मात्रा x mL निश्चय ही 250mL से कम होगी। अब इस x mL KMnO_4 को ब्यूरेट से मापकर 250mL आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तरित कर लेते हैं तथा फ्लास्क के गर्दन पर अंकित रेखा तक आसुत जल से भरकर तनु कर लेते हैं। इस प्रकार 250mL 0.1M का KMnO_4 विलयन बनाया जाता है।

(5) अम्लों का मानक विलयन बनाना :

$\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$, तथा CH_3COOH आदि अम्लों के विलयन कमी भी प्राथमिक मानक विलयन के रूप में नहीं होते हैं क्योंकि इनमें प्राथमिक मानकों के गुण नहीं होते हैं। इनकी सान्द्रता कभी भी निश्चित नहीं होती है। सारणी 1.3 में प्रयोगशाला में उपलब्ध द्रव

NH₃ एवं कुछ अम्लों की सान्द्रताएं दी गई हैं, जिनकी सहायता से हम इनके मानक विलयन बना सकते हैं।

सारणी 1.3 : कुछ सामान्य अम्लों एवं द्रव अमोनिया के जलीय विलयनों की सान्द्रताएँ

अभिकर्मक	विलयन की मोलर सान्द्रता	सांद्र विलयन की नार्मलता	एक लीटर 0.1 विलयन के लिए आयतन (mL)
HCl	11.6	11.6	8.6
HNO ₃	15.4	15.4	6.5
H ₂ SO ₄	17.8	35.6	2.8
H ₃ PO ₄	14.6	43.8	2.3
CH ₃ COOH	17.6	17.4	5.8
द्रव NH ₃	14.8	14.8	6.8

यदि हमें HCl का 250 mL 0.25 N सान्द्रता का मानक विलयन बनाना है तो प्रयोगशाला में उपलब्ध सांद्र HCl की 5.5mL से ज्यादा (लगभग 8mL) लेकर उसे 250mL आयतनी फ्लास्क में डाल लेते हैं ।

(सान्द्र HCl की सान्द्रता (नार्मलता) 11.6 N है। अतः 0.25 N HCl के लिए 11.6 NHCl का आवश्यक आयतन,

$$= \frac{0.25 \times 250}{11.6} = 5.5 \text{ mL}]$$

अब आसुत जल से आयतनी फ्लास्क पर अंकित रेखा तक भर कर इसे तनु कर लेते हैं । इस HCl विलयन को मानक NaOH विलयन (जिसे ऑक्सेलिक अम्ल द्वारा मानकीकृत किया हुआ है) द्वारा फिर्नालफथेलिन सूचक की मदद से अनुमापित करते हैं । [N₁ V₁ = N₂ V₂] सूत्र की मदद से की सही सान्द्रता की गणना कर लेते हैं । माना xN यह है । इस विलयन से 0.25 HCl का 250 mL विलयन बनाने हेतु आयतन = $\frac{0.25 \times 250}{x} = \text{y mL}$
अतः ymL आयतन HCl के उपरोक्त विलयन में से लेकर इसे सही 250mL तक तनु करते हैं । इस प्रकार सही 0.25 NHCl मानक विलयन प्राप्त होता है । इसी प्रकार अन्य अम्लों के मानक विलयन बनाए जा सकते हैं ।

(6) फेरस अमोनियम सल्फेट FeSO₄.(NH₄)₂ SO₄.6H₂O (मोर लवण) का मानक विलयन बनाना :

मोर लवण (Mohr Salt) का अणुभार 39.12 होता है । यदि क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट के 392.12g को आसुत जल में घोलकर एक लीटर आयतनी फ्लास्क पर अंकित रेखा तक इसका विलयन बनाया जाए तो मोर लवण का 1 M मानक विलयन प्राप्त होगा । इसका 1 लीटर अर्धमोलर (M/2), डेसीमोलर (M/10), सेन्टीमोलर (M/100) आदि बनाने के लिए क्रमशः 196.06g, 39.21g, 3.921g मोर लवण को आसुत जल में घोलकर प्रत्येक के लिए एक लीटर विलयन बनाया जाता है ।

(7) पोटैशियम डाइक्रोमेट का मानक विलयन बनाना :

$K_2Cr_2O_7$ का अणुभार 294.18 होता है। यदि 294.14g क्रिस्टलीय पोटैशियम डाइक्रोमेट को आसुत जल में घोलकर 1 लीटर आयतनी फ्लास्क में कुल एक लीटर विलयन बनाया जाए तो $K_2Cr_2O_7$ का एक मोलर (1 M) मानक विलयन प्राप्त होगा। इसी प्रकार इसका अर्धमोलर (M/2) डेसीमोलर (M/10) सेन्टीमोलर (M/100), आदि बनाने के लिए क्रमशः 141.1g, 29.42g, 2.942g, $K_2Cr_2O_7$ (क्रिस्टलीय) तोलकर प्रत्येक के लिए पदार्थ को एक लीटर आयतनी फ्लास्क में आसुत जल में घोलकर मानक विलयन बना सकते हैं।

1.3.6 तनुकरण (Dilution) :

यदि हमें एक निश्चित सान्द्रता का मानक विलयन दिया हुआ है, तो हम $[N_1 V_1 = N_2 V_2]$ या $[M_1 V_1 = M_2 V_2]$ सूत्र की सहायता से निश्चित मात्रा गणना करके उस विलयन का तनुकरण कर निश्चित सान्द्रता का तनु मानक विलयन बना सकते हैं।

उदाहरणार्थ : N/5 ऑक्सेलिक अम्ल का मानक विलयन दिया हुआ है और हमें इसका 250mL N/25 विलयन बनाना, है इसके लिए सूत्र $[N_1 V_1 = N_2 V_2]$ का सहायता से मात्रा की गणना करेंगे।

$$\frac{N}{5} \times V_1 = \frac{N}{25} \times 250$$

या, $V_1 = \frac{N}{25} \times 250 \times \frac{5}{N} = 50\text{mL}$

अतः N/5 ऑक्सेलिक अम्ल के मानक विलयन का ब्यूरेट से 50mL आयतन एक स्वच्छ 250mL आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तरित करेंगे तथा इसे अंकित रेखा तक आसुत जल से भरकर विलयन बनायेंगे। इस प्रक्रिया को तनुकरण कहते हैं।

एक अन्य उदाहरण देखें। 0.1 M H_2SO_4 के मानक विलयन से 0.01 M H_2SO_4 सान्द्रता का 250mL विलयन बनाना है। इसके लिए सूत्र $[M_1 V_1 = M_2 V_2]$ की सहायता से 0.1 M का वह आयतन गणना कर जात कर लेते हैं, जिसके तनुकरण से 0.01 M मानक विलयन प्राप्त हो सके। अर्थात्

$$0.1M \times V_1 = 0.01M \times 250 =$$

या $V_1 = \frac{0.01 \times 250}{0.1} = 25\text{mL}$

अतः 0.1M विलयन के 25mL आयतन को लेकर 250mL आयतनी फ्लास्क में डाल लेते हैं। फिर उस पर अंकित रेखा तक आसुत जल से तनु कर मानक विलयन बनाते हैं।

1.4 सारांश (Summary)

- अंशांकित उपकरण त्रुटिपूर्ण हो सकते हैं अतः उनका अंशांकन करना आवश्यक होता है।
- यहाँ ब्यूरेट, पिपेट, अनुमापी फ्लास्क, तापमापी, आदि का अंशांकन बताया गया है।

- मात्रात्मक विश्लेषण में अनुमापन किया जाता है जिसके लिये मानक (ज्ञात सांद्रता के) विलयन तैयार किये जाते हैं ।
- मानक विलयनों की सान्द्रता सामान्यतः नार्मलता या मोलरता में व्यक्त की जाता है ।
- मानक विलयन दो प्रकार के होते हैं - प्राथमिक मानक विलयन और द्वितीयक मानक विलयन ।
- तनुकरण द्वारा एक मानक विलयन से आवश्यकता अनुसार कम नार्मलता वाला मानक विलयन सरलता पूर्वक तैयार किया जा सकता है ।

1.5 शब्दावली (Glossary)

- आयतनमिति विश्लेषण (Volumetric analysis) : क्रियाकारक पदार्थों के विलयनों के आयतन के आधार पर परिणाम निकालना ।
- ओवन (Oven) : एक प्रकार का बंद उपकरण जिसे विद्युत धारा द्वारा गरम किया जाता है । इसमें गीले पदार्थों को सुखा सकते हैं या उन्हें आवश्यक ताप तक गरम सकते हैं ।
- स्टॉप कॉक (Stop Cock) : यह काँच की टॉटी होती है जिसे घुमाकर द्रव निकालने के लिये खोला जा सकता है ।
- ppm (parts per million) : पदार्थ की प्रति दस लाख इकाइयों में किसी अवयव की कितनी इकाइयाँ उपस्थित हैं ।
- मोनोप्रोटिक अम्ल (Monoprotic acid) : अम्ल जिसके एक अणु में दिया जाने वाला एक प्रोटोन या हाइड्रोजन आयन (H^+) हो । जैसे, HCl, HNO_3 आदि ।
- द्विप्रोटिक एवं त्रिप्रोटिक अम्ल : जैसे, H_2SO_4 और H_3PO_4 इनमें क्रमशः दो और तीन प्रोटोन या हाइड्रोजन आयन हैं, जो एक अणु द्वारा दिये जा सकते हैं ।
- तात्क्षणिक अभिक्रिया : ऐसी अभिक्रिया जो तुरन्त सम्पन्न हो जाती है । जैसे अम्ल और क्षार के मध्य होने वाली उदासीनीकरण अभिक्रिया ।
- स्टॉइकियोमीट्री अभिक्रिया (stoichiometric reaction) : ऐसी अभिक्रिया जिसमें अभिकारकों और उत्पादों के अणुओं या आयनों का अनुपात पूर्ण संख्याओं में होता है ।
- संमागी विलयन (homogeneous solution) : जिस विलयन के प्रत्येक भाग में विलेय पदार्थ की सांद्रता समान होती है ।

- आर्द्रताग्राही (hygroscopic) : पदार्थों का गुण जिसके कारण वायु की नमी को अवशोषित कर गीले हो जाते हैं या विलयन में परिवर्तित हो जाते हैं ।

1.6 संदर्भ ग्रंथ (Reference Book)

"A Text Book of Quantative Inorganic Analysis (Including Elementary Instrumental Analysis)" ; A. I. Vogel

इकाई 2

आयतनात्मक विश्लेषण : अम्ल-क्षार अनुमापन

Volumetric Analysis : Acid- Base Titration

इकाई की रूप रेखा

- 2.0 उद्देश्य
- 2.1 प्रस्तावना
- 2.2 आयतनी विश्लेषण : सिद्धान्त एवं तकनीक
- 2.3 आयतनी उपकरण
- 2.4 आयतनमिति गणनाएँ
- 2.5 अम्ल-क्षार अनुमापन
- 2.6 सारांश
- 2.7 शब्दावली
- 2.8 संदर्भ ग्रंथ

2.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन से -

- आप आयतनात्मक विश्लेषण, इसके सिद्धान्त एवं तकनीक के बारे में विस्तृत जानकारीयों प्राप्त कर सकेंगे। साथ ही आयतनी विश्लेषण में प्रयोग किए जाने वाले कुछ साधारण पदों को भी समझ सकेंगे।
- आप जान सकेंगे कि आयतनी विश्लेषणों में प्रयुक्त विभिन्न अभिक्रियाओं के प्रकारों के आधार पर अनुमापनों को वर्गीकृत किया जाता है (जिन्हें यथासंभव उदाहरणों सहित समझाया गया है)।
- अनुमापनों में प्रयुक्त अभिकारकों की प्रकृति के आधार पर सूचकों के वर्गीकरण को भी आप समझ सकेंगे।
- इसके अतिरिक्त आयतनी विश्लेषणों में प्रयुक्त विभिन्न विलयनों, जैसे - प्राथमिक मानक विलयन, द्वितीयक मानक विलयन एवं माध्यमिक विलयन आदि की भी जानकारीयों प्राप्त कर सकेंगे।
- आयतनी विश्लेषणों से संबंधी सावधानियों का भी यहाँ उल्लेख किया गया है ताकि आप प्रयोगशालाओं में त्रुटिरहित आयतनी विश्लेषण सम्पन्न कर सकें।
- इकाई के अंत में कुछ मौखिक प्रश्नों को भी दिया गया है जिससे आप विषय संबंधी अपनी समझ और बढ़ा सकेंगे।

2.1 प्रस्तावना (Introduction)

किसी दिए गए पदार्थ का रासायनिक विश्लेषण दो प्रकार से किया जाता है- गुणात्मक विश्लेषण एवं मात्रात्मक विश्लेषण ।

(अ) गुणात्मक विश्लेषण (Qualitative Analysis): इस प्रकार के विश्लेषण में पदार्थों या उनके मिश्रण में उपस्थित अवयवों (तत्व, आयन या मूलक) की पहचान उनके गुणों, जैसे- रंग, गंध, भौतिक अवस्था, विलेयता, निष्कासित गैस का रंग व गंध, विशिष्ट रासायनिक अभिक्रियाएं (जैसे ऑक्सीकरण-अपचयन, अवक्षेपण, संकुलों का निर्माण) आदि के आधार पर की जाती है । उदाहरणार्थ : दिए गए अकार्बनिक मिश्रण में उपस्थित अम्लीय अथवा क्षारीय मूलकों की पहचान करना ।

(ब) मात्रात्मक विश्लेषण (Quantitative Analysis): इस प्रकार के विश्लेषण में पदार्थों का विश्लेषण उसमें उपस्थित अवयवों की यथार्थ मात्रा के आधार पर किया जाता है । अर्थात् सान्द्रता ग्राम मोल या ग्राम तुल्यांकी प्रतिलीटर में निर्धारित करना मात्रात्मक विश्लेषण कहलाता है तथा इससे पदार्थों के अवयवों की यथार्थ मात्रा निश्चित कर ली जाती है ।

मात्रात्मक विश्लेषणों को दो वर्गों में बाँटा जाता है : -

(i) आयतनी विश्लेषण (Volumetric analysis)

(ii) भारात्मक विश्लेषण (gravimetric analysis)

आयतनी विश्लेषण में पदार्थों की सान्द्रता आयतन की सहायता ज्ञात की जाती है, जबकि भारात्मक विश्लेषण में पदार्थों की सान्द्रता उसके अवक्षेपों के भारों की सहायता से ज्ञात की जाती है ।

2.2 आयतनी विश्लेषण : सिद्धान्त एवं तकनीक

(Volumetric analysis : Theory & Technique)

आयतनी विश्लेषण में मुख्य रूप से विलयन के उन आयतनों को मापा जाता है जो किसी रासायनिक अभिक्रिया को पूर्ण करते हैं । किसी पदार्थ का उसके विलयन में सान्द्रता ज्ञात करने के लिए उसके ज्ञात आयतन को किसी दूसरे ऐसे विलयन से अभिक्रिया कराते हैं जिसकी सान्द्रता ज्ञात हो । इस प्रकार पदार्थ के निश्चित आयतन के साथ अभिक्रिया पूर्ण होने तक प्रयुक्त ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन (मानक विलयन) के आयतन को मापकर पदार्थ की सान्द्रता का आकलन किया जाता है । आयतनी विश्लेषण तथा इसके लिए प्रयुक्त विलयनों के यथार्थ आयतन का निर्धारण **अनुमापन (titration)** कहलाता है ।

जिस विलयन का आकलन करना है उसे पिपेट द्वारा लेकर एक शंक्वाकार फ्लास्क में डाल दिया जाता है । मानक विलयन को ब्यूरेट द्वारा बूँद-बूँद करके फ्लास्क में लिए गए विलयन में डाला जाता है । दोनों विलयनों में पूर्ण रूप से अभिक्रिया कराने के लिए फ्लास्क को लगातार हिलाते हैं । दानों विलयनों में मात्रात्मक अभिक्रिया पूर्ण होने तक मानक विलयन (ब्यूरेट से) डालते रहते हैं । फ्लास्क के विलयन को, जिसकी सान्द्रता ज्ञात करनी होती है, **अनुमाप्य (titrate)** कहते हैं तथा ब्यूरेट के विलयन को, जिसकी सहायता से अज्ञात विलयन

की सान्द्रता ज्ञात करते हैं, **अनुमापक** (titrant) कहते हैं। अभिक्रिया में इस्तेमाल किया गया अनुमापन का कुल आयतन **अनुमाप** (titre) कहलाता है।

2.2.1 आयतनी विश्लेषण में प्रयुक्त कुछ साधारण पदों की जानकारी :

आयतनी विश्लेषण अपनी सरलता, शीघ्रता एवं यथार्थता के लिए प्रायः प्रयोग में लाया जाता है। आयतनी विश्लेषण में प्रयोग किए जाने वाले कुछ साधारण पदों का परिचय यहाँ दिया जा रहा है -

- (क) **अनुमापक तथा अनुमाप्य (Titrant and Titrate):** जिस विलयन की सान्द्रता ज्ञात करनी होती है, वह अनुमाप्य कहलाता है तथा जिसकी सहायता से (ज्ञात सान्द्रता का विलयन) अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करते हैं, वह अनुमापक कहलाता है।
- (ख) **मानक विलयन (Standard Solution):** वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है मानक विलयन कहलाता है।
- (ग) **अज्ञात विलयन (Unknown Solution):** वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात करनी होती अज्ञात विलयन कहलाता है।
- (घ) **माध्यमिक विलयन (Intermediate Solution):** जब मानक विलयन तथा अज्ञात विलयन दोनों एक ही पदार्थ से बने होते हैं तो मानक विलयन की सहायता से अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए एक अन्य पदार्थ के विलयन का उपयोग करते हैं जो इन दोनों विलयनों से मात्रात्मक रूप से अभिक्रिया करता है। ऐसे विलयन को माध्यमिक विलयन कहते हैं। अनुमापन द्वारा माध्यमिक विलयन के एक निश्चित आयतन के साथ पूर्ण अभिक्रिया करने वाले ज्ञात तथा अज्ञात विलयनों का आयतन ज्ञात कर लेते हैं। इस प्रकार ज्ञात तथा अज्ञात विलयनों के समतुल्य आयतन ज्ञात हो जाता है जिसकी सहायता से अज्ञात विलयन की सान्द्रता की गणना की जाती है। उदाहरणार्थ आयोडोमिति द्वारा अज्ञात CuSO_4 के विलयन में CuSO_4 के आकलन हेतु यदि CuSO_4 का मानक विलयन दिया गया है तो इस स्थिति में सोडियम थायोसल्फेट का विलयन माध्यमिक विलयन के रूप में प्रयुक्त किया जाता है
- (ङ) **सान्द्रता (Concentration) :** विलेय के एक निश्चित भार को विलयन के निश्चित आयतन में घोलते हैं। यह उस विलयन की सान्द्रता कहलाती है। साधारणतया किसी पदार्थ की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में व्यक्त करते हैं।
- (च) **मोलरता (Molarity):** एक लीटर विलयन में उपस्थित विलेय के मोलों (ग्राम अणुभार) की संख्या को विलयन की मोलरता कहते हैं। इसे M दर्शाया जाता है।
- (छ) **मोलर विलयन (Molar Solution) :** वह विलयन जिसके एक लीटर विलयन में पदार्थ का एक ग्राम अणुभार घुला हो, मोलर विलयन कहलाएगा।

$$\text{मोलरता (M)} = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{ग्राम अणुभार}}$$

उदाहरणार्थ $K_2 Cr_2O_7$ का अणुभार 294 ग्राम है । यदि इसके 249 ग्राम को आसुत जल में घोलकर एक लीटर विलयन बना लिया जाए तो $K_2 Cr_2O_7$ का 1M (एक मोलर) विलयन प्राप्त होगा ।

(ज) **नार्मलता (Normality)** : किसी विलयन के एक लीटर आयतन में घुले पदार्थ की ग्राम तुल्यांकी मात्रा को नार्मलता कहते हैं । इसे N दर्शाया जाता है ।

(झ) **नार्मल विलयन (Normal Solution)** : वह विलयन जिसके एक लीटर में पदार्थ का एक ग्राम तुल्यांकी भार घुला होता है, नार्मल विलयन कहलाता है ।

$$\text{नार्मलता (N)} = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{ग्राम अणुभार}}$$

उदाहरण : $K_2 Cr_2O_7$ का 1 N विलयन (एक लीटर) प्राप्त करना हो तो $K_2 Cr_2O_7$ का 49.03 ग्राम भार तोलकर आसुत जल में घोलकर कुल एक लीटर विलयन बना लेंगे । [$K_2 Cr_2O_7$ का तुल्यांकी भार = $\frac{294}{6} = 49.03$ ग्राम]

(ज) **अंत्य बिंदु एवं सूचक (End Point and Indicator)** : अनुमापन की ऐसी अवस्था, जब अनुमापक और अनुमाप्य की मात्राएँ एक दूसरे के रससमीकरणमितीय अनुपात में (तुल्यांक या मोल के रूप में) होती है, तुल्यता बिंदु (Equivalence Point) या अंत्य बिंदु कहलाता है ।

अंत्य बिंदु को प्रदर्शित करने के लिए कुछ रासायनिक पदार्थों का प्रयोग किया जाता है । अंत्य बिंदु पर इन रासायनिक पदार्थों के भौतिक गुण (प्रायः रंग) में परिवर्तन हो जाता है । इन्हें सूचक (Indicator) कहते 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 बिंदु ज्ञात किया जा सकता है ।

2.2.2 सूचकों के प्रकार :

अनुमापनों में प्रयुक्त अभिकारकों की प्रकृति के आधार पर सूचकों का निम्न प्रकार से वर्गीकरण किया गया है :

(क) **आन्तरिक सूचक (Internal Indicator)** : अनुमाप्य विलयन में सूक्ष्म मात्रा में मिलाए जाने वाले वर्णक पदार्थ, जिनसे अंत्य बिंदु का निर्धारण किया जा सके, **आन्तरिक सूचक** कहलाते हैं । उदाहरणार्थ : स्टार्च विलयन, मेथिल ऑरेंज, फीनॉलफ्थैलिन, डाइफेनिलएमीन, N-फेनिल एंथ्राऐनिलिक अम्ल, आदि ।

(ख) **बाह्य सूचक (External Indicator)** : ये ऐसे वर्णक पदार्थ हैं, जिन्हें अनुमाप्य विलयन में नहीं मिलाते, क्योंकि यह उन विलयनों में से किसी के साथ भी अभिक्रिया कर लेते हैं । अतः इन सूचकों का उपयोग बाह्य रूप से किया जाता है । इन्हें सफेद टाइल पर लेकर, अनुमापन में अंत्य बिंदु का निर्धारण करने हेतु, ग्लास रोड को अनुमापन विलयन में डुबोकर टाइल पर रखे सूचक मिलाकर रंग परिवर्तन नोट करते हैं । यह प्रयोग तब तक

दोहराते हैं जब तक सूचक रंग देना बंद न दे। ऐसे सूचकों को बाह्य सूचक कहते हैं। जैसे, फेरस सल्फेट एवं पोटैशियम डाइक्रोमेट के मध्य अनुमापन में पोटैशियम फेरीसाइनाइड, बाह्य सूचक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है।

(ग) स्वयं सूचक (Self Indicator) : जब अनुमापन में प्रयुक्त दोनों विलयनों (अनुमाप्य एवं अनुमापक) में से कोई एक पदार्थ अंत्य बिंदु पर अपना रंग परिवर्तन करके अभिक्रिया पूर्ण होने की सूचना देता है, तो उसे स्वयं सूचक कहते हैं। उदाहरणार्थ, FeSO_4 , या $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ एवं KMnO_4 के मध्य अनुमापन में KMnO_4 का विलयन अनुमापक के अतिरिक्त सूचक का भी करता है। अंत्य बिंदु पर KMnO_4 के आधिक्य से विलयन गुलाबी रंग का हो जाता है।

(घ) धातु आयन सूचक (Metalochrome/ Metal Ion Indicator) : ये ऐसे वर्णक हैं जो धातु आयन के साथ पर्याप्त स्थायी रंगीन संकुल आयन बनाते हैं, लेकिन यह संकुल आयन धातु EDTA संकुल आयन की तुलना में कम स्थाई होते हैं। इन्हें धातु आयन सूचक कहते हैं।

उदाहरणार्थ एरियोक्रोम ब्लैक-टी (सोलोक्रोम ब्लैक-टी), जाइलीन आरेंज, म्यूरेक्साइड, बेरियामीन ब्लू आदि।

(च) अधिशोषण सूचक (Adsorption Indicators) : ऐसे सूचक जो अवक्षेपण अनुमापन में अवक्षेप के साथ अधिशोषित होकर अपना रंग परिवर्तन कर अंत्य बिंदु दर्शाते हैं, अधिशोषण सूचक कहलाते हैं। जैसे फ्लूओरेसेइन (Fluoresein), ईओसिन, रोडामीन आदि। NaCl तथा AgNO_3 के अनुमापन में फ्लूओरेसेइन सूचक का प्रयोग किया जाता है। इस सूचक का जलीय विलयन हरे-पीले रंग का होता है, लेकिन ज्यों ही यह सिल्वर हैलाइड के अवक्षेप पर Ag^+ के आधिक्य में अधिशोषित होता है, अवक्षेप की सतह लाल-बैंगनी हो जाती है। अधिशोषण वाले अनुमापन शीघ्र एवं विश्वसनीय होते हैं। AgNO_3 व NaCl अथवा KCl के मध्य अनुमापन में फ्लूओरेसेइन बेहद विश्वसनीय सूचक है।

2.2.3 आयतनी विश्लेषणों में होने वाली अभिक्रियाओं के प्रकार :

इन्हें मुख्यतः दो श्रेणियों में बाँटा जाता है

- वे अभिक्रियाएं जिनमें संयोजकता का परिवर्तन नहीं होता है, जैसे अम्ल-क्षार अनुमापन।
- वे अभिक्रियाएं जिनमें संयोजकता का परिवर्तन होता है, जैसे आक्सीकरण-अपचयन अनुमापन।

अनुमापनों को रासायनिक अभिक्रिया की प्रकृति के आधार पर निम्नलिखित चार वर्गों में वर्गीकृत किया गया है

(अ) अम्ल-क्षार अनुमापन या उदासीनीकरण अनुमापन (Acid-Base Titration or Neutralization Titrations) : इस प्रकार के अनुमापन में प्रयुक्त होने वाले अभिकर्मकों में एक अस्त तथा दूसरा क्षार होता है तथा अभिक्रिया पूर्ण होने पर लवण

एवं जल बनता है अर्थात् इनका उदासीनीकरण हो जाता है । ऐसी अभिक्रियाओं में संयोजकता परिवर्तन नहीं होता है ।



इन अनुमापनों में प्रयोग होने वाले सूचक अंत्य बिंदु के pH पर निर्भर करते हैं । जैसे: फीनॉलफ्थैलिन एवं मेथिल ऑरेंज ।

(ब) ऑक्सीकरण-अपचयन या रेडॉक्स अनुमापन (Oxidation-Reduction or Redox Titration) :

इस अनुमापन में विलयनों में अभिक्रिया होने पर एक का और दूसरे का ऑक्सीकरण होता है । अपचयित होने वाला विलयन **ऑक्सीकारक** और ऑक्सीकृत वाला विलयन **अपचायक** कहलाता है । इन अभिक्रियाओं में ऑक्सीकरण अवस्था में परिवर्तन अथवा अभिकारक पदार्थों में इलेक्ट्रॉन का स्थानान्तरण पाया जाता है ।

उदाहरणार्थ : फेरस अमोनियम सल्फेट तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयनों के मध्य अनुमापन में पोटैशियम डाइक्रोमेट सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में ऑक्सीकारक है, जो फेरस अमोनियम सल्फेट का ऑक्सीकरण कर स्वयं अपचयित हो जाता है । संबंधित रासायनिक समीकरण निम्नलिखित हैं -

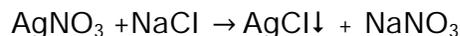


एक अन्य उदाहरण में अम्लीय माध्यम में ऑक्सैलिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट के बीच अनुमापन में परमैंगनेट आयन Mn^{+2} में अपचयित होता है और ऑक्सैलिक अम्ल CO_2 तथा जल में ऑक्सीकृत होता है । इस अनुमापन में पोटैशियम परमैंगनेट एक स्वयं-सूचक की तरह कार्य करता है ।



क्रोमेटोमिति एवं आयोडीमिति अनुमापन भी इस तरह के अनुमापन के अंतर्गत आते हैं।

(स) अवक्षेपण अनुमापन (Precipitation titration) : इस अनुमापन में प्रयुक्त होने वाले विलयन परस्पर अभिक्रिया करके अवक्षेप बनाते हैं । इस प्रकार की अभिक्रियाओं में संयोजकता का परिवर्तन नहीं होता है । उदाहरणार्थ. सिल्वर नाइट्रेट एवं सोडियम क्लोराइड विलयनों के मध्य अनुमापन पर सिल्वर क्लोराइड का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है ।

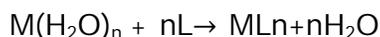


श्वेत अवक्षेप

ऐसे अनुमापन जिनमें AgNO_3 का उपयोग होता है, रजतमितिय (argentometric) अनुमापन कहलाते हैं ।

(द) संकुलमितिय अनुमापन (Complexometric titrations) : इन अनुमापनों में दोनों विलयन परस्पर अभिक्रिया करके संकुल यौगिक बनाते हैं । इन विलयनों में से एक

संकुलनकर्मक (complexing agent) होता है जो दूसरे धातु आयन के विलयन से अभिक्रिया करके संकुल यौगिक बनाता है। इसमें केन्द्रीय धातु M से उपसहसंयोजित (Coordinated) एक या अधिक विलायक अणुओं का दूसरे समूहों द्वारा प्रतिस्थापन होता है। केन्द्रीय आयन से जुड़े समूहों को लिगण्ड (ligands, L) कहते हैं।



इस अनुमापन में संयोजकता परिवर्तित नहीं होती, बल्कि आंशिक वियोजित संकुल आयन बनता है। उदाहरणार्थ : EDTA (ऐथिलीनडाइऐमीन - टेट्राऐसीटिक अम्ल) तथा मैग्नीशियम सल्फेट विलयनों के मध्य अनुमापन। इसमें एरियोक्रोमब्लैक-टी सूचक का प्रयोग होता है।

2.3 आयतनी उपकरण (Volumetric Apparatus)

आयतनी विश्लेषण में प्रयुक्त होने वाले मुख्य उपकरण निम्नलिखित हैं।

- (i) ब्यूरेट (Burette)
- (ii) पिपेट (Pipette)
- (iii) कीप (Funnel)
- (iv) ड्रॉपर (Dropper)
- (v) धावन बोतल (Wash Bottle)
- (vi) आयतनी-फ्लास्क (Volumetric Flask)
- (vii) कोनिकल फ्लास्क (Conical Flask)
- (viii) वॉच ग्लास (Watch Glass)
- (ix) टाइल (Tile)
- (x) वाट-पेटी (Weight- Box)
- (xi) मापक सिलिण्डर (Measuring Cylinder)
- (xii) रासायनिक अथवा वैश्लेषिक तुला (Chemical or Analytical Balance)

इकाई -1 में आप -ब्यूरेट, पिपेट, आयतनी फ्लास्क आदि के बारे में विस्तार से पढ़ चुके हैं। अतः यहाँ केवल रासायनिक या वैश्लेषिक तुला के बारे में ही उल्लेख करेंगे।

2.3.1 रासायनिक अथवा वैश्लेषिक तुला:

आयतनी विश्लेषण में प्रयुक्त विलयनों के विरचन के लिए विभिन्न पदार्थों को निश्चित मात्रा में तोलना आवश्यक होता है। पदार्थों को तोलने के लिए प्रयुक्त किए जाने वाले यन्त्र को रासायनिक अथवा वैश्लेषिक तुला कहते हैं।

तुलाएँ निम्नलिखित प्रकार की होती हैं

- (i) समभुज वैश्लेषिक तुला (Equal Arm Analytical Balance)
- (ii) विषमभुज वैश्लेषिक तुला (Unequal Arm Analytical Balance)
- (iii) इलेक्ट्रॉनिक तुला (Electronic Balance)

रासायनिक तुला के कुछ महत्वपूर्ण भाग निम्न प्रकार हैं -

- (i) तुला दण्ड को क्षुर-धार पर ऊपर उठाने की धुंडी
- (ii) क्षैतिजकारी पेंच (Levelling Screw)
- (iii) साहुल सूत्र (Plumb Line)
- (iv) संकेतक (Pointer)
- (v) अंशांकित दण्ड. (Graduated Beam)
- (vi) संकेतक पैमाना (Pointer Scale)
- (vii) समायोजन पेच (Adjusting Nuts)
- (viii) पलड़े (Pans)
- (ix) रकाब (Stirrups)
- (x) राइडर (Rider) तथा राइडर हुक (Riderhook)

इकाई एक में आप मानक विलयनों के बारे में विस्तार से पढ़ चुके हैं। अतः इस में आयतनमिति की गणना में इनके उपयोग का उल्लेख किया जाएगा।

2.4 आयतनमिति गणनाएँ (Volumetric Calculations)

आयतनमिति गणनाएँ अत्यन्त सरल होती हैं। ये तुल्यांकी नियम के मूल सिद्धान्तों पर आधारित होती हैं। इस नियम के अनुसार अंत्य बिंदु पर अनुमापित तुल्यांकी संख्या, अनुमापन में किए जा रहे यौगिक की तुल्यांकी संख्या के बराबर होती है। इस प्रकार -

- (i) उदासीनीकरण अनुमापन में अंतिम बिंदु पर अम्ल और क्षार की तुल्यांकी संख्याएँ बराबर होती हैं।
- (ii) ऑक्सीकरण-अपचयन अनुमापन में अंतिम बिंदु पर ऑक्सीकारक और अपचायक की तुल्यांकी संख्याएँ सदैव समान होती हैं।
- (iii) ठीक ऐसा ही संबंध अवक्षेपण एवं संकुलमितीय अनुमापन के लिए भी होता है प्रायः सभी आयतनमिति गणनाएँ उन आँकड़ों पर आधारित होती हैं, जो इन संबंधों को ठहराते हैं।
यदि दो विलयनों के आयतन क्रमशः V_1 तथा V_2 और उनकी नार्मलतायें क्रमशः N_1 तथा N_2 हैं, तो तुल्यांकी नियमानुसार, $N_1 V_1 = N_2 V_2$ है।
इस समीकरण में यदि दो में से एक विलयन की सांद्रता तथा उसका वह ज्ञात हो जो दूसरे विलयन के ज्ञात आयतन के साथ पूर्णतया अभिक्रिया कर लेता है तो विलयन की नार्मलता (सांद्रता) ज्ञात की जा सकती है। उपर्युक्त सूत्र को नार्मलता सूत्र कहते और आयतनी गणनाओं में इसी का प्रयोग किया जाता है।
- (iv) **द्वि-अनुमापन (Double Titration)** : यदि ज्ञात एवं अज्ञात विलयन एक ही पदार्थ के हैं तथा अज्ञात विलयन की सांद्रता ज्ञात करने के लिए इन दोनों विलयनों के समान आयतन का एक अन्य ऐसे विलयन से अनुमापन करते हैं, जो इनसे अभिक्रिया कर लेता है, तो इसे माध्यमिक विलयन (Intermediate Solution) कहते हैं। इसकी सांद्रता मानक विलयन की सांद्रता के लगभग रखी जाती है। दोनों (ज्ञात एवं अज्ञात) विलयनों के समतुल्य

माध्यमिक विलयन का आयतन ज्ञात करके अज्ञात विलयन की सांद्रता नार्मलता सूत्र की सहायता से निकाल लेते हैं। इस अनुमापन में सामान्यतः माध्यमिक विलयन ब्यूरेट से तथा ज्ञात और अज्ञात विलयन पिपेट से लिए जाते हैं।

गणना:	मानक विलयन	माध्यमिक विलयन
	$N_1 V_1$	$N_2 V_2$

इस सूत्र से माध्यमिक विलयन की नार्मलता (N_2) ज्ञात करेंगे।

$$N_2 \frac{N_1 V_1}{V_2}$$

माध्यमिक विलयन	अज्ञात विलयन
$N_2 V_2$	$N_3 V_3$

यहाँ (V_2) माध्यमिक विलयन का वह मिलीलीटर में आयतन है जो सांद्रता के अज्ञात विलयन के V_3 mL से अभिक्रिया पूर्ण होने के लिए चाहिए।

$$\text{अतः } N_3 (\text{अज्ञात विलयन की सांद्रता}) = \frac{N_2 V_2}{V_3}$$

$$\text{अथवा } N_3 = \left(\frac{N_1 V_1}{V_2} \right) \times \frac{V_2}{V_3} \quad \left(\because N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2} \right) \left(\frac{N_1 V_1}{V_2} \right) \left(\frac{N_1 V_1}{V_2} \right)$$

यदि $V_1 = V_3$ है, अर्थात् मानक एवं अज्ञात विलयन का पिपेट द्वारा लिया गया आयतन समान है तब -

$$N_3 = \frac{N_1 \times V_2}{V_2}$$

$$\Rightarrow \text{अज्ञात विलयन की नार्मलता}(N_3) = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर}}{\text{तुल्यांकी भार}} \times \frac{V_2}{V_2}$$

$$= \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर}}{\text{तुल्यांकी भार}} \times \frac{\text{अज्ञात विलयन के साथ प्रयुक्त विलयन का आयतन}}{\text{ज्ञात विलयन के साथ प्रयुक्त माध्यमिक विलयन का आयतन}}$$

अतः अज्ञात विलयन की सांद्रता ग्राम/ लीटर = नार्मलता (N_3) उसका तुल्यांकी भार

2.4.1 प्रेक्षण सारणी बनाना:

अनुमापन के पाठ्यांकों को निम्न दो प्रेक्षण सारणियों में नोट करते हैं।

(अ) मानक विलयन का माध्यमिक विलयन से अनुमापन

क्र.स	पिपेट से लिए गए विलयन का आयतन V_1 mL	ब्यूरेट पाठ्यांक (mL)		ब्यूरेट से लिए गए विलयन का प्रयुक्त आयतन V_2 mL
		प्रारम्भिक	अंतिम	

1				
2				
3				

सुसंगत मान = V_2 mL

(ब) अज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन से अनुमापन

क्र. सं.	पिपेट से लिए गए विलयन का आयतन V_3 mL	ब्यूरेट पाठ्यांक (mL)		ब्यूरेट से लिए गए विलयन का प्रयुक्त आयतन V_2 mL
		प्रारम्भिक	अंतिम	
1				
2				
3				

सुसंगत मान = V_2 mL

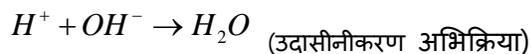
2.4.2 आयतनमिति विश्लेषण हेतु सावधानियाँ :

1. प्रयोग में उपयोगी काँच के उपकरणों को क्रोमिक अम्ल से अच्छी प्रकार साफ करके, आसुत जल से धोकर सुखा लेना चाहिए ।
2. ब्यूरेट, पिपेट तथा बोतलों को उसमें भरे जाने वाले विलयनों से खंगालना (rinse) चाहिए ।
3. विलयन भरने के लिए कीप का प्रयोग करना चाहिए ।
4. अनुमापन करते समय कीप ब्यूरेट के ऊपर नहीं लगी होनी चाहिए ।
5. प्रत्येक अनुमापन के पहले ब्यूरेट के तुंड में भरी हवा (यदि है तो) पूर्णतया देनी चाहिए ।
6. पिपेट में भरे विलयन को रोकने के लिए तर्जनी उंगली का उपयोग करना चाहिए ।
7. अनुमापन के समय कोनिकल फ्लास्क के बीच टाइल अथवा श्वेत पत्र का करना चाहिए, जिससे अंत्य बिंदु पर रंग परिवर्तन स्पष्ट दिखाई दें ।
8. अनुमापन करते समय कोनिकल फ्लास्क को अच्छी तरह से हिलाते रहना ।
9. प्रत्येक अनुमापन के पश्चात कोनिकल फ्लास्क को आसुत जल से अच्छी से धो लेना चाहिए ।
10. सूचक का चयन सही होना चाहिए ।
11. अंत्य बिंदु पर रंग परिवर्तन स्थायी होना चाहिए ।
12. ब्यूरेट में विलयन का प्रारम्भिक एवं अन्तिम पाठ्यांक सावधानी से पढ़ना चाहिए ।
13. ब्यूरेट-पाठ्यांक के लिए आँखें विलयन के तल के ठीक सामने (सीधी रेखा में) होनी चाहिए ।

14. ब्यूरेट के विलयन का तल स्पष्ट दिखाई दें, इसके लिए एक फिल्टर पत्र का टुकड़ा तल के पीछे की ओर लगा लेते हैं। साधारणतया रंगीन विलयनों में तल के ऊपर का हिस्सा (upper meniscus) तथा रंगहीन विलयनों में तल के नीचे का हिस्सा (lower meniscus) पढ़ते हैं।
15. प्रथम अनुमापन में हमेशा अनुमानित पाठ्यांक आता है। अतः आगे के अनुमापनों से अन्तिम बिंदु के निकट ब्यूरेट से कोनिकल फ्लास्क में विलयन बूँद-बूँद करके डालना चाहिए। अंत्य बिंदु एक बूँद विलयन के डालने से ही आना चाहिए।
16. दो सुसंगत पाठ्यांक लेने चाहिए।
17. सभी पाठ्यांकों को नोट-बुक में बनायी गयी सारणी में साथ के साथ अंकित कर लेना चाहिए।
18. द्वि-अनुमापन (Double-Titration) में माध्यमिक विलयन एवं ज्ञात (मानक) विलयन की सांद्रता लगभग समान होनी चाहिए।
19. परिणाम दशमलव के चार अंकों तक परिकलित करना चाहिए।
20. काँच के सभी उपकरणों को प्रयोग करने के पश्चात् क्रोमिक अम्ल तथा में आसुत जल से धोकर रखना चाहिए।

2.5 अम्ल-क्षार अनुमापन (Acid-Base Titration)

इस अनुमापन में किसी अम्ल के मानक विलयन का उपयोग क्षारकों के मात्रात्मक निर्धारण के लिए किया जाता है (अम्लमिति) अथवा किसी क्षारक के मानक विलयन का उपयोग अम्लों के निर्धारण के लिए किया जाता है (क्षारमिति)। सामान्यतः अम्लमिति के लिए प्रबल अम्ल, जैसे-HCl के मानक विलयन तथा क्षारमिति के लिए प्रबल क्षार, जैसे NaOH के मानक विलयन का उपयोग किया जाता है। अम्ल-क्षार अनुमापन में, यदि एक अम्लीय विलयन का एक क्षार विलयन से अनुमापन किया जाए तो क्षार के OH^- आयन के H^+ आयन से संयोग करते हैं।



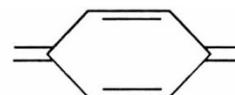
अतः अम्ल की सांद्रता (आयन) धीरे-धीरे कम हो जाती है और विलयन का pH बढ़ जाता है। जब प्रयुक्त OH^- के मोल की संख्या, विद्यमान सभी H^+ आयनों से पूर्णतः अभिक्रिया करने के लिए जरूरी OH^- आयनों के ठीक बराबर होती है, तब एक निश्चित pH मान पर तुल्यता बिंदु प्राप्त होता है। दूसरी तरफ, जब एक क्षारक का अम्लीय विलयन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

2.5.1 अम्ल-क्षार सूचक :

अम्ल-क्षार सूचक कार्बनिक रंजक (Organic dyes) होते हैं जो pH परिवर्तन होने पर रंग परिवर्तन दर्शाते हैं। ऐसे सूचकों के दो रूप होते हैं - एक अम्लीय माध्यम में तथा दूसरे क्षारीय माध्यम में विद्यमान होता है। एक रूप बेंजेनॉइड (Benzenoid form) तथा दूसरा रूप क्विनोनोंइड (Quinoid form) कहलाता है। अतः ऐसे सूचक इन दोनों रूपों का सममिश्रण (Equilibrium mixture) होते हैं। परन्तु इनके रंगों में अंतर होता है। ये सूचक दुर्बल अम्ल या दुर्बल क्षार होते हैं। इनके बेंजेनॉइड (B-form) रंगहीन या हल्के रंग के होते हैं, जबकि क्विनोनोंइड (Q-form) गहरा रंग प्रदर्शित करते हैं।



बेंजेनॉइड रूप या B-रूप



क्विनोनोंइड रूप या Q-रूप

उदाहरणार्थ : फीनॉलफ्थैलिन (Hph) अम्लीय विलयनों में रंगहीन (B-रूप) दर्शाता है और क्षारीय विलयनों में गुलाबी वर्ण (Q-रूप) दर्शाता है।



रंगहीन (B-रूप)

गुलाबी (Q-रूप)

अम्लीय माध्यम में (pH=0 से 8.2)

क्षारीय माध्यम में (pH=8.2 से 12.0)

इसी तरह, मेथिल ओरेंज (MeOH) जो एक अन्य अम्ल-क्षार सूचक है, क्षारीय विलयनों में हल्के रंग में विद्यमान होते हैं, जबकि अम्लीय विलयनों में गहरा रंग दर्शाते हैं।



हल्का पीला (B-रूप)

लाल (Q-रूप)

क्षारीय माध्यम में (pH= 4.4 से उपर)

अम्लीय माध्यम में (pH=8.2 से 12.0)

2.5.2 प्रयोग-1: व्यापारिक सिरके में प्रयुक्त करते हुए एसिटिक अम्ल की मात्रा निर्धारण करें।

उपकरण : ब्यूरेट, पिपेट, कोनिकल फ्लास्क, आयतनी फ्लास्क (100 एवं 250mL), बीकर, कीप आदि।

रसायन : अज्ञात व्यापारिक सिरके का विलयन,
0.1N ऑक्सेलिक अम्ल का मानक विलयन,
0.1N NaOH का विलयन,
फीनॉलफ्थैलिन सूचक।

सिद्धान्त : व्यापारिक सिरके में सामान्यतः 4-5% एसिटिक अम्ल होता है। अतः इसका निर्धारण अम्ल-क्षार आयतनमिति अनुमापन विधि द्वारा फीनॉलफ्थैलिन या थाइमॉल ब्लू सूचक प्रयुक्त करते हुए कर सकते हैं। सम्बन्धित रासायनिक समीकरण निम्न प्रकार है -



विलयन के H^+ आयन क्षार के OH^- आयनों से संयुक्त होकर उदासीन अणु बनाते हैं। अंत्य बिंदु पर जब अम्ल पूर्ण रूप से क्षार से उदासीन हो जाते हैं तब एक बूँद क्षार की अधिकता पर फीनॉलफथेलिन सूचक रंगहीन से गुलाबी हो जाता है।

NaOH प्राथमिक मानक विलयन नहीं है। अतः इसे ऐसीटिक अम्ल के आकलन से पूर्व एक उपयुक्त प्राथमिक मानक (जैसे ऑक्सेलिक अम्ल) से इसे मानकीकृत करते हैं।

- विधि :**
- (i) एक 100 mL के आयतनी फ्लास्क में लगभग 20 g सिरका लेते हैं। आसुत जल से इसे फ्लास्क पर अंकित रेखा तक तनु कर विलयन तैयार कर लेते हैं।
 - (ii) N NaOH का विलयन तैयार करने के लिए लगभग 1 g NaOH आसुत को जल में घोलते हैं। इस विलयन को 250mL के फ्लास्क में स्थानान्तरित कर आसुत जल से चिह्न तक भर कर विलयन बना लेते हैं।
 - (iii) 0.1 N ऑक्सेलिक अम्ल का विलयन तैयार करने के लिए 1.58 g ऑक्सेलिक अम्ल तोलकर 250mL आयतनी फ्लास्क में ले लेते हैं। इसमें आसुत जल मिलाकर घोलते हैं तथा फ्लास्क पर चिन्हित रेखा तक आसुत जल से भर कर विलयन बना लेते हैं। ऑक्सेलिक अम्ल के इस मानक विलयन से 0.1N NaOH विलयन को मानकीकृत करते हैं। इस अनुमापन में फीनॉलफथेलिन सूचक का प्रयोग करते हैं।
 - (iv) प्रथम पद में बनाये गये सिरके के विलयन में से 25mL पिपेट द्वारा कोनीकल फ्लास्क में लेकर उसमें 25mL आसुत जल मिलाते हैं। इसमें फीनॉलफथेलिन सूचक की 2-3 बूँदे मिलाकर 0.1N NaOH के मानक विलयन से अनुमापन करते हैं। (सिरके को तनु करने पर इसका प्राकृतिक रंग हल्का हो जाता है जिससे यह सूचक के रंग परिवर्तन में बाधित नहीं होगा)।
 - (v) गणना द्वारा ऐसीटिक अम्ल की मात्रा ज्ञात की जा सकती है तथा प्राप्त परिणाम को ग्राम ऐसीटिक अम्ल प्रति 100g सिरका में परिवर्तित कर लेंगे।

गणना :

	1mL 0.1N NaOH	0.06005g CH_3COOH
	\therefore 10mL 0.1 NaOH	0.6005g CH_3COOH

चूंकि उपरोक्त गणना से प्राप्त ऐसीटिक अम्ल की मात्रा (x) केवल 25mL विलयन में उपस्थित मात्रा है, अतः 100 मि.ली. विलयन में ऐसीटिक अम्ल की मात्रा ज्ञात कर लेते हैं। ऐसीटिक अम्ल की कुल मात्रा कर 4 होगी।

प्रारम्भ में ली गई सिरके की मात्रा = 20 g

20 ग्राम सिरके में परिकलित ऐसीटिक अम्ल की मात्रा = $4 \times g$

$$100 \text{ ग्राम सिरके में ऐसीटिक अम्ल की कुल मात्रा} = \frac{x \times 4 \times 100}{20} \text{ g}$$

परिणाम : दिये गए सिरके में ऐसीटिक अम्ल की मात्रा.....g/100 ग्राम हैं।

2.5.3 प्रयोग-2 : अम्लरोधी गोली (Antacid tablet) में क्षार की मात्रा का HCl द्वारा निर्धारण करना ।

उपकरण : ब्यूरेट, पिपेट, कोनिकल फ्लास्क, आयतनी फ्लास्क (100 एवं 250mL), बीकर आदि ।

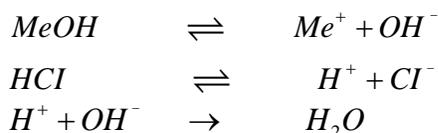
रसायन: N/10HCl मानक विलयन,

N/10 NaOH विलयन,

N/10 ऑक्सेलिक अम्ल मानक विलयन,

मेथिल ऑरेंज एवं फीनॉलफ्थेलिन सूचक अम्लरोधी गोली का विलयन ।

सिद्धान्त : अम्लरोधी गोली में क्षार की मात्रा अर्थात् आयन होते हैं । इनका आकलन अम्ल-क्षार आयतनमिति द्वारा करते हैं । विलयन के OH^- अम्ल H^+ आयनों से संयुक्त होकर जल का उदासीन अणु बनाते हैं । अंतिम बिंदु पर जब क्षार पूर्ण रूप से अम्ल द्वारा उदासीन हो जाता है तब एक बूँद अम्ल की अधिकता से मेथिल ऑरेंज (MeOH) सूचक वियोजित हो जाता है तथा विलयन का रंग पीले से लाल हो जाता है । यही अंत्य बिंदु का सूचक है



HCl के H^+ आयन MeOH के OH^- आयनों से संयोग कर उदासीन जल बनाते हैं । परिणाम स्वरूप विलयन में Me^+ आयन मुक्त हो जाते हैं जिससे विलयन लाल रंग में परिवर्तित हो जाता है ।

0.1N HCl विलयन का मानकीकरण मानक 0.1N NaOH से अनुमापन कर किया जा सकता है । मानक NaOH का मानकीकरण मानक 0.1N ऑक्सेलिक अम्ल विलयन से अनुमापन कर किया जा सकता है । इस द्वि-अनुमापन में फीनॉलफ्थेलिन सूचक का प्रयोग किया जाता है ।

विधि : (i) अम्लरोधी गोली का विलयन तैयार करने के लिए उसको खरल में पीसकर बारीक चूर्ण बना लेते हैं । इस चूर्ण की यथार्थ मात्रा 0.5 से 0.7 ग्राम (x ग्राम) तोलकर 250mL बीकर में लेकर आसुत जल मिलाकर घोल लेते हैं । आवश्यकता होने पर गर्म कर लेते हैं । अम्लरोधी गोली में क्षार के रूप में मुख्य: हाइड्रॉक्साइड $Mg(OH)_2$ और $Al(OH)_3$ उपस्थित होते हैं । ये जल में विलेय हो जाते हैं व अन्य उपस्थित पदार्थ अविलेय रहते हैं । इन्हें फिल्टर पत्र द्वारा छानकर पृथक

कर लेते हैं तथा छनित को 100mL के आयतनी फ्लास्क में लेकर आसुत जल से चिह्न तक भरकर विलयन प्राप्त कर लेते हैं ।

- (ii) उपर्युक्त विलयन में से 10mL पिपेट से एक कोनिकल फ्लास्क में लेकर 2-3 बूँदे मेथिल ऑरेंज सूचक मिलाकर मानक HCl विलयन (0.1N) से अनुमापन करते हैं । दो सुसंगत पाठ्यांक आने तक इसी विधि की पुनरावृत्ति करते हैं ।
- (iii) पाठ्यांक को सारणीबद्ध कर गणना करते हैं ।

गणना : माना कि 10mL अम्लरोधी विलयन के लिए N/10 HCl का V_1 mL आयतन प्रयुक्त होता है । सूत्र $N_1 V_1 = N_2 V_2$ अनुसार -

$$V_1 0.1 \text{ N(HCl)} = 10\text{mL } N_2 \text{ (अम्लरोधी विलयन)}$$

$$\text{अम्लरोधी विलयन की नार्मलता } (N_2) = V_1 \times \frac{0.1 \text{ N}}{10}$$

$$\text{OH}^- \text{ की सांद्रता} = \frac{v \times 17}{100} \quad (\because \text{OH}^- \text{ का तुल्यांकीभार 17 है})$$

$$= \text{Yg/L}$$

अतः 250mL, अम्लरोधी विलयन के अशुद्ध नमूने में

$$\text{OH}^- \text{ की मात्रा} = \frac{y \times 250}{10} \text{ g}$$

$$\text{अर्थात् } x \text{ ग्राम अम्लरोधी गोली में } \text{OH}^- = z \text{ g}$$

की मात्रा

$$\therefore \text{OH}^- \text{ आयन की प्रतिशत (\%)} \text{ मात्रा} = \frac{z}{x} \times 100 \%$$

परिणाम : दिये गए अम्लरोधी गोली में OH^- की मात्रा =.....g

प्रतिशत (%) =.....

2.6 सारांश (Summary)

- आयतनात्मक विश्लेषण में पदार्थों का आकलन उनके विलयनों की अभिक्रियाओं में प्रयुक्त आयतनों के आधार पर किया जाता है ।
- जिस विलयन की सान्द्रता अनुमापन द्वारा करते हैं उसे अनुमाप्य कहते हैं ।
- जिस विलयन द्वारा सांद्रता का अनुमापन करते हैं, उसे अनुमापक कहते हैं ।
- अनुमापन में तीन प्रकार के विलयन काम में लिये जाते हैं-
 - (i) मानक विलयन - जिसकी सांद्रता ज्ञात होती है ।
 - (ii) अज्ञात विलयन - जिसकी सांद्रता ज्ञात करनी होती है ।
 - (iii) माध्यमिक विलयन - जिसकी सांद्रता मानक विलयन द्वारा ज्ञात की जाती है और फिर इस विलयन के आधार पर अज्ञात विलयन की सांद्रता ज्ञात करते हैं ।
- अंत्य बिन्दु पर अनुमापक विलयन अपने तुल्य अनुमाप्य विलयन से अभिक्रिया पूर्ण करता है ।

- अनुमापन का अंत्य बिन्दु ज्ञात करने हेतु कुछ रसायनों का उपयोग किया जाता है, जिन्हें सूचक कहते हैं। सूचक विभिन्न प्रकार के होते हैं।
- अम्ल-क्षार अनुमापनों में मेथिल ऑरेंज तथा फीनॉलफ्थेलिन सूचक सामान्यतः काम में लिये जाते हैं।
- अनुमापनों में मुख्य रूप से ब्यूरेट, पिपेट, बीकर, फ्लास्क, कीप, आदि काँच के उपकरण काम में लाये जाते हैं।

2.7 शब्दावली (Glossary)

• अनुमापन(Titration)	:	पदार्थों के विलयनों की अभिक्रियाओं का आयतन के मापन द्वारा अध्ययन
• अनुमाप्य (Titrant)	:	विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात करनी हो।
• अनुमापक (Titrant)	:	विलयन जिसकी सहायता से सान्द्रता ज्ञात की जाती है।
• अंतिम बिन्दु (End point)	:	जिस बिन्दु पर अनुमापक, अनुमाप्य से पूर्ण क्रिया कर लेता है।
• मानकीकरण (Standardization)	:	अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करना।
• माध्यमिक विलयन (Intermediate Solution)	:	अज्ञात सान्द्रता वाला विलयन, जिसकी सान्द्रता ज्ञात कर
•	:	दिए गये विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है

2.8 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books)

- (i) A.I. Vogel," A Text Book Of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental -" Orient hangman Publication
- (ii) C.L.Wilson and D.W. Wilson(ed) (1960)," Comprehensive Analytical Chemistry",Vol.IA, Classical Analysis, Amsterdam and London; Elsevier

इकाई 3

आयतनी विश्लेषण : रेडॉक्स एवं संकुलमितीय अनुमापन

Volumetric Analysis : Redox and Complexometric Titrations

इकाई की रूप रेखा

- 3.0 उद्देश्य
 - 3.1 प्रस्तावना
 - 3.2 रेडॉक्स अनुमापन
 - 3.3 आयोडोमिति एवं आयोडीमिति
 - 3.4 संकुलमितीय अनुमापन
 - 3.5 सारांश
 - 3.6 शब्दावली
 - 3.7 संदर्भ ग्रंथ
-

3.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन से आप -

- आयतनी विश्लेषणों के विभिन्न प्रकारों को समझ सकेंगे ।
 - रेडॉक्स अनुमापन, आयोडोमिति एवं आयोडीमिति अनुमापन, तथा संकुलमितीय अनुमापन को समझेंगे ।
 - इन अनुमापनों को प्रयोगों की सहायता से सरलतम तरीके से यहाँ समझाया गया है, जिसे पढ़ने के बाद आप इन्हें प्रयोगशाला में आसानी से कर पाएँगे ।
-

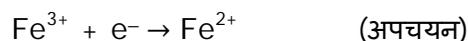
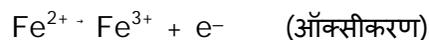
3.1 प्रस्तावना (Introduction)

आयतनात्मक विश्लेषण को परिभाषित करते समय आप कुछ साधारण पदों का प्रयोग करते हैं जैसे अनुमापक, अनुमाप्य अनुमापित सांद्रता, मोलरता नार्मलता माध्यमिक विलयन, प्राथमिक मानक एवं द्वितीयक मानक विलयन आदि । इन पदों को इकाई - 1 में विस्तारपूर्वक समझाया गया है, जिसे पढ़कर आप इन पदों की महत्ता समझ गए होंगे । अनुमापन मुख्यतः चार वर्गों में वर्गीकृत किए गए हैं -

अम्ल-क्षार, रेडॉक्स संकुलमितीय एवं अवक्षेपण । इनमें से अम्ल क्षार अनुमापन को विस्तारपूर्वक आपने इकाई- ii में पढ़ा और उदाहरण सहित समझा । इस इकाई में आप अन्य प्रकार के अनुमापनों की विस्तृत जानकारी प्राप्त कर सकेंगे । रेडॉक्स अनुमापन, आयोडोमिति एवं आयोडीमिति अनुमापन तथा संकुलमिति अनुमापन की विस्तृत जानकारी तथा इनमें प्रयुक्त कुछ प्रयोगों को उदाहरणार्थ इस इकाई में आप पढ़ेंगे ।

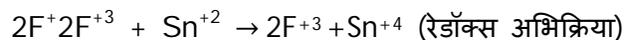
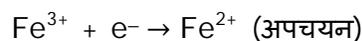
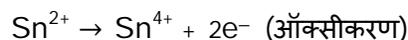
3.2 रेडॉक्स अनुमापन (Redox Titration)

आयतनात्मक विश्लेषण के अर्न्तगत जिन अभिक्रियाओं में ऑक्सीकारक पदार्थों अथवा अपचायक पदार्थों का निर्धारण किया जाता है तथा जिन अभिक्रियाओं में ऑक्सीकरण संख्या परिवर्तित होती है, वे रेडॉक्स अनुमापन कहलाती है। जिन अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉन का त्याग होता है उन्हें ऑक्सीकरण तथा जिनमें इलेक्ट्रॉन ग्रहण किये जाते हैं, उन्हें अपचयन कहते हैं। उदाहरणार्थ :



वे अभिकर्मक जो इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं, ऑक्सीकारक पदार्थ कहलाते हैं। जैसे - KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ आदि।

जबकि वे पदार्थ जो इलेक्ट्रॉन त्यागते हैं, अपचायक पदार्थ कहलाते हैं, जैसे - SnCl_2 ।



दोनों क्रियाएँ, ऑक्सीकरण एवं अपचयन, एक दूसरे के पूरक होती हैं और एक साथ ही सम्पन्न होती है। अतः दोनों अभिक्रियाओं को सम्मिलित रूप से रेडॉक्स अभिक्रियाएँ कहते हैं।

विलयन में आयनों के मध्य होने वाली रेडॉक्स अभिक्रियाओं की धारणा का उपयोग आयतनात्मक विश्लेषण में किया जाता है।

रेडॉक्स अभिक्रियाओं के कुछ प्रमुख अनुमापन निम्नलिखित हैं -

- (अ) वे अभिक्रियाएँ जिनमें ऑक्सीकारक पदार्थ पोटैशियम परमैंगनेट (KMnO_4) होता है, परमैंगनेटोमितीय अनुमापन (Permanganometric titration) कहलाती हैं।
- (ब) वे अभिक्रियाएँ जिनमें ऑक्सीकारक पदार्थ डाइक्रोमेट होता है, क्रोमेटोमितीय अनुमापन (Chromatometric titration) कहलाती हैं।
- (स) वे अभिक्रियाएँ जिनमें ऑक्सीकारक पदार्थ आयोडीन होता है, एवं आयोडीमिति अनुमापन (Iodometric and Iodimetric titration) कहलाती हैं।

3.2.1 परमैंगनेटोमितीय अनुमापन :

KMnO_4 एक प्रबल ऑक्सीकारक है तथा आयतनात्मक विश्लेषण यह कई अपचायक पदार्थों के आकलन में प्रयोग किया जाता है। जैसे - H_2O_2 , Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ आदि का इनके अम्लीय माध्यम में किया जाता है।



यह अम्लीय माध्यम से होने वाली आयनिक अभिक्रिया है जिसमें KMnO_4 है।

इन अभिक्रियाओं में विलयन समुचित अम्लीय रखा जाता है जिससे मैंगनीज डाइऑक्साइड और पोटैशियम मैंगनेट को बनाने से रोका जा सके। इस्तेमाल किए जाने वाला अम्ल तनु सल्फ्यूरिक अम्ल होता है। HCl की अभिक्रिया KMnO_4 से होने पर क्लोरीन गैस

मुक्त होती है तथा HNO_3 स्वयं एक ऑक्सीकारक है जिससे यह KNO_3 की ऑक्सीकरण प्रक्रिया में बाधक होता है। अतः अनुमापनों में केवल तनु H_2SO_4 का प्रयोग किया जाता है।

इन अनुमापनों में KMnO_4 स्वयंसूचक है। अतः किसी अन्य सूचक की आवश्यकता नहीं होती है। MnO_4^- आयन गहरा बैंगनी रंग प्रदर्शित करते हैं एवं अभिक्रिया की प्रगति के साथ Mn^{2+} आयनों में परिवर्तित होते हैं जो रंगहीन होते हैं। अतः अंत्य बिंदु पर MnO_4^- की एक बूंद की अधिकता रंगहीन विलयन को गुलाबी कर देती है क्योंकि उसे अपचयित करने वाले अपचायक आयन उपलब्ध नहीं रहते हैं।

3.2.2 प्रयोग 1- : परमैंगनेटोमितीय विधि द्वारा चाँक में उपस्थित कैल्सियम का कैल्सियम ऑक्सेलेट के रूप में निर्धारण करना।

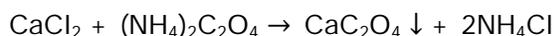
उपकरण : ब्यूरेट, पिपेट, कोनिकल फ्लास्क, बीकर, आयतनी फ्लास्क (250mL), कीप आदि।

रसायन : चाँक, अमोनियम ऑक्सेलेट, KMnO_4 , तनु HCl , मेथिल रेड (सूचक), तनु अमोनिया, तनु H_2SO_4 आदि।

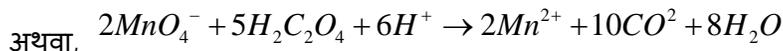
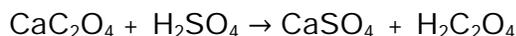
सिद्धान्त : धातुएँ जैसे कैल्सियम, कीपर, लैड, जिंक आदि आंशिक विलेय ऑक्सेलेट बनाती हैं। उनका निर्धारण उनके ऑक्सेलेट के अवक्षेप को तनु H_2SO_4 में घोलकर मानक परमैंगनेट विलयन के साथ अनुमापन करके किया जाता है। कैल्सियम के निर्धारण में इस विधि का प्रयोग बहुत प्रचलित है। इस विधि में नमूने के तनु HCl युक्त विलयन को अमोनियम ऑक्सेलेट से अभिकृत कराके कैल्सियम ऑक्सेलेट में परिवर्तित किया जाता है। इस अवक्षेप (ऑक्सेलेट) को तनु H_2SO_4 में घोलकर प्राप्त विलयन का पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से अनुमापन कराते हैं। संबंधित रासायनिक समीकरण निम्नलिखित है -



(चाक)



सफेद अवक्षेप

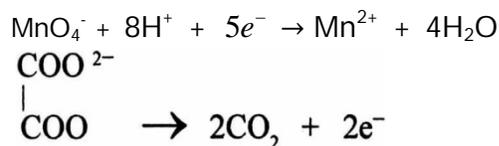


विधि:

- (i) **KMnO_4 विलयन का मानकीकरण (standardization of KMnO_4 solution) :** लगभग 15 ग्राम ऑक्सेलिक अम्ल को आसुत जल में विलेय कर उसे 250mL आयतनी फ्लास्क में चिहन तक आसुत जल से तनु कर विलयन बनाए। इस विलयन का 20mL पिपेट से को निकल फ्लास्क में लेकर उसमें 20mL, तनु H_2SO_4 मिलाकर मिश्रण को 60-70°C पर गर्म करेंगे। इस विलयन को KMnO_4 विलयन से अनुमापन करेंगे। प्रारम्भिक

KMnO₄ की कुछ बूंदें रंगहीन होने में कुछ समय लेती हैं, परंतु अभिक्रिया बढ़ने के साथ बनने वाला मैंगनस सल्फेट स्व-उत्प्रेरक का कार्य करता है जिससे अभिक्रिया की दर बढ़ जायेगी। अंतिम बिंदु पर विलयन में गुलाबी रंग आयेगा। दो संसुगत पाठ्यक्रम आने तक अनुमापन की पुनरावृत्ति करेंगे।

KMnO₄ के मानकीकरण में अभिक्रियाएँ :



- (ii) कैल्सियम के निर्धारण के लिए चॉक को लेकर खरल में पीस कर बारीक चूर्ण बना लेते हैं। इस चूर्ण का 0.15-0.70g यथार्थ मात्रा (माना wg) तोलकर 500mL बीकर में लेकर लगभग 20mL जल मिलाते हैं। इसमें 10mL तनु HCl (1:1) विडोलन के साथ धीरे-धीरे मिलाते हैं तथा इसे गरम करते हैं ताकि पदार्थ पूरी तरह घुल जाए तथा CO₂ निष्कासित हो जाए। इस विलयन में 200mL आसुत जल मिलाकर तनु कर लेते हैं। इसमें 1-2 बूंदे मेथिल रेड डालते हैं। अमोनियम ऑक्सेलेट के संतृप्त विलयन (15mL) को उक्त मिश्रण में धीरे-धीरे मिलाते हैं तथा इसे 70-80°C पर गर्म करते हैं। इस विलयन को तनु अमोनिया विलयन (अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन) के द्वारा उदासीन करते हैं। इससे विलयन का रंग लाल से पीला हो जाता है (pH5)। विलयन को कुछ देर तक स्थिर छोड़ देते हैं ताकि अवक्षेप (कैल्सियम ऑक्सेलेट) नीचे बैठ जाए।

पूर्ण अवक्षेपण के परीक्षण के लिए बीकर की दीवार के सहारे एक बूंद अमोनियम ऑक्सेलेट डालते हैं। यदि कोई आविलता (turbidity) नहीं आती है तो अवक्षेपण पूर्ण हो गया है। इसे व्हाटमैन फिल्टर पत्र नं. 40 से छान लेते हैं। अवक्षेप को 2-3 बार ठण्डे जल से धोते हैं ताकि अवक्षेप क्लोराइड आयन रहित हो जाए।

अवक्षेप को फिल्टर पत्र से 250mL बीकर में स्थानान्तरित कर लेते हैं तथा इसे गर्म तनु H₂SO₄(1:8) की न्यूनतम मात्रा में घोल लेते हैं। फिल्टर पत्र पर कोई अवक्षेप शेष नहीं रहना इस विलयन में आसुत जल मिलाकर आयतन लगभग 200mL कर लेते हैं। इस परीक्षणाधीन विलयन को अब 0.1N मानक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से अनुमापन करते हैं।

- (iii) अनुमापन के लिये पोटैशियम परमैंगनेट का मानक विलयन (0.1N) ब्यूरेट में लेते हैं। परीक्षणाधीन विलयन को एक कॉनिकल फ्लास्क में लेकर इसे 60-70° तक गर्म करते हैं। ब्यूरेट का प्रारम्भिक पाठ्यांक नोट कर लेते हैं तथा परमैंगनेट विलयन बूँद-बूँद करके कोनिकल फ्लास्क को लगातार हिलाते हुए डालते हैं। अंत्य बिंदु पर विलयन का रंग गुलाबी हो जाता है। सुसंगत पाठ्यांक के लिए अनुमापन की पुनरावृत्ति करते हैं तथा पाठ्यांक नोट कर लेते हैं।

(iv) गणना : 1mL 1N KMnO₄ ≡ 0.02004g Ca

$$\equiv 0.0284g \text{ CaO}$$

$$\therefore 1 \text{ mL } 0.1N \text{ KMnO}_4 \equiv 0.02004 \text{ Ca}$$

$$\therefore V \text{ mL } 0.1N \text{ KMnO}_4 \equiv 0.02004 Vg \text{ Ca} = x \text{ g}$$

$$\text{अतः दिए गए नमूने में Ca की मात्रा प्रतिशत (\%)} = \frac{x}{w} \times 100 \%$$

(v) परिणाम. दिए गए नमूने में Ca की मात्रा % हैं ।

3.2.3 क्रोमेटोमितीय अनुमापन

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 की तुलना में कम प्रबल ऑक्सीकारक हैं । फिर भी इसके अनेक अपयोग एवं फायदे हैं । जैसे- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ को अत्यधिक शुद्ध अवस्था में प्राप्त कर सकते हैं । अतः इसका उपयोग प्राथमिक मानक के रूप में किया जा सकता है । इसका विलयन लम्बे समय तक रख जा सकता है क्योंकि यह प्रकाश धूल व कार्बनिक पदार्थों से प्रभावित नहीं होता है । इससे अनुमापन में एक अड़चन है कि यह अपचयित होकर अत्यधिक रंगीन (हरा) क्रोमेट आयन देता है, जिससे अंत्य बिंदु ज्ञात करने में असुविधा हो सकती है । परंतु अनुमापन के दौरान किसी सूचक का प्रयोग करने से इस अड़चन को भी दूर किया जा सकता है ।

अम्लीय माध्यम में $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ऑक्सीकारक का कार्य करता है -



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ के Cr^{3+} आयनों में अपचयन क्रिया में 6 इलेक्ट्रॉनों का आदान प्रदान होता है-



$$\text{अतः } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ का अणुभार}}{6} = \frac{294}{6} = 49.03$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ का सर्वाधिक उपयोग फेरस आयनों के आकलन में किया जाता है । लेकिन क्रोमिक आयन के रंगीन (हरा) होने के कारण अंत्य बिंदु सही-सही ज्ञात नहीं कर सकते हैं । अतः सूचक का प्रयोग किया जाता है । बाह्य सूचक के रूप में $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ का एवं आंतरिक सूचक के रूप में डाइफेनिलऐमीन अथवा N-फेनिलऐथ्राऐनिलिक अम्ल का प्रयोग किया जाता है । फेरीसाइनाइड $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ सूचक :

इसका विलयन अनुमापन के समय ताजा ही बनाया जाता है, क्योंकि $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ विलयन धीरे-धीरे $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ में परिवर्तित हो जाता है । इसे बनाने के लिए शुद्ध $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ कुछ क्रिस्टलों को आसुत जल से बार-बार धो लेते हैं, जिससे इनकी सतह पर बना सारा $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ धुल जाए । धोवन को फेंक कर धुले $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ क्रिस्टलों को 2mL आसुत जल में घोल लेते हैं ।

डाइफेनिलऐमीन सूचक :

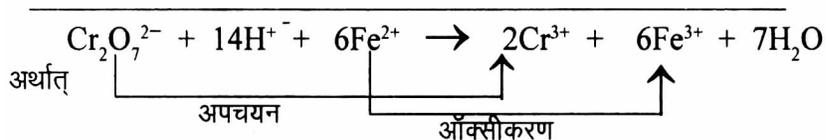
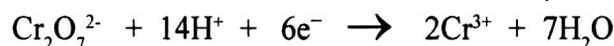
सूचक के रूप में प्रयोग करने के लिए इसका H_2SO_4 अम्ल 1% विलयन बना लेते हैं । इसकी दो-तीन बूंदें अनुमापन के दौरान उपयोग करने पर पर्याप्त रंग परिवर्तन प्रदान कर देती हैं ।

3.2.4 प्रयोग-2 : डाइक्रोमेट विधि द्वारा फेरस और फेरिक आयनों का आकलन करना ।

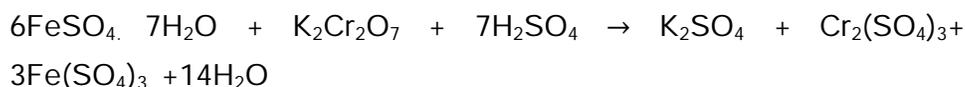
उपकरण : प्रयोग -1 जैसे ।

रसायन : पोटैशियम डाइक्रोमेट (0.05N) मानक विलयन, सांद्र HCl, तनु H₂SO₄ सूचक डाइफेनिल ऐमीन, फॉस्फोरिक अम्ल, विलयन, SnCl₂, HgCl₂ (संतृप्त विलयन), फेरस सल्फेट या फेरस अमोनियम सल्फेट (मोर लवण) का $\frac{N}{20}$ विलयन, फेरिक सल्फेट का $\frac{N}{20}$ विलयन ।

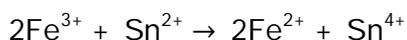
सिद्धान्त : पोटैशियम डाइक्रोमेट अनुमापन एक ऑक्सीकरण-अपचयन अनुमापन है । इस अनुमापन में एक विलयन ऑक्सीकारक तथा दूसरा विलयन अपचायक होता है । अर्थात् प्रयुक्त विलयनों में से किसी एक का ऑक्सीकरण तथा दूसरे का अपचयन होता है । सर्वप्रथम फेरस व फेरिक आयनों के मिश्रण (विलयन) को पोटैशियम डाइक्रोमेट के मानक ($\frac{N}{20}$) विलयन से अनुमापित करते हैं । सूचक के लिए डाइफेनिल ऐमीन का उपयोग करते हैं । इस अनुमापन में मिश्रण विलयन में उपस्थित केवल Fe²⁺ आयन ही Cr₂O₇²⁻ का अपचयन करते हैं । अतः Fe²⁺ आयनों की मात्रा परिकलित की जा सकती है ।



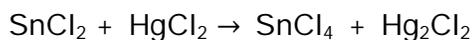
उक्त पूर्ण समीकरण को निम्न प्रकार लिखा जाएगा-



अब मिश्रण में केवल Fe³⁺ आयन ही रह जायेंगे । इनको SnCl₂ विलयन से अपचयन कराने पर मिश्रण विलयन में उपस्थित Fe³⁺ आयनों का Fe²⁺ आयनों में अपचयन हो जाता है ।



SnCl₂ विलयन के आधिक्य को HgCl₂ से ऑक्सीकृत कर देते हैं ।



अब मिश्रण को पुनः K₂Cr₂O₇ के (N/20) मानक विलयन से अनुमानित करेंगे । अनुमापन में सूचक के रूप में डाइफेनिल ऐमीन का उपयोग करते हैं । इस अनुमापन से Fe²⁺ एवं Fe³⁺ आयनों की कुल मात्रा परिकलित की जा सकती है । इस कुल मात्रा में से पहले वाले अनुमापन से प्राप्त मान (Fe²⁺ आयनों की मात्रा) को घटाकर Fe³⁺ आयनों की मात्रा ज्ञात की जा सकती है ।

क्रिया-विधि :

(अ) Fe^{2+} एवं Fe^{3+} आयनों का मिश्रित विलयन बनाने के लिए Fe^{2+} व Fe^{3+} आयनों युक्त लवणों के समतुल्य मोलर विलयनों का मिश्रण तैयार करते हैं। फेरस अमोनियम सल्फेट ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) का आणविक भार 392.12 हैं। इसका $\frac{N}{20}$ विलयन बनाने के लिए 19.6060g तोलकर आसुत जल में घोलकर थोड़ा तनु H_2SO_4 मिलाकर एक लीटर विलयन बना लेते हैं। इसी प्रकार फेरिक अमोनियम सल्फेट (अणुभार = 489.96) का N/20 विलयन बनाने के लिए 20.1095g तोलकर थोड़ा आसुत जल में घोलकर थोड़ा तनु H_2SO_4 मिलाते हैं। इसे 1 लीटर आयतनी फ्लास्क में आसुत जल से चिह्न तक भरकर विलयन बना लेते हैं। अथवा फेरिक सल्फेट, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (अणुभार = 489.96) का N/20 विलयन बनाए। इसका 24.4980g भार तोलकर आसुत जल में घोलकर थोड़ा तनु H_2SO_4 मिलाएँ तथा 1 लीटर आयतनी फ्लास्क में डालकर चिह्न तक आसुत जल से विलयन प्राप्त करें।

नोट : उपर्युक्त विलयनों (Fe^{2+} एवं Fe^{3+} विलयनों) को बनाने में तनु H_2SO_4 मिलाना चाहिए, अन्यथा इनका जल अपघटन हो जाएगा और इससे $\text{Fe}(\text{OH})_2$, एवं $\text{Fe}(\text{OH})_3$ अवक्षेपित हो जायेंगे। उपर्युक्त Fe^{3+} आयनों युक्त दोनों विलयनों में से कोई एक विलयन तैयार करें तथा Fe^{2+} आयन युक्त विलयन के साथ 1:1 आयतन का मिश्रित विलयन (Fe^{2+} एवं Fe^{3+}) आवश्यकतानुसार बना लें।

(ब) **N/20 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ का मानक विलयन तैयार करने के लिए** इसका 2.4515g तोलकर 1 लीटर धारिता के स्वच्छ आयतनी फ्लास्क में डालकर आसुत जल में घोलकर तथा चिह्न तक भर कर विलयन प्राप्त कर लेते हैं। विलयन को अच्छी तरह हिला लें।

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ का अणुभार} = 294.23$$

$$\text{तुल्यांकी भार} = 49.03$$

$$\text{अतः N/20 } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ के लिए मात्रा} = \frac{49.03}{20} = 2.4515\text{g/L}$$

(स) **डाइफेनिल ऐमीन सूचक बनाना** - 0.5g डाइफेनिल ऐमिन तोलकर 100mL H_2SO_4 अम्ल में घोलकर इसे 20mL आसुत जल एवं 25mL फॉस्फोरिक अम्ल में मिलाकर सूचक बना लेते हैं।

(द) Fe^{2+} एवं Fe^{3+} आयनों का आकलन अनुमापन द्वारा दो पदों में किया जाता है -

(i) **प्रथम अनुमापन : मिश्रण में उपस्थित Fe^{2+} आयनों का आकलन :**

- ब्यूरेट को N/20 पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन से खंगालो। फिर विलयन से भर लो।
- पिपेट की सहायता से मिश्रण विलयन (Fe^{2+} एवं Fe^{3+} आयनों का) में से 20mL एक कोनिकल फ्लास्क में निकाल लेते हैं।
- इसमें एक परखनली भरकर (लगभग 100mL) तनु H_2SO_4 डालकर 1-2 बूंदे डाइफेनिल ऐमीन सूचक डालते हैं। साथ ही 2-3mL फॉस्फोरिक अम्ल (1:1) भी मिलाते हैं।

- अब इस मिश्रण में ब्यूरेट से $K_2Cr_2O_7$ विलयन की बूंद-बूंद डालकर लगातार हिलाते हुए अनुमापन करते हैं ।
- अंतिम बिंदु पर फ्लास्क के विलयन का रंग बैंगनी-नीला हो जाएगा ।
- इसे नोट कर अनुमापन प्रक्रिया पुनः दोहरायें जब तक दो सुसंगत पाठ्यांक प्राप्त ना हो जाएं ।

नोट: इस अनुमापन में यदि Fe^{3+} आयनों की सांद्रता अधिक हो जाती है जो वे डाइफेनिलऐमीन सूचक का ऑक्सीकरण कर देती है, जिससे वास्तविक अंत्य बिंदु आने से पूर्व ही विलयन का रंग परिवर्तित होकर बैंगनी-नीला हो जाता है । अतः इससे बचने के लिए अनुमापन से पूर्व विलयन में फॉस्फोरिक अम्ल (1:1) मिला देते हैं, जो Fe^{3+} आयनों के साथ संकुल बना लेता है और डाइफेनिलऐमीन का ऑक्सीकरण होने से बचा लेता है तथा अंत्य बिंदु ज्ञात करने में कोई कठिनाई नहीं होती है ।

(ii) **द्वितीय अनुमापन : मिश्रण में उपस्थित Fe^{2+} एवं Fe^{3+} आयनों की कुल मात्रा का आकलन**

- मिश्रण विलयन में से 20mL पिपेट द्वारा एक कोनिकल फ्लास्क में लें ।
- इसमें 2-3mL सांद्र HCl मिलाकर उबालें ।
- इस गरम विलयन में ही $SnCl_2$ विलयन बूंद-बूंद कर तब तक मिलायें जब तक कि 150mL आयनों का पीला रंग समाप्त न हो जाए । यहाँ सारे Fe^{3+} आयन Fe^{2+} में अपचयित हो जाते हैं।
- अब विलयन को ठंडा करके आसुत जल से तनु करके इसका आयतन 150mL बना लेते हैं।
- इस विलयन में $HgCl_2$ का संतृप्त विलयन धीरे-धीरे तब तक मिलाते हैं, जब तक कि विलयन में सफेद आविलता न आ जाए, जिससे $SnCl_2$ आधिक्य का ऑक्सीकृत हो जाता है।
- यदि $HgCl_2$ का सफेद अवक्षेप (हल्का गंदला श्वेत) आये तो मान लेते हैं कि अपचयन पूर्ण हो गया है । (यदि Hg_2Cl_2 का अवक्षेप न बने अथवा धात्विक Hg का स्लेटी अवक्षेप बने तो विलयन फेंक कर उपर्युक्त प्रक्रिया को पुनः करते हैं ।)
- विलयन में $HgCl_2$ के आविलता प्राप्त होने के पश्चात इसमें डाइफेनिल ऐमीन सूचक की 1-2 बूंदे मिलाकर तथा फॉस्फोरिक अम्ल (1:1) की 2-3mL मिलाकर $K_2Cr_2O_7$ के मानक विलयन से (ब्यूरेट द्वारा बूंद-बूंद डालकर हिलाते हुए) अनुमापन करते हैं ।
- अंत्य बिंदु पर विलयन का रंग परिवर्तित होकर बैंगनी-नीला हो जाता है। इसे सारणी में नोट कर लेंगे।
- अपचयन और अनुमापन प्रक्रिया पुनः दोहरायें जब तक कि सुसंगत पाठ्यांक प्राप्त ना हो जाएं ।

प्रेक्षण : (i) प्रथम अनुमापन में प्रयुक्त N/20 $K_2Cr_2O_7$ विलयन का आयतन = V_1 mL

(ii) द्वितीय मापन में अपचयन के पश्चात् प्रयुक्त $\frac{N}{20}$ $K_2Cr_2O_7$ विलयन का आयतन= V_2 mL

गणना :

(i) प्रथम अनुमापन में - ($N_1 V_1 = N_2 V_2$ सूत्र का उपयोग करें)

$$N \times 20\text{mL मिश्रण विलयन} = V_1\text{mL} \frac{N}{20} K_2Cr_2O_7$$

$$\Rightarrow N Fe^{2+} \times 20 = \frac{N}{20} \times V_1$$

(\therefore मिश्रण में केवल Fe^{2+} आयन $Cr_2O_7^{2-}$ का अपचयन करते हैं)

$$\Rightarrow N Fe^{2+} \times 20 \frac{N}{400} \times V_1$$

अतः मिश्रण में Fe^{2+} आयनों की सांद्रता = $\frac{V_1}{400} \times 56\text{g/L}$ (आयरन का तुल्यांकी भार = 56)

(ii) द्वितीय अनुमापन में - मिश्रण में Fe^{3+} भी अपचयित होकर किया करेंगे । अतः

($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) विलयन में कुल आयरन की मात्रा का आकलन होगा -

$$N \text{ मिश्रण (कुल आयरन)} 20\text{mL} = V_2 \times \frac{N}{20} K_2Cr_2O_7$$

$$\Rightarrow N \text{ मिश्रण } (Fe^{2+} + Fe^{3+}) \times 20 = \frac{N}{20} \times V_2^2$$

$$N (Fe^{2+} + Fe^{3+}) = \frac{N}{400} \times V_2^2$$

अतः मिश्रण में उपस्थित कुल आयरन ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$) (की सांद्रता $\frac{V_2}{400} \times 56$ ग्राम/लीटर

मिश्रण में उपस्थित Fe^{3+} आयनों की मात्रा = $\left[\frac{V_2}{400} \times 56 - \frac{V_1}{400} \times 56 \right]$ ग्राम/लीटर

परिणाम : दिए गए मिश्रण विलयन में Fe^{2+} आयनों की सांद्रता = ग्राम/लीटर एवं Fe^{3+} आयनों की सांद्रता = ग्राम/लीटर है ।

टिप्पणी : डाइफेनिल ऐमीन सूचक के स्थान पर N-फेनिल ऐन्थ्रानिलिक अम्ल का भी प्रयोग किया जा सकता है

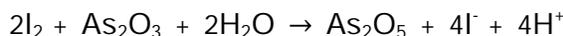
सूचक बनाने के लिए N-फेनिल ऐन्थ्रानिलिक अम्ल का 0.1g लेकर उसे 0.1N NaOH के 5mL में घोल लेते हैं और विलयन का आयतन आसुत जल से 100mL तक कर लेते हैं ।

अनुमापन की विधि :

फेरस आयनों का डाइक्रोमेट के अनुमापन के लिए 250mL के कोनिकल फ्लास्क में फेरस लवण विलयन के 25mL लो । उसमें 2N H_2SO_4 के 100mL अथवा 5N H_2SO_4 के 50mL मिला लो । अब इसमें 0.5mL सूचक डालने के बाद 0.05 N $K_2Cr_2O_7$ विलयन के साथ तब तक अनुमापन करो जब तक कि विलयन का रंग हरे से बैंगनी लाल न हो जाए । यही रंग परिवर्तन अनुमापन का अंत्य बिंदु दर्शाता है । डाइफेनिलऐमीन सूचक की तुलना में इस सूचक के प्रयोग करने पर स्पष्ट अंत्य बिंदु प्राप्त होता है । इसके अतिरिक्त इसके प्रयोग में फॉस्फोरिक अम्ल के प्रयोग करने की कोई आवश्यकता नहीं रहती ।

3.3 आयोडोमिति एवं आयोडीमिति (Iodometry and Iodimetry) :

जिन ऑक्सीकरण-अपचयन अनुमापनों में प्रत्यक्ष या अप्रत्यक्ष रूप से आयोडीन का उपयोग ऑक्सीकारक के रूप में होता है, उन्हें आयोडीन अनुमापन (Iodine Titrations) कहते हैं। आयोडीन एक दुर्बल ऑक्सीकारक पदार्थ है। यह विलयन में दो इलेक्ट्रॉन देकर अपचायकों जैसे थायो सल्फेट, सल्फाइड, आर्सेनाइट, स्टेनस, फेरस आदि को उदासीन या दुर्बल अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकृत कर देता है। जैसे -

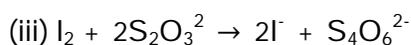
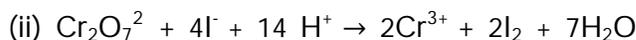


अतः आयोडीन की सहायता से इन आयनों को अनुमापित किया जा सकता है। आयोडीन अनुमापन दो प्रकार के होते हैं:

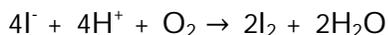
(अ) आयोडोमिति (Iodometry), एवं (ब) आयोडीमिति (Iodimetry)

(अ) आयोडोमिति : इस प्रकार के अनुमापनों में किसी रासायनिक अभिक्रिया में आयोडीन आयनों के ऑक्सीकरण के परिणामस्वरूप आयोडीन मुक्त होती है। इस मुक्त आयोडीन की मात्रा को सोडियम थायो सल्फेट (हाइपो) के मानक विलयन से अनुमापित कर ज्ञात का लेते हैं। अभिक्रिया के लिए आयोडाइड आयन प्रायः KI प्राप्त से प्राप्त करते हैं।

उदाहरणार्थ : सोडियम थायो सल्फेट का पोटैशियम आयोडाइड के आधिक्य की उपस्थिति में $CuSO_4$ के साथ अनुमापन। इन अनुमापनों में ऑक्सीकारक पदार्थ $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ आदि का निर्धारण इनके विलयनों तथा पोटैशियम आयोडाइड के आधिक्य की अभिक्रिया के परिणामस्वरूप मुक्त आयोडीन का अनुमापन $N_2S_2O_3$ से किया जाता है। अनुमापन सम्बंधी रासायनिक अभिक्रियाएं निम्न प्रकार दर्शायी जा सकती हैं :

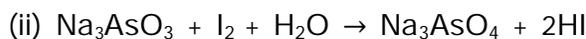
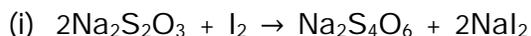


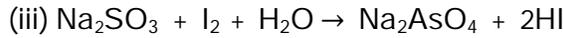
आयोडोमिति अनुमापनों को तीव्र अम्लीय माध्यम में नहीं करना चाहिए, क्योंकि वायु द्वारा ऑक्सीजन ग्रहण कर आयोडाइड ऑक्सीकृत हो जाता है :



(ब) आयोडीमिति (Iodimetry) : इस प्रकार के अनुमापनों में आयोडीन के मानक विलयन का उपयोग ऑक्सीकारक के रूप में होता है तथा आयोडीन के मानक विलयन का अनुमापन अपचायक पदार्थों के विलयन से होता है।

उदाहरणार्थ : आयोडीन का अनुमापन $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 , Na_3AsO_3 , $SnCl_2$ आदि के साथ होता है। इनमें प्रयुक्त ऑक्सीकरण अपचयन अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है :





3.3.1 आयोडीन अनुमापनों में प्रयुक्त सूचक :

(क) **स्टार्च** : लगभग सभी आयोडीन अनुमापनों में ताजा तैयार किया हुआ स्टार्च विलयन सूचक के रूप में प्रयोग किया जाता है । आयोडीन, किसी आयोडाइड की उपस्थिति में स्टार्च की सतह पर एक जटिल यौगिक के रूप में अधिशोषित (adsorb) हो जाती है, जिससे विलयन गहरे नीले रंग का हो जाता है । यह संकुल अघुलनशील होता है तथा उच्च ताप पर स्थाई नहीं होता है । अंत्य बिंदु पर यह अधिशोषित आयोडीन थायोसल्फेट आयनों (या किसी अन्य अपचायक) से क्रिया कर स्टार्च को मुक्त कर देती है जिससे विलयन का गहरा नीला रंग लुप्त हो जाता है ।

स्टार्च के प्रयोग में कई कठिनाइयाँ उत्पन्न होती हैं, जैसे-

- यह ठंडे जल में अविलेय है तथा इसका जलीय विलयन भी अस्थाई होता है । अतः इसका सदैव ताजा विलयन बना कर ही अनुमापन में उपयोग करना चाहिए ।
- चूंकि आयोडीन के साथ यह एक अधिशोषण जटिल यौगिक बनाती है, अतः इसके द्वारा ज्ञात परिणातम सामान्य से अधिक आयेंगे । इस कमी को दूर करने के लिए सूचक (स्टार्च) (अनुमापन) के लगभग अंत के समीप ही डाला जाता है । अर्थात् जब अनुमाप्य विलयन का रंग बहुत ही हलका पीला हो जाए, (अंत्य बिंदु के नजदीक आने पर ही), तो इसे उपयोग में लेना चाहिए ।

(ख) इसके अतिरिक्त **सोडियम स्टार्च ग्लाइकोलेट सूचक** का भी उपयोग किया जाता है । यह अनार्द्रताग्राही (non-hygroscopic) पाउडर होता है जो गरम जल में शीघ्र विलेय होकर दूधिया द्रव देता है । यह एक स्थाई विलयन है और कई माह तक बिना परिवर्तित हुए रह सकता है । इसका उपयोग अनुमापन में किसी भी समय किया जा सकता है क्योंकि यह जल के साथ अघुलनशील जटिल यौगिक नहीं बनाता इस सूचक के 1% विलयन का 1mL प्रति अनुमापन काम में लेते हैं । प्रारम्भ में आयोडीन के आधिक्य से इसका रंग हरा होता है । आयोडीन की सांद्रता कम होने के साथ इसका रंग नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है तथा अंत्य बिंदु पर यह गहरा नीला हो जाता है । अंत्य बिंदु पर तीव्र रंग परिवर्तन होने के कारण इसे अच्छे परिणामों के लिए प्रयोग में लिया जाता है ।

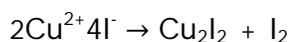
3.3.2 आयोडीन - अनुमापन की अभिक्रियाएँ एवं तुल्यांकी भार :

आयोडीन - अनुमापनों में प्रयुक्त पदार्थों के तुल्यांकी भारों का निर्धारण, उस पदार्थ के कितने भार भाग आयोडीन के 127 भार भाग से अभिकृत या प्रतिस्थापित होते हैं, पर आधारित है । कुछ उदाहरण दिए जा रहे हैं -

(अ) **कॉपर सल्फेट** : कॉपर सल्फेट के क्रिस्टल तथा पोटेशियम आयोडाइड आपस में क्रिया कर आयोडीन मुक्त करते हैं जिसे हाइपो के साथ अनुमापित किया जाता है । अभिक्रिया निम्नानुसार होती है:



आयनिक रूप में :



अतः ,



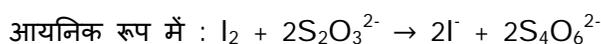
$$2 \times 249.69 \equiv 2 \times 126.91$$

अतः कॉपर सल्फेट का तुल्यांकी भार इसके अनुभार के बराबर ही होगा अर्थात् 249.69 (क्योंकि क्यूप्रस आयन क्यूप्रस आयन में परिवर्तन होते हैं अर्थात् $1e^-$ का परिवर्तन) ।

(ब) आयोडीमिति में आयोडीन एवं सोडियम थायोसल्फेट : इनकी अभिक्रिया द्वारा सोडियम आयोडाइड एवं सोडियम टेट्राथायोनेट की प्राप्ति होती है ।



सोडियम टेट्राथायोनेट



$$2 \times 158.12 \equiv 2 \times 126.91 \equiv 2 \times 1$$

$$\text{अथवा } 158.12 \equiv 126.91 \equiv 1$$

अतः निर्जलीय सोडियम थायोसल्फेट का तुल्यांकी भार 158.12 और आयोडीन का तुल्यांकी भार 126.91 होगा । विकल्प रूप से तुल्यांकी भार की गणना इलेक्ट्रॉन संख्या में परिवर्तन के द्वारा भी की जा सकती है । जैसा कि उपरोक्त क्रिया में दो थायोसल्फेट आयन, दो इलेक्ट्रॉन खोकर, एक टेट्राथायोनेट आयन बनाते हैं, इसलिए इस क्रिया में थायोसल्फेट का तुल्यांकी भार इसके अणुभार 158.21 के समान ही होगा ।

इसी प्रकार चूँकि आयोडीन के दो परमाणु अथवा एक अणु दो इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर दो आयोडाइड आयन बनाते हैं, अतः आयोडीन का तुल्यांकी भार इसके परमाणु भार के समान अर्थात् 126.91 होना चाहिए । प्रायोगिक रूप से सोडियम थायोसल्फेट निर्जलीय रूप में न लेकर क्रिस्टलीय रूप में ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) लिया जाता है, अतः इसका तुल्यांकी भार क्रिस्टलीय रूप के अणुभार के समान लिया जाएगा (अर्थात् 248.19)।

सोडियम थायोसल्फेट का विलयन :

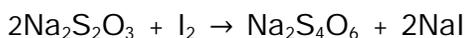
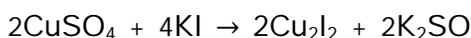
निर्जलीय $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ सुगमता से शुद्ध अवस्था में प्राप्त किया जा सकता है और प्राथमिक मानक की तरह प्रयुक्त किया जा सकता है जबकि क्रिस्टलीय अवस्था ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) में क्रिस्टल के द्वारा ग्रहण जल अणुओं का अनुपात सदैव अनिश्चित होता है । अतः इसका प्राथमिक मानक के रूप में प्रयोग नहीं किया जा सकता है । अतः इसका पहले मानकीकरण करना आवश्यक होता है ।

3.3.3 प्रयोग-3 : थायोसल्फेट की सहायता से कॉपर आयनों का आकलन करना ।

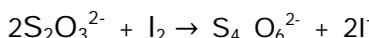
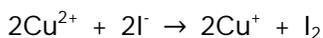
उपकरण : ब्यूरेट, पिपेट, कोनिकल फ्लास्क, आयतनी फ्लास्क (100mL, 250mL, 100mL), कीप, बीकर आदि ।

रसायन : $\frac{N}{30}$ CuSO₄ का मानक विलयन, $\frac{N}{30}$ Na₂S₂O₃ विलयन, 10% KI विलयन, स्टार्च विलयन (सूचक), CH₃COOH, Na₂CO₃ विलयन, (NH₄)CNS या KCNS का विलयन, आदि ।

सिद्धांत : CuSO₄ का विलयन जब KI विलयन से अभिक्रिया कर आयोडीन मुक्त करता है तब विलयन का रंग लाल भूरा हो जाता है । इस मुक्त आयोडीन को मानक थायोसल्फेट विलयन (हाइपो) से अनुमापित कर लेते हैं । अनुमापन में स्टार्च-विलयन के रूप में प्रयुक्त करते हैं । अंत्य बिंदु पर स्टार्च-आयोडीन संकुल का नीला रंग समाप्त रंगहीन हो जाता है और क्यूप्रस आयोडाइड का श्वेत अवक्षेप बन जाता है ।



आयनिक रूप में :



क्रिया-विधि :

(अ) सर्वप्रथम इस अनुमापन में प्रयुक्त होने वाले विलयनों को तैयार करते हैं :

- (i) **(N/30) CuSO₄·5H₂O का मानक विलयन** : कॉपर सल्फेट का मानक विलयन बनाने के लिए CuSO₄·5H₂O के 2.0807g भार तोलकर आसुत जल में विलेय करते हैं । (CuSO₄·5H₂O का तुल्यांकी भार 249.69) । इसे 250mL के आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तर कर लेते हैं । इसमें थोड़ी मात्रा में ठोस सोडियम कार्बोनेट या इसके तनु विलयन का 1-2mL मिलाओ ताकि कॉपर कार्बोनेट का हल्का नीला अवक्षेप प्राप्त हो जाए । अब इसमें तनु ऐसीटिक अम्ल तब तक मिलाएँ जब तक विलयन स्वच्छ (clear) नहीं बन जाए । (ऐसीटिक अम्ल मिलाने से कॉपर सल्फेट का जल से अपघटन भी नहीं होगा) । विलयन को अच्छी तरह हिलाकर आयतनी फ्लास्क के चिह्न तक आसुत जल भर कर विलयन तैयार कर लेते हैं ।
- (ii) **(N/30) Na₂S₂O₃·5H₂O विलयन (हाइपो)** : सोडियम थायोसल्फेट (Na₂S₂O₃·5H₂O) का माध्यमिक विलयन बनाने के लिए 2.07 ग्राम तोलकर आसुत जल में विलेय कर लेते हैं । इसे 250mL आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तर कर चिह्न तक आसुत जल भरकर विलयन तैयार कर लेते हैं । इस विलयन का आयोडोमिति विधि से मानकीकरण करना चाहिए । इसके लिये मानक कीपर सल्फेट, आयोडीन, पोटैशियम डाइक्रोमेट अथवा परमैंगनेट का विलयन काम में लिया जाता है ।
- (iii) **10% KI विलयन** : पोटैशियम आयोडाइड का 10% विलयन बनाने के लिए 10g ठोस KI को 100mL आसुत जल में घोल लिया जाता है ।

- (iv) **स्टार्च विलयन (सूचक)** : एक ग्राम स्टार्च की थोड़े में जल में लेई बना लेते हैं । इस लेई को 100mL उबलते हुए जल में तेजी से हिलाते हुए घोल लेते हैं । इस विलयन को थोड़ी देर और उबालने के पश्चात् ठंडा कर अनुमापन में उपयोग कर लेते हैं । यद्यपि स्टार्च विलयन हमेशा ताजा बनाकर अनुमापन में इस्तेमाल करना चाहिए, परन्तु यदि थोड़े समय के लिए रखना हो तो उसमें 0.2g मरक्यूरिक क्लोराइड या 0.5g सेलिसिलिक अम्ल परिरक्षक (preservative) के रूप में मिला देते हैं ।
- (v) **10% पोटैशियम थायोसायनेट विलयन** : 10g KCNS तोलकर 100 mL आसुत जल में घोलकर इसका 10% विलयन तैयार किया जाता है । प्रत्येक अनुमापन में इसका 5mL उपयोग किया जाता है ।

(ब) अनुमापन की विधि :

(i) हाइपो (माध्यमिक विलयन) का मानकीकरण:

- ब्यूरेट को खंगाल कर इसमें हाइपो विलयन भर लेते हैं ।
- कॉपर सल्फेट के मानक N/30 विलयन में से पिपेट द्वारा 20mL एक कोनिकल फ्लास्क में निकाल लेते हैं । इसमें 1g ठोस KI अथवा 10% विलयन का लगभग 10mL मिलाते हैं । (चूँकि आयोडीन वाष्पशील है, अतः खुले बीकर में अनुमापन नहीं किया जाता है) ।
- KI डालने के पश्चात् कोनिकल फ्लास्क को वॉच ग्लास से ढक कर 5-10 मिनट तक रखते हैं ।
- आयोडीन के कारण विलयन-भूरे रंग का हो जाता है । अब हाइपो से इसका अनुमापन करेंगे । इसके लिए ब्यूरेट से सावधानी पूर्वक बूंद-बूंद कर इसमें हाइपो मिलाते हैं ।
- विलयन का रंग हल्का पीला होने पर (अर्थात् अंत्य बिंदु के नजदीक) इसमें 10% KCNS विलयन का 5mL तथा 1mL स्टार्च (सूचक) मिलाते हैं । विलयन का रंग गंदला नीला हो जाएगा ।
- अब ब्यूरेट से पुनः हाइपो विलयन बूंद-बूंद कर कोनिकल फ्लास्क में मिलायेंगे । अंत्य बिंदु पर नीला रंग विलुप्त हो जाता है । इसे प्रेक्षण सारणी में सारणीबद्ध करें ।
- सुसंगत पाठ्यांक के लिए उपरोक्त अनुमापन दोहरायें ।

[नोट : कभी-कभी अंत्य बिंदु के उपरान्त नीला रंग पुनः आ जाता है, ऐसे में KI की मात्रा अधिक डालते हैं । इसके अतिरिक्त मिश्रण में KCNS या $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ विलयन मिलाने से भी सही अंत्य बिंदु प्राप्त होता है । अंत्य बिंदु के उपरान्त नीला रंग पुनः आने की वजह KI में कमी तथा विलयन में बने क्यूप्रस आयोडाइड द्वारा मुक्त आयोडीन का अवशोषण होना समझा जाता है ।]

- (ii) अज्ञात कॉपर सल्फेट विलयन का आकलन : दिये गए कॉपर सल्फेट के अज्ञात सांद्रता वाले विलयन से भी अनुमापन उपरोक्त प्रक्रिया से ही करते हैं । सुसंगत पाठ्यांक प्राप्त करने के लिए अनुमापन प्रक्रिया दोहराते हैं ।

गणना :

- (i) सर्वप्रथम मानक कॉपर सल्फेट विलयन के अनुमापन से माध्यमिक विलयन (हाइपो) की सांद्रता ज्ञात करते हैं (अर्थात् हाइपो का मानकीकरण करना) । सूत्र $N_1 V_1 = N_2 V_2$ द्वारा गणना करेंगे ।

मानक CuSO_4 की सांद्रता (N_1) \times इसका आयतन (V_1) = हाइपो की सांद्रता (N_2) \times इसका आयतन (V_2)

$$\frac{N}{30} \times 20\text{mL} = N_2 \times x\text{mL}$$

$$\text{हाइपो की सांद्रता } (N_2) = \frac{N}{30} \times \frac{20}{x}$$

(माना प्रथम अनुमापन में ब्यूरेट पाठ्यांक x mL है)

- (ii) इसी प्रकार अज्ञात विलयन की सांद्रता ज्ञात करेंगे, $N_2 V_2 = N_3 V_3$

हाइपो की सांद्रता (N_2) \times अनुमापन में प्रयुक्त इसका आयतन (V_2)

= अज्ञात CuSO_4 विलयन की सांद्रता (N_3) \times इसका आयतन (V_3)

$$\therefore N_3 \text{ (अज्ञात } \text{CuSO}_4 \text{ विलयन की सांद्रता)} = \frac{N_2 \times V_2}{V_3}$$

$$N_3 = \frac{N}{30} \times \frac{20}{x} \times \frac{N}{20} \text{ (माना } V_2 = y\text{mL) } [N_2 = \frac{N}{30} \times \frac{20}{x} \text{ रखने पर}]$$

$$= \frac{N}{30} \times \frac{y}{x} N$$

$$\text{सांद्रता ग्राम प्रति लीटर} = \frac{249.69}{30} \times \frac{y}{x}$$

परिणाम : दिए गए कीपर सल्फेट की सांद्रताg/L है ।

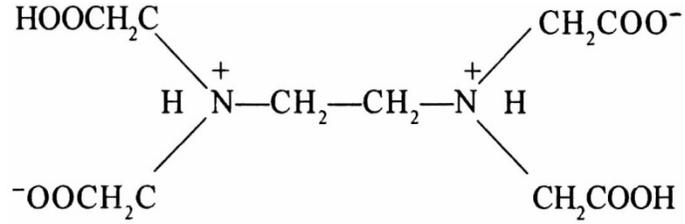
सावधानियाँ :

- अनुमापन में KI मिलाने के पश्चात् कोनिकल फ्लास्क को थोड़ी देर वॉच से ढक कर रख देना चाहिए ताकि आयोडीन मुक्त हो सके ।
- अनुमापन में खनिज लवण नहीं होने चाहिए क्योंकि उत्पाद के रूप में बना क्यूप्रस आयोडाइड विघटित होकर पुनः आयोडीन मुक्त कर देता है ।
- सोडियम थायोसल्फेट में जल के अणुओं का अनुपात अनिश्चित होने के कारण इसका मानकीकरण आवश्यक है ।
- हाइपो को गहरे रंग की बोतल में रखना चाहिए ।
- सदैव ताजा बना स्टार्च (सूचक) विलयन ही काम में लेना चाहिए ।
- सुसंगत पाठ्यांक प्राप्त करने के लिए हर अनुमापन में KI एवं सूचक (स्टार्च) की एक निश्चित मात्रा डालनी चाहिए ।

3.4 संकुलमितीय अनुमापन (Complexometric Titrations)

ऐसे ऐमीनो पॉलीकार्बोक्सिलिक अम्ल जो धातु आयनों के साथ करके सीधे स्थायी संकुल (Complex) बनाते हैं, संकुलन अभिकर्मक (complexing reagent) कहलाते हैं ।

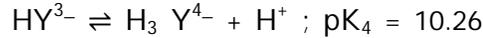
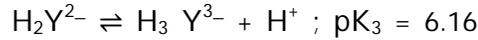
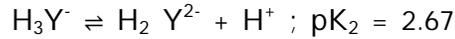
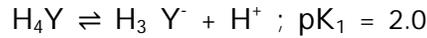
एथिलीनडाइएमीनटेट्रा ऐसीटिक अम्ल (EDTA); 1,2-डाइएमीनोसाइक्लोहेक्सेन, नाइट्रिलोऐसीटिक अम्ल (NTA), आदि । EDTA की संरचना निम्न प्रकार है:



3.4.1 ऐथिलीनडाइएमीनटेट्राऐसीटिक अम्ल (EDTA) :

अन्य यौगिकों की तुलना में EDTA एक आदर्श संकुलन अभिकर्मक माना है, क्योंकि यह सुगमता से प्राप्य, जलीय विलयन में लगभग स्थायी एवं धातु आयनों से प्रबल संकुल क्रिया करता है । अतः संकुलमितीय अनुमापनों में इस का बहुतायत प्रयोग होता है ।

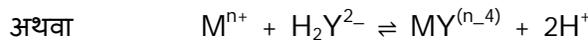
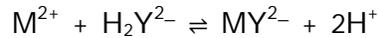
यह एक चतुः क्षारीय दुर्बल अम्ल है । इसका अणु सूत्र $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$ तथा अणुभार 290.10 है । इसमें चार H^+ आयन होने के कारण इसे H_4Y प्रदर्शित कर सकते हैं । इसकी निम्नलिखित चार आयनिक साम्यावस्थाएँ हो सकती हैं :



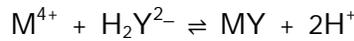
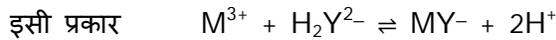
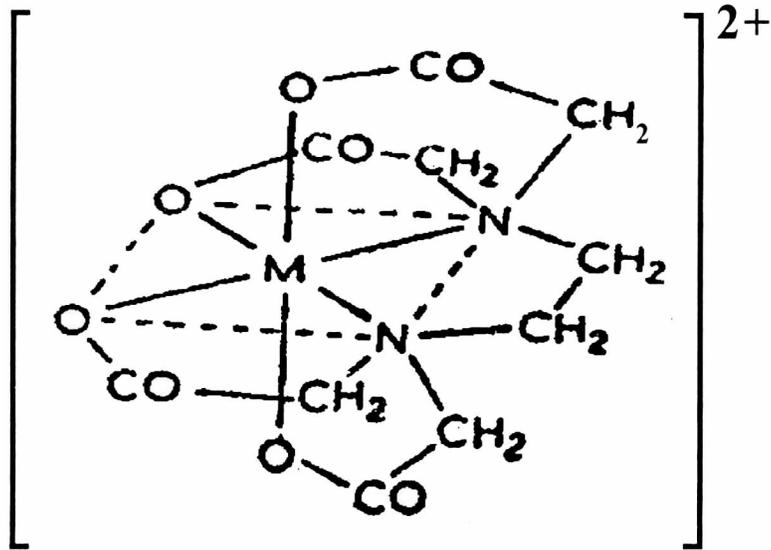
उक्त pK मानों से स्पष्ट होता है कि प्रथम दो H^+ आयन शेष दो H^+ आयनों की अपेक्षा आसानी व शीघ्रता से मुक्त हो जाते हैं ।

EDTA अणु में उपस्थित चार कार्बोक्सिलिक अम्ल समूहों के ऑक्सीजन परमाणुओं एवं दोनों N- परमाणुओं पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण यह छः उपसहसंयोजी बन्ध बनाकर स्थायी धातु कीलेट (chelate) का निर्माण कर लेता है ।

H_4Y मुक्त अम्ल तथा Na_4Y अत्यधिक क्षारीय होने के कारण मानक विलयन के लिए उपयुक्त नहीं हैं । अतः इसका द्वि सोडियम लवण डाइहाइड्रेट ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) जिसका अणुसूत्र $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ तथा अणुभार 327.24 है, एक उच्च श्रेणी का शुद्ध एवं प्राथमिक मानक विलयन के रूप में आयतनी विश्लेषण के लिए महत्त्वपूर्ण अभिकर्मक है । यह जलीय विलयन में आयनित होकर H_2Y^{2-} आयन देता है जो द्विसंयोजी धातु आयन के साथ 1:1 अनुपात में संकुल बना लेता है ।



EDTA द्विसंयोजी धातु आयनों (M^{2+}) से (अम्लीय व क्षारीय विलयनों में (pH= 6-12) अभिक्रिया कर निम्न रूप से कीलेट बना लेते हैं

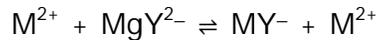


क्रमशः pH= 1.2 तथा 1 से कम pH पर स्थायी संकुल बनाते हैं ।

EDTA अनुमापन के प्रकार : धातु आयनों की प्रकृति के आधार पर EDTA से अनुमापन तीन प्रकार से किया जाता है -

(अ) **प्रत्यक्ष अनुमापन (Direct Titration) :** Ca^{2+} आदि आयनों को ऐरीयोक्रोम ब्लैक-टी (Eriochrome Black Tea) की उपस्थिति में EDTA से सीधे अनुमापित किया जाता है ।

(ब) **प्रतिस्थापन अनुमापन (Substitution Titration) :** यदि धातु आयन सूचक से अभिक्रिया न करे या Mg^{2+} की तुलना में EDTA से प्रबल संकुल बनाता हो तो उनका अनुमापन इस विधि से करते हैं । इस विधि में M^{2+} विलयन में EDTA-Mg संकुल मिलाते हैं जो धातु आयनों से निम्न प्रकार क्रिया करता है-



इस प्रकार मुक्त हुए Mg^{2+} आयनों को EDTA के मानक विलयन के साथ सूचक की उपस्थिति में अनुमापित कर ज्ञात कर लेते हैं ।

(स) **पश्च अनुमापन (Back Titration) :** कई बार धातु आयनों के अनुमापन के लिए उचित सूचक नहीं मिलता है या वे अनुमापन के लिए आवश्यक pH परास में EDTA से अवक्षेपित हो जाते हैं । ऐसे धातु आयनों के विलयन में EDTA के मानक विलयन को आधिक्य में (ज्ञात मात्रा को) मिलाते हैं । अनुमापन के लिए आवश्यक pH को विलयन में बफर विलयन मिलाकर प्राप्त कर लेते हैं । इस मिश्रण में उपस्थित EDTA के आधिक्य को किसी भी धातु आयन विलयन जैसे $ZnSO_4$, $MgSO_4$ या $MgCl_2$ के साथ उचित सूचक की उपस्थिति में अनुमापित करके ज्ञात कर लेते हैं । इस प्रकार धातु आयनों द्वारा प्रयुक्त EDTA की मात्रा की गणना की जा सकती है ।

3.4.2 धातु आयन सूचक (Metal Ion Indicators) : संकुलमितीय अनुमापनों में प्रयुक्त होने वाले सूचक साधारण तथा सुग्राही होते हैं। ये रंजक धातु आयनों से निर्बल संकुल बनाते हैं जिनके रंग सूचक के विलयन से भिन्न होते हैं। संकुलमितीय अनुमापनों में प्रयुक्त होने वाले इन सूचकों को धातु आयन सूचक (Metal Ion Indicators/ Metallochrome Indicators) कहते हैं। इनमें मुख्य हैं - ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी (सोलोक्रोम ब्लैक टी), जाइलीन ऑरेंज, म्यूरैक्साइड, बेरीयामीन ब्लू आदि।

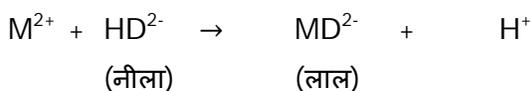
(i) **ऐरियोक्रोम ब्लैक टी (Eriochrome Black-T) :** यह धातु सुग्राही सूचक है तथा धातु आयन सूचक एवं अम्ल-क्षार सूचक के रूप में कार्य करता है। दो फीनॉलिक समूहों के कारण यह एक द्वि-क्षारकीय अम्ल है तथा विभिन्न pH मानों पर इसका रंग परिवर्तन निम्न प्रकार है -

pH 5.2 से कम - लाल रंग (प्रबल अम्लीय माध्यमों में)

pH 7 से 10.5 के मध्य - नीला रंग

pH 11.5 से ऊपर - पीला नारंगी रंग (प्रबल क्षारीय माध्यमों में)

प्रबल अम्लीय माध्यम में यह सूचक बहुलीकृत होकर लाल-भूरे रंग का बहुलक बनाता है, अतः ऐसे विलयनों में जिनका pH 6.5 से कम हो इसका उपयोग नहीं करते। pH मान 5.5 से कम पर इस सूचक का रंग (H_2D^- के कारण) होता है; pH परास 7-11 के बीच नीला (HD^{2-} के कारण) तथा pH मान 11.5 से अधिक पर पीला नारंगी (D^{3-} के कारण) होता है। pH परास 7 से 11 के बीच धातु लवणों के विलयनों के साथ इसका रंग नीले से लाल में परिवर्तित हो जाता है :



कुछ धातु आयनों जैसे Mg, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Cu, As, Fe, Ti, Co, Ni, एवं Pt आदि के साथ यह रंग परिवर्तन देखा जा सकता है। अतः pH 6-12 के मध्य धातु आयन विलयन का EDTA विलयन से अनुमापन करने पर विलयन का रंग लाल से नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है।

ऐरियोक्रोम ब्लैक टी सूचक का विलयन बनाने के लिए रंजक का 0.2 g तोलकर 15mL ट्राइएथनॉलऐमीन तथा 5mL परिशुद्ध ऐथेनॉल (absolute ethanol) के मिश्रण में घोलते हैं। यह विलयन कई महीनों तक स्थाई रहता है।

(ii) **म्यूरैक्साइड सूचक (Murexide Indicator) :** यह परप्यूरिक अम्ल का अमानियम लवण होता है। इसका उपयोग कैल्सियम आयन के (pH 11 पर) निर्धारण में होता है। म्यूरैक्साइड विलयन pH 9 पर लाल-बैंगनी (H_4D^{2-}); pH परास 9-11 में बैंगनी (H_3D^{2-}) तथा pH 11 से ऊपर नीला-बैंगनी या नीला (H_2D^{3-}) रंग प्रदर्शित करता है।

म्यूरैक्साइड सूचक का विलयन तैयार करने के लिए रंजक का 0.5 g तोलकर तथा जल में घोलकर अच्छी तरह हिलाये। अविलेय भाग को तल में बैठ जाने के पश्चात् इसका

संतृप्त विलयन अनुमापन में उपयोग में लें । लेकिन इसका विलयन अस्थाई होता है, अतः इसे अनुमापन के समय ही बनाना चाहिए । अथवा इसे बनाने के लिए इसमें शुद्ध NaCl 1 : 500 की मात्रा में मिलाकर मिश्रण बनाए जिसका 0.2-0.4 g प्रति अनुमापन में उपयोग में लें ।

3.4.3 प्रयोग-4 : जल की कठोरता का EDTA द्वारा आकलन करना :

उपकरण : प्रयोग- 3 समान ।

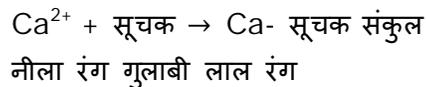
रसायन : $\frac{M}{100}$ EDTA का मानक विलयन, बफर विलयन (pH=10), 2N NaOH, $\frac{M}{100}$ Mg (II) विलयन, Mg (II)-EDTA संकुल विलयन, ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी सूचक, म्यूरैक्साइड सूचक, CaCO₃ का मानक विलयन, मेथिल रेड सूचक आदि ।

सिद्धान्त : **जल की कठोरता :** जल की साबुन के साथ अभिक्रिया करने की क्षमता, जल की कठोरता का निर्धारण करती है । कठोर जल के साथ झाग (lather) बनने में कठिनाई होती है । पीने योग्य जल में कठोरता की मात्रा (degree of hardness) को CaCO₃ की सांद्रता के तुल्य रूप में निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया जाता है :

मृदु जल	0-60 mg/L
मध्यम जल	60-120 mg/L
कठोर जल	120-180 mg/L
अधिक कठोर जल	>180 mg/L

उपरोक्त मापदण्ड विश्व स्वास्थ्य संगठन (WHO) द्वारा निर्धारित किए गए हैं । आम तौर पर जल की कठोरता की व्याख्या कार्बोनेट के रूप में (अस्थायी कठोरता) अथवा कार्बोनेट-रहित के रूप में (स्थायी कठोरता) की जा सकती है ।

स्थायी कठोरता कैल्सियम व मैगनीशियम के क्लोराइड व सल्फेट लवणों की उपस्थिति के कारण होती है, जबकि अस्थाई कठोरता इन धातुओं के बाइकार्बोनेट लवणों के कारण होती है । अस्थाई कठोरता को उबालकर दूर किया जा सकता है क्योंकि उबालने पर जल में उपस्थित बाइकार्बोनेट विच्छेदित होकर कार्बन डाइऑक्साइड गैस उत्सर्जित कर देते हैं तथा धातु कार्बोनेट अवक्षेपित हो जाते हैं, जिन्हें छानकर पृथक कर लिया जाता है । इन दोनों कठोरताओं को मिलाकर संपूर्ण कठोरता कहते हैं । यद्यपि कठोर जल में Ca व छह दोनों के लवण उपस्थित होते हैं, परंतु इनकी मात्रा को CaCO₃ की तुल्य मात्रा के रूप में व्यक्त करते हैं । जल की कठोरता को मिली ग्राम प्रति लीटर या अंश दस लक्ष (Parts per million, ppm) में प्रदर्शित करते हैं । एक ppm कठोरता का अर्थ है कि 10 लाख ग्राम या 10⁶ mLp जल में कैल्सियम कार्बोनेट का 1 ग्राम घुला है । जल की कठोरता को संकुलमितीय अनुमापन विधि से EDTA की सहायता से ज्ञात करते हैं । इसके अनुमापन में ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी सूचक का प्रयोग किया जाता है ।



Ca- सूचक संकुल + EDTA → Ca-EDTA संकुल + सूचक
गुलाबी लाल रंग नीला रंग

EDTA के साथ अनुमापन का सिद्धान्त : क्षारीय माध्यम में EDTA कैल्सियम और मैगनीशियम से अभिक्रिया करके विलेय कीलेटीय संकर बनाता है । क्षारीय माध्यम में ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी Ca^{2+} और Mg^{2+} आयनों के साथ गुलाबी लाल रंग देता है । जब EDTA अनुमापक मिलाया जाता है तब Ca^{2+} और Mg^{2+} आयन संकरित होकर गुलाबी लाल से नीले रंग में तीक्ष्ण परिवर्तन दर्शाते हैं जो अनुमापन का अंत्य बिंदु होता है । इस अनुमापन के लिए विलयन का $pH=10 \pm 0.1$ बनाए रखना आवश्यक है । इससे अधिक pH होने पर ($pH \approx 12$ पर) Mg^{2+} आयन अवक्षेपित हो जाते हैं तथा विलयन में केवल Ca^{2+} आयन बचे रहते हैं । इस pH पर, म्यूरेक्साइड सूचक आयनों के साथ गुलाबी रंग देता है । जब EDTA मिलाया जाता है, तब Ca^{2+} आयन संकरित होकर गुलाबी से बैंगनी रंग में परिवर्तित होकर अभिक्रिया का अंत्य बिंदु दर्शाते हैं ।

क्रिया-विधि : सर्वप्रथम अनुमापन में प्रयुक्त निम्नलिखित आवश्यक विलयनों एवं अभिकर्मकों को बनाते हैं:

- (i) $\frac{M}{100}$ **EDTA मानक विलयन :** EDTA के सोडियम लवण के द्विजलयोजित लवण ($Na_2C_{10}H_{14}N_2Na_2H_2O$) के यथार्थ 3.7224g को आसुत जल में विलेय कर एक लीटर आयतनी फ्लास्क में चिहन तक आसुत जल से तनु कर विलयन तैयार कर लेते हैं ।
- (ii) **बफर विलयन (pH10) :** 70g शुद्ध NH_4Cl एवं 570mL सांद्र अमोनिया विलयन को एक लीटर आसुत जल में घोलते हैं । यह विलयन अमोनिया-अमोनियम क्लोराइड बफर कहलाता है ।
- (iii) **2N NaOH विलयन :** 80NaOH को आसुत जल में घोलकर कुल एक लीटर विलयन (आयतनी फ्लास्क में) बना लेते हैं ।
- (iv) $\frac{M}{100}$ **Mg(II) मानक विलयन :** $Mg(II)$ का $\frac{M}{100}$ मानक विलयन बनाने के लिए $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ अथवा $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ के यथार्थ भार को तोलकर आसुत जल में घोलकर एक लीटर के आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तर कर आसुत जल से चिहन तक भरकर विलयन तैयार कर लेते हैं ।

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ का अणुभार = 246.50

$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ का अणुभार = 214.43

- (v) **Mg(II)-EDTA संकुल विलयन :** संकुल विलयन के लिए 0.2M-EDTA एवं 0.2MMgSO₄ के विलयनों को समान आयतन में मिला लेते हैं । इस मिश्रण को NaOH से उदासीन कर विलयन का pH 8-9 के मध्य स्थिर कर देते हैं ।
- (vi) **ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी एवं म्यूरेक्साइड सूचकों के विलयनों को बनाने की विधि** इसी इकाई में बताई जा चुकी है ।

(vii) **CaCO₃ का मानक विलयन** : 1g CaCO₃ (AR) तोलकर कोनिकल फ्लास्क में डालते हैं इसमें HCl मिलाते हैं ताकि CaCO₃ पूर्णतया घुल जाए। इसमें 200mL आसुत जल मिलाकर लगभग 30 मिनट तक उबालते हैं ताकि CO₂ निकल जाए। विलयन ठण्डा कर इसमें मेथिल रेड सूचक की 2-3 बूंदे डालने के पश्चात् इसी में बूंद-बूंद कर NH₃OH विलयन मिलाएं, जिससे विलयन हल्का नारंगी रंग का हो जाए। एक लीटर आयतनी फ्लास्क में स्थानान्तर कर आसुत जल से चिह्न तक भरकर विलयन तैयार कर लें। [1 mL विलयन \equiv 1 mg CaCO₃]

(viii) **मेथिल रेड सूचक** : रंजक के 0.5g को 150mL परिशोधित स्पिरिट में घोल लें तथा विलयन को आसुत जल में तनु कर 250mL आयतन बना लें।

उपरोक्त सभी विलयनों को तैयार कर निम्न प्रकार अनुमापन करते हैं -

अनुमापन (I) : साफ ब्यूरेट में EDTA का मानक विलयन भर लेते हैं। एक साफ और शुष्क कोनिकल फ्लास्क में 25 mL CaCO₃ का विलयन पिपेट द्वारा लेते हैं। इसमें 25mL आसुत जल मिलाते हैं। इसमें 2mL बफर विलयन 1 mL Mg - EDTA संकुल विलयन, 3-4 बूंदे ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी सूचक मिलाकर ब्यूरेट के EDTA विलयन से इसका अनुमापन करते हैं। अंत्य बिंदु पर विलयन का रंग लाल से नीला हो जाता है। इसे नोट कर लें तथा सुसंगत पाठ्यांक के लिए प्रयोग को दोहरायें। माना यह पाठ्यांक x mL है।

अनुमापन (II) : साफ कोनिकल फ्लास्क में 25mL नमूने का जल लेते हैं। इसमें 25mL आसुत जल, 2mL बफर विलयन, 1mL Mg-EDTA संकुल विलयन, 2-3 बूंदे ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी सूचक मिलाकर ब्यूरेट के EDTA विलयन से अनुमापन करते हैं। अंत्य बिंदु पर विलयन का रंग उपरोक्त की भाँति लाल से नीला हो जाता है। इस पाठ्यांक को प्रेक्षण-सारणी में नोट कर लें तथा सुसंगत पाठ्यांक के लिए प्रयोग को दोहरायें। माना अनुपात से प्राप्त आयतन (EDTA का) y mL है।

अनुमापन (III): एक साफ बीकर में 100mL नमूने के जल को लेकर सूखने तक उबालते हैं। शेष रहें अवक्षेप को थोड़े से आसुत जल में घोलकर मिश्रण का आयतन 100mL कर लेते हैं। इसे छानकर विलेय पदार्थों को पृथक कर देते हैं। छनित जल में से अनुमापन के लिए 25 mL एक कोनिकल फ्लास्क में लेकर उपरोक्त विधि से अनुमापित कर लेते हैं। माना इस अनुमापन का मान z mL है।

प्रेक्षण :

(i) मानक विलयन का आयतन = 25mL

(ii) मानक कैल्सियम विलयन की कठोरता = 1000ppm

(iii) मानक कैल्सियम विलयन के अनुमापन में प्रयुक्त EDTA का आयतन (अनुमापन I) = x mL

(iv) जल के नमूने का लिया गया आयतन = 25mL

(v) जल के नमूने के अनुमापन में प्रयुक्त EDTA का आयतन (अनुमापन II) = y mL

(vi) जल के नमूने को उबालकर किये गये अनुमापन में प्रयुक्त EDTA का आयतन (अनुमापन III) = z mL

गणना

:x mL EDTA विलयन \equiv 25 mg CaCO₃

1 mL EDTA विलयन = $\frac{25}{x}$ mg CaCO₃

y mL EDTA विलयन = $\frac{25}{x} \times y$ mg CaCO₃

अतः 25mL जल के नमूने की कठोरता = $\frac{25}{x} \times y$ mg CaCO₃

1mL जल के नमूने की कठोरता = $\frac{25}{x} \times y \times \frac{1}{25}$ mg CaCO₃

अतः 1000 mL जल के नमूने की कठोरता = $\frac{25}{x} \times y \times \frac{1000}{25}$ mg CaCO₃

$$= \frac{y}{x} \times 1000 \text{ mg CaCO}_3$$

$$\equiv \frac{y}{x} \times 1000 \text{ ppm CaCO}_3$$

अतः जल की कठोरता (सम्पूर्ण) = $\frac{y}{x} \times 1000$ ppm

इसी प्रकार तृतीय अनुमापन से जल की स्थाई कठोरता = $\frac{z}{x} \times 1000$ ppm

जल की अस्थायी कठोरता = $(\frac{y}{x} - \frac{z}{x}) \times 1000$ ppm

$$= (y-z) \times \frac{1000}{x} \text{ ppm}$$

परिणाम :

दिए गए जल के नमूने में,

कुल कठोरता ppm

स्थायी कठोरता ppm

अस्थायी कठोरता ppm

सावधानियाँ : (1) अनुमापन के अंतिम बिंदु के आस-पास विलयन में EDTA मिलाने पर रंग परिवर्तन धीरे-धीरे होता है । अतः मिलाने से पूर्व विलयन को 35-45°C तक गर्म कर लेते हैं तथा हिलाते हुए EDTA विलयन मिलाए तो रंग परिवर्तन सुस्पष्ट (sharp) होगा ।

(2) यदि नमूने के जल में Mg लवण बहुत कम हो अथवा नहीं हो (केवल Ca के लवण ही उपस्थित हों) तो ऐरियोक्रोम ब्लैक-टी सूचक द्वारा अंत्य बिन्दु स्पष्ट प्राप्त नहीं होता है, क्योंकि यह सूचक दोनों लवणों (अर्थात् Mg एवं Ca लवणों) की उपस्थिति में ही सही रंग परिवर्तन दर्शाता है । अतः प्रत्येक अनुमापन से पूर्व विलयन में Mg - EDTA संकुल विलयन मिला लेते हैं ताकि अंत्य बिन्दु सुस्पष्ट प्राप्त हो सके ।

अनुमापन (IV) : कैल्सियम का आकलन (Estimation of Ca²⁺)

एक कोनिकल फ्लास्क में पिपेट द्वारा जल के नमूने का 25 mL डालें । इसमें 1mL 2N NaOH विलयन मिलाएँ ताकि pH बढ़कर 12 हो जाए । इसी में थोड़ा सा (0.2g)

म्यूरेक्साइड सूचक मिलाये तथा तुरंत मानक EDTA विलयन से अनुमापन करें। अंत्य बिन्दु पर विलयन का रंग गुलाबी-लाल से बैंगनी में परिवर्तित हो जाएगा। इसे प्रेक्षण सारणी में नोट कर लें। सुसंगत पाठ्यांक के लिए अनुमापन दोहराएँ। माना यह V mL है।

गणना :

- (i) Ca^{2+} व Mg^{2+} आयनों (कुल आयनों) के अनुमापन में प्रयुक्त EDTA का आयतन = y mL (अनुमापन (II) से प्राप्त पाठ्यांक)
- (ii) केवल Ca^{2+} आयनों के अनुमापन में प्रयुक्त EDTA का आयतन = V mL (अनुमापन (IV) से प्राप्त पाठ्यांक),
1mL 0.01 MEDTA \equiv 0.4008 mg Ca
अतः Ca का आकलन (V 0.4008)mg
- (iii) केवल Mg^{2+} आयनों के आकलन हेतु :
1mL 0.01 EDTA \equiv 0.2432mg Mg
अतः Mg का आकलन = (y-V) 0.2432mg Mg

परिणाम : जल के नमूने में केवल Ca^{2+} का आकलन =mg

जल के नमूने में केवल Mg^{2+} का आकलन =mg प्रति 25mL

3.5 सारांश (Summary)

- रेडॉक्स अनुमापन ऑक्सीकारक तथा अपचायक पदार्थों के मध्य अभिक्रिया द्वारा सम्पन्न होते हैं।
- पोटैशियम परमैंगनेट एक ऑक्सीकारक पदार्थ है जिसकी सहायता से कब अपचायक पदार्थों जैसे कैल्सियम ऑक्सलेट का मात्रात्मक विश्लेषण किया जा सकता है।
- इसी प्रकार पोटैशियम डाइक्रोमेट (ऑक्सीकारक) द्वारा विलयनों में फेरस अथवा फेरिक आयनों की सांद्रता ज्ञात की जा सकती है।
- उक्त अनुमापनों में पोटैशियम परमैंगनेट स्वयं सूचक का कार्य करता है परन्तु पोटैशियम डाइक्रोमेट के अनुमापनों में डाइफेनिलऐमीन सूचक का कार्य करता है।
- आयोडोमिति तथा आयोडीमिति में ऑक्सीकारक आयोडीन की सहायता से कॉपर के विलयनों में कॉपर की सांद्रता ज्ञात करते हैं। यहाँ स्टार्च विलयन सूचक का कार्य करता है। इन अनुमापनों से थाओसल्फेट का विलयन माध्यमिक विलयन के रूप में कार्य करता है।
- संकुलमितीय अनुमापनों में EDTA महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। इसमें Ca^{2+} , Mg^{2+} आदि आयनों की सांद्रता ज्ञात कर जल की कठोरता का मापन किया जा सकता है।

3.6 शब्दावली (Glossary)

- रेडॉक्स' (Redox) : जिसमें ऑक्सीकरण और अपचयन अभिक्रियाएं होती हैं।

- संकुलमितीय(Complexometric) : जिसमें अभिक्रिया द्वारा संकुल का निर्माण होता है ।
 - आविलता (turbidity) : विलयन में अल्प मात्रा में ठोस कणों के होने या बनने से
 - : पूर्णतया पादर्शक विलयन धुंधला हो जाता है । इसे आविलता कहते हैं ।
 - सुसंगत (concurrent) : एक जैसे ।
 - अनार्द्रताग्राही (non-hygroscopic) : पदार्थ जो वायु से जल वाष्प अधिशोषित नहीं करता ।
-

3.7 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. A.I.Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis-Including Elementary Instrumental Analysis." Orient Longman Publication
2. C.L. Wilson and D.W.Wilson, "Comprehensive Analytical Chemistry" Vol IA, Classical Analysis, Amsterdam and London; Elsevier.

इकाई 4

भारात्मक विश्लेषण Gravimetric Analysis

इकाई की रूप रेखा

- 4.0 उद्देश्य
- 4.1 प्रस्तावना
- 4.2 भारात्मक विश्लेषण के काम में आने वाले उपकरण
- 4.3 भारात्मक विश्लेषण की प्रक्रियाएँ
- 4.4 प्रयोग-1 : बेरियम का बेरियम सल्फेट के रूप में आकलन
- 4.5 प्रयोग-2 : कीपर का क्यूप्रस थायोसायनेट के रूप में आकलन
- 4.6 प्रयोग-3 : निकल का निकल डाइमेथिलग्लाइऑक्सिनेट के रूप में आंकलन
- 4.7 सारांश
- 4.8 शब्दावली
- 4.9 संदर्भ ग्रंथ

4.0 उद्देश्य (Objectives):

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप-

- रासायनिक विश्लेषण में प्रयुक्त भारात्मक विश्लेषण के सिद्धान्तों एवं इसको तकनीकी सम्बंधी जानकारियाँ हासिल करेंगे ।
- भारात्मक विश्लेषण के दौरान आवश्यक सावधानियों को समझेंगे ।
- Pb,Cu और Ni के भारात्मक विश्लेषण की क्षमता विकसित कर सकेंगे ।

4.1 प्रस्तावना (Introduction) :

आप जानते हैं कि रासायनिक विश्लेषण दो प्रकार के होते हैं - गुणात्मक एवं मात्रात्मक।

इसी प्रकार मात्रात्मक विश्लेषण भी दो प्रकार से संभव है -

- (i) आयतनी विश्लेषण (Volumetric Analysis) व
- (ii) भारात्मक विश्लेषण (Gravimetric Analysis) ।

आयतनी विश्लेषण की विस्तृत जानकारी आप पूर्व अध्याय में प्राप्त कर चुके हैं । यहाँ इस अध्याय में भारात्मक विश्लेषण के बारे में अध्ययन करेंगे ।

भारात्मक विश्लेषण (Gravimetric Analysis) :

भारात्मक आकलन में वस्तु के विलयन में विशेष अभिकर्मक मिलाकर उस वस्तु में उपस्थित किसी विशेष तत्व या मूलक को अविलेय यौगिक में परिवर्तित करके अवक्षेपण कर

लिया जाता है। इस अवक्षेप का भार ज्ञात करके, इसके भार तथा इसके ज्ञात संघटन में से इच्छित अवयव का आकलन किया जाता है।

भारात्मक विश्लेषण की सफलता निम्न बातों पर निर्भर करती है

- (i) अवक्षेपण पूर्ण हो जाना चाहिए।
- (ii) अवक्षेप पूर्णतः शुद्ध होना चाहिए।
- (iii) अवक्षेप माध्यम में पूर्णतः अविलेय होना चाहिए।
- (iv) अवक्षेप के कणों का आकार फिल्टर-पत्र या सिन्ट्रित क्रासिबल के छिद्रों से बड़ा होना आवश्यक है।
- (v) अवक्षेप का निश्चित संघटन अथवा संरचना होना या गर्म करने पर निश्चित संघटन के यौगिक में परिवर्तित किया जा सके।

भारात्मक विश्लेषण के लाभ : आयतनी विश्लेषण की अपेक्षा भारात्मक विश्लेषण के कुछ महत्वपूर्ण लाभ निम्न प्रकार हैं -

- (i) इस विधि में अवयव को अवक्षेपण द्वारा पृथक करके अवयव में उपस्थित द्रवों को परखा जाता है।
- (ii) यदि आवश्यकता हो तो त्रुटि का निराकरण सुगमता से किया जा सकता है।
- (iii) विश्लेषण के अवयव आँखों से सरलता से देखे जा सकते हैं।

उपर्युक्त समस्त लाभ के साथ-साथ मात्रात्मक विश्लेषण की एकमात्र कमी को हम इंगित इस प्रकार कर सकते हैं कि इस विधि में आयतनी विधि की अपेक्षा समय बहुत अधिक लगता है।

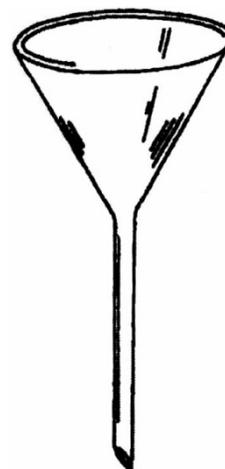
4.2 भारात्मक विश्लेषण में काम में आने वाले उपकरण (Apparatus used in Gravimetric Analysis)

1. **बीकर :** पाइरेक्स अथवा कॉर्निंग काँच के बने 400 mL तथा धारिता के बीकर काम में लिए जाते हैं। इनका उपयोग करते समय निम्नलिखित बातों का ध्यान रखना चाहिए :
 - (क) गरम करने के लिए रखने से पूर्व बीकर की बाहरी सतह पर लगी बूंदों को पोंछकर हटा देना चाहिए।
 - (ख) बीकर को ऐम्बेस्टॉस लगी तार की जाली पर रखकर गरम चाहिए।
 - (ग) बीकर में विलयन उबालते समय विलोडक छड़ को बीकर के अंदर नहीं छोड़नी चाहिए। क्योंकि विलोडक छड़ द्रव के क्वथन से उछल कर बीकर के पेंदे को तोड़ सकती हैं।
 - (घ) बीकर में रखे द्रव को गरम करने पर द्रव को उबालकर बाहर आने से रोकने के लिए और धूल के कण गिरने से रोकने के लिए वाँच ग्लास से ढकना चाहिए।
2. **वाच-ग्लास :** ये प्रायः बीकर को ढकने के काम में आता है। वाच-ग्लास बीकर पर सदैव इस प्रकार रखते हैं कि इसका उभार (उत्तल पृष्ठ) नीचे की ओर हो। ढकने के

लिए ऐसा वाच-ग्लास लेना चाहिए जो बीकर को पूरी तरह ढक सके एवं उसका किनारा बीकर की चोंच से बाहर निकला रहें ।

3. **काँच की छड़** : बीकर में लिए गए द्रव को हिलाने के लिए तथा द्रव एवं अवक्षेप को स्थानान्तरित करने में काँच की छड़ का उपयोग किया जाता है । यह छड़ 12-20 cm तथा 3-4 mm व्यास की होनी चाहिए । इसके सिरे गोल बनाये हुए होने चाहिए ।

4. **पॉलिसमैन (Policeman)** : यह काँच की एक छड़ होती है जिसके एक सिरे पर रबर की नली का छल्ला लगा हुआ होता है । इसका उपयोग बीकर के भीतरी दीवारों पर चिपके हुए अवक्षेप के कणों को अलग करने में किया जाता है । [नोट : रबर वाले सिरे को विलयन के लिए उपयोग नहीं करना चाहिए क्योंकि यह क्रिया कर सकता है]।



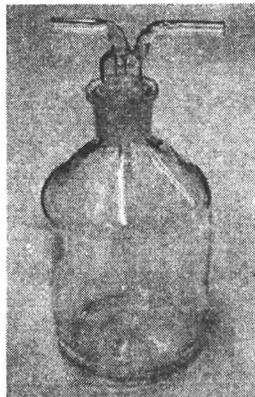
चित्र 4.1 फनल या कीप

5. **फनल (Funnel)** : काँच की फनल या कीप भारात्मक आकलनों में अवक्षेप को छानने का महत्त्वपूर्ण कार्य करने वाला उपकरण है । इसमें व्हाटमैन फिल्टर पत्र अच्छी तरह से सटाकर अवक्षेप को छान लिया जाता है (चित्र 4.1) ।

6. **भारात्मक फिल्टर पत्र** : अवक्षेप को छानने के लिए विशेष फिल्टर पत्र का उपयोग किया जाता है, जिन्हें भारात्मक फिल्टर पत्र कहते हैं । साधारणतया: इनको व्हाटमैन फिल्टर पत्र (Whatmann - Filter Paper) के नाम से जाना जाता है । इन भारात्मक फिल्टर पत्रों में अति-सूक्ष्म छिद्र होते हैं तथा इनकी राख का भार अत्यंत कम होता है अथवा नगण्य माना जाता है । इन फिल्टर पत्रों के छिद्रों के आकार के आधार पर इन्हें विशेष नम्बर (संख्या) जैसे कि 40, 41, 42 आदि दिये गये हैं । इनमें से व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या 40 के छिद्र मध्यम आकार के होते हैं, जबकि संख्या 41 के छिद्र मोटे आकार के एवं संख्या 42 के छिद्र सूक्ष्म आकार के होते हैं ।

7. **धावन बोतल (Washing Bottle)** : धावन बोतल काँच का चपटे पेंदे का फ्लास्क होती है । इसका आयतन 250-500mL तक होता है । इसके मुँह पर दो छेद युक्त रबर का कार्क लगा रहता है । यह वायुरोधी होती है । इसके बाद काँच की एक बारीक नली (4.2 (I) चित्रानुसार) लेकर उसके एक सिरे को लगभग 5 cm लम्बा 90° के कोण पर मोड़ दिया जाता है । नली का सीधा भाग कार्क के छेद में इतना अंदर तक डालते हैं, कि उसका निचला सिरा फ्लास्क के पेंदे तक पहुँच सके । नली के ऊपरी सिरे में रबर की नली की सहायता से करीब 2.5cm लम्बा काँच का बना जेट जोड़ दिया जाता है । अब काँच की दूसरी करीब 15cm लम्बी नली लेकर उसे बीच में से 90° या 120° कोण पर मोड़ देते हैं । इस नली का एक सिरा कार्क के दूसरे छेद में डाल देते हैं, ताकि नली का लगभग 5cm भाग फ्लास्क के अंदर रहे । फ्लास्क में जल

अथवा विलयन लेकर मुड़ी नली द्वारा मुँह से हवा फूँकने पर झुकी हुई नली से जेट द्वारा द्रव की तेज धारा निकलती है जिससे अवक्षेप को अच्छी तरह से धोया जा सकता है। आजकल काँच की बोतल के स्थान पर पॉलिथीन की बनी हुई धावन बोतल भी काम में ली जाती है। इसमें एक ही नली होती है [चित्र 4.2 (ii)] तथा इसी में जेट लगा होता है। इसको जल अथवा द्रव से लगभग आधा भरकर हाथ से दबाने पर जेट से द्रव की तेज धारा निकलती है



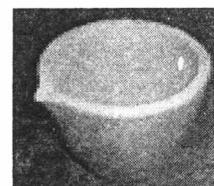
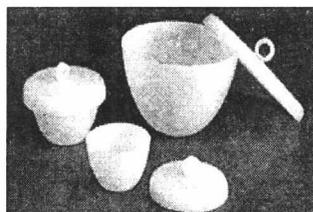
चित्र 4.2 (i)



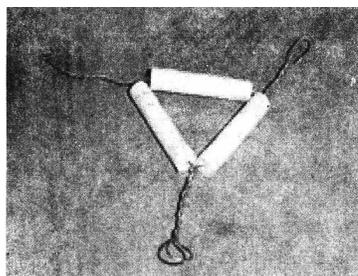
चित्र 4.2 (ii)

8. **क्रुसिबल (Crucible)** : क्रुसिबल दो प्रकार की होती हैं

(क) **सिलिका क्रुसिबल** : यह संलीन (fused) सिलिका का बना हुआ लगभग 25mL धारिता का पात्र होता है (चित्र 4.3)। इस क्रुसिबल पर ढीला सा ढक्कन होता है। यह उच्च ताप सह सकती है। प्रयोग में लाने से पूर्व इसे अच्छी तरह से धोकर शुष्क कर इतना गरम करते हैं कि पैदा रक्त तप्त हो जाए। यदि क्रुसिबल गंदी हो तो साफ करने के लिए तनु नाइट्रिक अम्ल को बीकर में लेकर सिलिका क्रुसिबल को उसमें रखकर गर्म करते हैं।



चित्र 4.3 : सिलिका क्रुसिबल - ढक्कन सहित तथा बिना ढक्कन

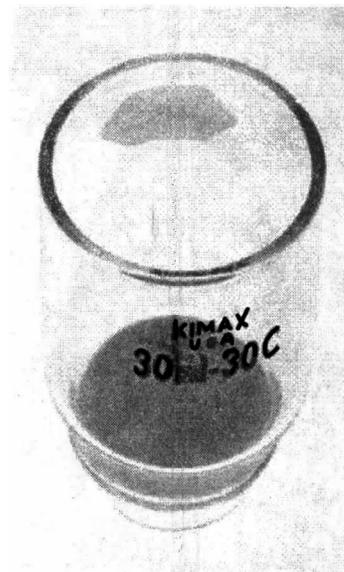


चित्र 4.4 : मृदनालिका त्रिकोण

इसके पश्चात् अम्ल में से निकालकर, ठण्डी कर, आसुत जल से धोकर तथा शुष्क कर रक्त तप्त होने तक गरम करते हैं। तत्पश्चात् इसे ठण्डा कर एवं तोलकर इसका भार ज्ञात कर लेते हैं। इस प्रक्रिया को तब तक दोहराते हैं जब तक क्रुसिबल का भार स्थिर न

हो जाए । सिलिका क्रुसिबल को गरम करने के लिए सदैव तिपायी पर रखे हुए उपयुक्त आकार के मृद्नलिका त्रिकोण (clay pipe triangle) पर रखा जाता है । (चित्र 4.4)

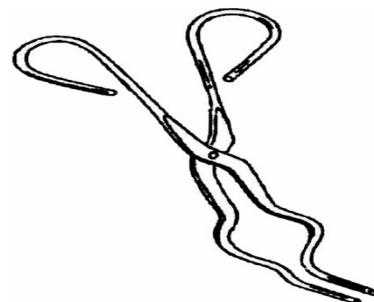
(ख) सिंटरित क्रुसिबल (Sintered Crucible) : यह पायरैक्स काँच की बनी होती है इसके पेंदे में एक सिंटरित काँच की सरंध स्थायी रूप से लगी होती है (चित्र 4.5) । इस प्रकार यह कीप व क्रुसीबल दोनों का कार्य करती है । इस सरंध प्लेट के छिद्रों के आकार पर ही क्रुसिबल का नामांकन किया जाता है, जैसे, G-1, G-2, G-3, G-4, G-5, आदि । मध्यम आकार के कणों युक्त अवक्षेप के लिए G-3 तथा सूक्ष्म आकार के कणों युक्त अवक्षेप के लिए G-4 क्रुसिबल का उपयोग करते हैं ।



चित्र 4.5 : सिंटरित क्रुसिबल

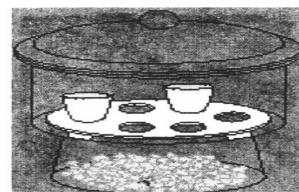
- क्रुसिबल के प्रयोग करने हेतु आवश्यक बातें:**
- (i) क्रुसिबल को धोकर, स्वच्छ कर गर्म कर लेना चाहिए । स्थिर भार प्राप्त कर तौल लेना चाहिए ।
 - (ii) सिंटरित क्रुसिबल को 200° से अधिक ताप पर गर्म नहीं करना चाहिए । इसे सीधे बर्नर पर कभी गर्म नहीं करना चाहिए । इसे ओवन में रख कर गर्म करना चाहिए ।
 - (iii) स्वच्छ क्रुसिबल को तौलने के पश्चात् कभी भी हाथ से स्पर्श नहीं करना चाहिए । इसे उठाने के लिए टाँस (Tongs) का उपयोग करना चाहिए ।
 - (iv) तुली हुई क्रुसिबल को एक स्थान से दूसरे स्थान पर ले जाने के लिए खुले वायुमण्डल में से नहीं ले जाना चाहिए । इसके लिए हमेशा जलशोषित्र (Dessicator) का उपयोग करना चाहिए ।

9. **टाँस (Tongs) :** इस उपकरण से आप सभी परिचित हैं । इसका उपयोग जैसा कि पहले बताया गया है, क्रुसिबल को पकड़ने या उठाने में किया जाता है । यह निकल, स्टील या जंगरोधी मिश्र धातु कि बनी होती है । (चित्र 4.6)



चित्र 4.6 : टाँस

10. **जलशोषित्र (Dessicator) :** जलशोषित्र मोटे काँच का एक पात्र होता है इसमें दो भाग होते हैं ये भाग पोर्सिलीन की छिद्र युक्त प्लेट अथवा जाली द्वारा विभाजित होते हैं इसके निचले भाग में निर्जल कैल्सियम क्लोराइड या कैल्सियम सल्फेट या फास्फोरस पेंटाक्लोराइड या सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल

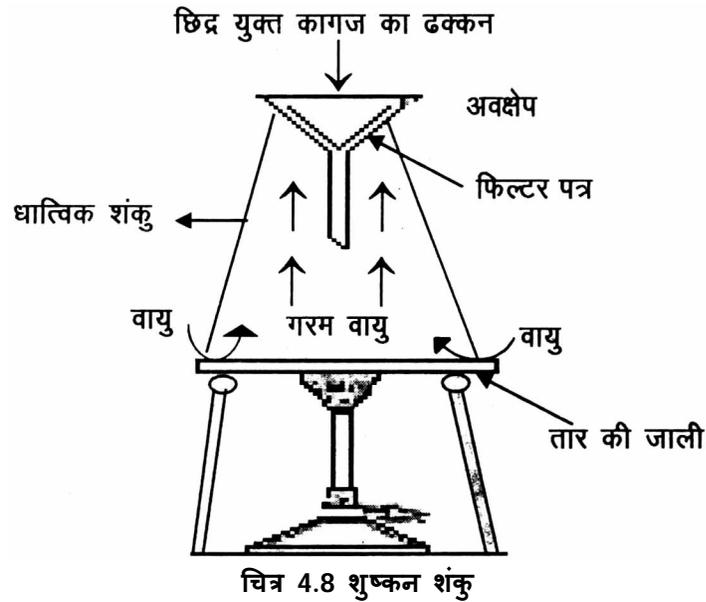


चित्र 4.7 : जल शोषित्र

(जलशोषक) भरा होता है जलशोषक पर एक ढक्कन भी होता है जिसकी रिम (Rim) पर ग्रीस लगा होता है जो इस पात्र को वायुरोधी बना देता है ।

जलशोषित्र के ढक्कन को खिसकाकर सरलता से खोला जा सकता है । जलशोषित्र खोलने के बाद ढक्कन को इस प्रकार पर मेज पर रखना चाहिए कि उसका ग्रीज लगा भाग ऊपर की ओर रहें । क्रुसिबल को जलशोषित्र में पोर्सिलीन की प्लेट अथवा जाली पर रखा जाता है । जलशोषित्र को केवल क्रुसिबल रखने अथवा निकालने के समय ही खोलना चाहिए । जलशोषित्र को चित्र 4.7 में दर्शाया गया है ।

11. **क्ले पाइप त्रिकोण अथवा मृदलिका त्रिकोण (Clay Pipe Triangle) :** ये लोहे के मुलायम मोटे तार के बने होते हैं जिन पर क्ले की बनी नलियाँ चढ़ी होती हैं । नलियों के बाहर निकले तारों को मोड़कर तिपाई के रूप में इनका उपयोग गरम क्रुसिबल को ठण्डा करने में किया जाता है (चित्र 4.4) ।
12. **शुष्कन शंकु (Drying Cone) :** यह टिन का बना एक शंकवाकार पात्र होता है । ट्राइपोड स्टैंड पर जाली रखकर, उसके ऊपर टिन शंकु को रखा जाता है । इसके ऊपरी भाग में फिल्टर पत्र व अवक्षेप सहित फनल को फँसाकर बर्नर से गरम किया जाता है जिससे अवक्षेप सूख जाता है । (चित्र 4.8) ।



4.3 भारात्मक विश्लेषण की प्रक्रियाएं

(Operation of Gravimetric Analysis)

भारात्मक विश्लेषण में किसी तत्व या उसके किसी निश्चित यौगिक को शुद्ध रूप से प्राप्त करने के लिए प्रयुक्त प्रमुख प्रायोगिक प्रक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं :

4.3.1 विलयन बनाना (Preparation of solution) :

विलयन बनाने के लिए आयतनी फ्लास्क काम में लेते हैं। इसको पहले क्रोमिक अम्ल (ठोस $K_2Cr_2O_7$ + सांद्र H_2SO_4 का मिश्रण) से साफ कर आसुत जल से अच्छी तरह धोकर साफ कर लेते हैं। विलयन आसुत जल से बनाते हैं। इसमें पदार्थ की इतनी मात्रा विलेय करनी चाहिए कि 25 mL विलयन से प्राप्त अवक्षेप का ज्वलन तथा भस्मीकरण के पश्चात् भार लगभग 0.25 से 0.30 ग्राम के बीच में हो। (भारात्मक कार्य के लिए विलयन बनाने का तरीका प्रत्येक भारात्मक अभ्यास के अंतर्गत दिया गया है)।

4.3.2 अवक्षेपण (Precipitation) :

भारात्मक विश्लेषण में तत्व अथवा उसके यौगिक की एक निश्चित मात्रा का विलयन बनाया जाता है तथा इस विलयन में उचित अवक्षेप (Precipitation) की उचित मात्रा डालकर तब को उसके यौगिक के रूप में अवक्षेपित कर लेते हैं। अवक्षेप की पूर्णतया के लिए विलयन में अवक्षेप की आवश्यक मात्रा को मिलाकर गरम करते हैं तथा अवक्षेप को अच्छी तरह से विडोलित कर स्थिर अवस्था में रखा रहने देते हैं जिससे अवक्षेप नीचे बैठ जाता है। अब स्वच्छ अधिप्लवी द्रव (supernatant liquid) में काँच की छड़ से अवक्षेप की एक-दो बूंद सावधानीपूर्वक धीरे से मिलाते हैं ताकि अवक्षेप नहीं हिले। यदि विलयन और अधिप्लवी द्रव की क्रिया से अवक्षेप बनता है तो और अधिक अवक्षेप तब तक मिलाते हैं, जब तक कि अधिप्लवी द्रव और अवक्षेप की क्रिया से अवक्षेप बनना बंद नहीं हो जाए।

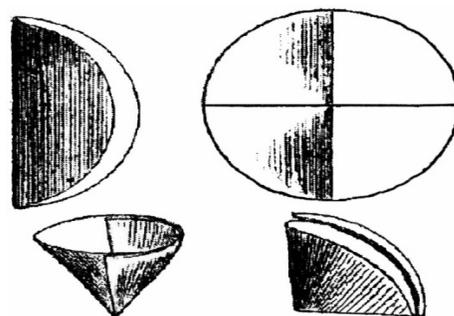
4.3.3 अवक्षेप का पाचन (Digestion of the Precipitate) :

अवक्षेपण की शुद्धता हेतु अवक्षेप का पाचन भारात्मक विश्लेषण का एक महत्त्वपूर्ण पद है। अवक्षेप के पाचन के लिए अवक्षेप को विलयन (जिससे अवक्षेपण किया गया है) के साथ कुछ समय तक रख देते हैं अथवा मातृ द्रव के साथ कुछ समय तक गरम करते हैं। इस प्रक्रिया से छोटे क्रिस्टल बड़े क्रिस्टलों में बदल जाते हैं। बड़े क्रिस्टल युक्त अवक्षेप को छान कर पृथक् करना सरल होता है।

4.3.4 अवक्षेप का छानना एवं धोना (Filtration of the Precipitate) :

फिल्टर करने का उद्देश्य अवक्षेप को मातृ द्रव (mother-liquor) से पृथक् करना है। इस प्रक्रिया में अवक्षेप को फिल्टर पत्र अथवा सेंट्रित क्लिसिबल में एकत्रित किया जाता है। जबकि मातृ द्रव इसमें से होकर निकल जाता है। अवक्षेप के धावन का उद्देश्य उसको मातृ द्रव की अंतिम मात्रा से पृथक् करना व विजातीय आयनों (foreign ions) को निष्कासित करना है।

- (i) **फिल्टर पत्र विधि** : अवक्षेप को छानने के लिए विशेष प्रकार के भारात्मक फिल्टर पत्रों का उपयोग करना चाहिए, जिन्हें व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या 40,41,42, आदि नामों से जानते हैं

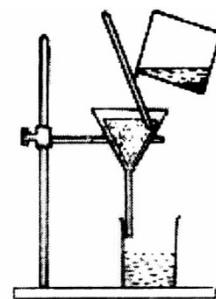


चित्र 4.9 : फिल्टर पत्र कोन बनाना।

। इनका चयन अवक्षेप के क्रिस्टलों के आकार पर निर्भर करता है ।

व्हाटमैन फिल्टर पत्र उपयोग में लेते समय पहले इसे आधा मोड़ लेते हैं । फिर इसे लगभग चतुर्थांश से थोड़ा अधिक मोड़ देकर दोनों अर्धभागों के संपाती नहीं रखते । तत्पश्चात् यह खोलने पर शंक्वाकार आकृति में आ जाता है (चित्र 4.9) जिसे काँच की फनल में सटाकर आसुत जल से इस प्रकार सटा देते हैं कि कोई वायु का बुलबुला न रहने पाए । फिल्टर पत्र अच्छी तरह से सट जाए इसके लिए इसका कोना थोड़ा सा फाड़ देते हैं ।

अब फनल (कीप) स्टैंड पर फिल्टर पत्र लगे कीप को रखकर फिल्टरित को एकत्रित करने के लिए उसके नीचे एक स्वच्छ बीकर रख देते हैं । कीप के निचले सिरे को बीकर की दीवार से छुआकर रखते हैं (चित्र 4.10) ।



फिल्टर करने में निम्न तीन मुख्य प्रक्रम होते हैं:

(अ) निथारना (Decantation)

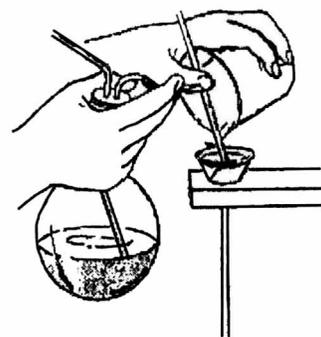
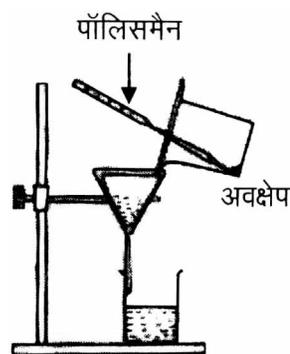
(ब) निथारने द्वारा धोना (Washing by decantation) चित्र 4.10 : अवक्षेप को छानना ।

(स) अवक्षेप का स्थानान्तर (Transfer of precipitate)

(अ) **निथारना** : जब अवक्षेप पूर्ण हो जाए तो इसको नीचे बैठने दिया जाता है । अब अवक्षेप युक्त बीकर की चोंच को काँच की छड़ के सहारे टिकाकर अधिप्लवी द्रव (मातृ द्रव) को बीकर में अवक्षेप को बिना हिलाये फिल्टर पत्र में लगी कीप पर डाला जाता है (4.10 चित्रानुसार) । इससे विलयन जल्दी फिल्टर हो जाता है तथा इसमें सारा अधिप्लवी द्रव निथार कर पृथक कर लिया जाता है ।

(ब) **निथारने द्वारा धावन** : समस्त निथारा हुआ द्रव स्थानान्तरित होने के पश्चात् अवक्षेप को निथारने की क्रिया द्वारा धोया जाता है ।

(स) **अवक्षेप का स्थानान्तरण** : विजातीय आयनों के निष्कासन के बाद बीकर में शेष बचे अवक्षेप में थोड़ा धावन द्रव मिलाकर मिश्रण को विलोडित करते हैं । विलोडित छड़ को बीकर के ऊपर रखकर बीकर को टेढ़ा करके मिश्रण को फिल्टर पत्र पर स्थानान्तरित करते हैं (चित्र 4.11) । धावन बोतल के जेट से बीकर की दीवारों पर धीरे-धीरे धावन द्रव की फुहार छोड़ते हैं जिससे बीकर से अवक्षेप के सब कण बहकर फिल्टर पत्र पर आ जाते हैं (चित्र 4.12) ।



चित्र 4.11 : अवक्षेप का स्थानान्तरण

चित्र 4.12 : अवक्षेप का आखिरी अंश लेना

धावन द्रव ऐसा होना चाहिए जो अवक्षेप को विलेय न करें, अवक्षेप के साथ कोई अभिक्रिया न करे तथा अवक्षेप के साथ वाष्पशील या अविलेय पदार्थ न बनाये। यह कमरे के ताप पर वाष्पशील हो तथा इसमें एक विद्युत अपघट्य जिसका एक आयन अवक्षेप के सम आयन हो, मिला हो, जिससे विलेयता के कारण हानि न हो सके फिल्टर करने में अधिक देरी नहीं करनी चाहिए। साथ ही अवक्षेप के शुष्क होने से पूर्व ही धावन पूर्ण कर लेना चाहिए।

(ii) **सिन्टरित क्रुसिबल विधि** : व्हाटमैन फिल्टर पत्र के स्थान पर छानने के लिए सिन्टरित क्रुसिबल (काँच की) का भी उपयोग किया जाता है। यह विधि पूर्व में समझाई जा चुकी है। यह विधि सिलिका क्रुसिबल विधि अथवा फिल्टर पत्र विधि से निम्न कारणों से अधिक उपयोगी है

(क) इसमें अवक्षेप का फिल्टरन व धावन शीघ्रता से हो जाता है।

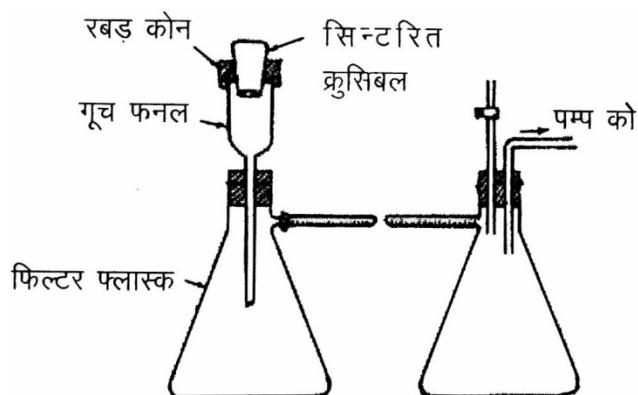
(ख) इस विधि में अवक्षेप का शुष्कन $100-120^{\circ}\text{C}$ पर आसानी से कर हैं।

(ग) इस विधि में जलन तथा भस्मीकरण प्रक्रियायें करने की जरूरत है।

(घ) फिल्टर पत्र विधि की अपेक्षा इस विधि द्वारा प्राप्त परिणाम अधिक सही होते हैं।

क्रिया-विधि :

उचित संरधता की सिन्टरित क्रुसिबल (प्रयोग के अनुसार) लेकर स्वच्छ करके तथा आसुत जल से धोकर निश्चित भार होने तक ओवन में रखकर गर्म करते हैं। फिर इसको जलशोषित में रखकर ठण्डा कर सही तोल नोट कर लेते हैं। अब सिन्टरित क्रुसिबल को एक विशेष प्रकार की काँच की कीप जिसे गूच कीप (Gooch Funnel) कहते हैं, में रबर के वलय द्वारा कसकर लगा देते हैं। इस क्रुसिबल युक्त गूच कीप को एक बड़े फिल्टर फ्लास्क में एक छिद्र युक्त रबर के कॉर्क (चित्र 4.13 चित्रानुसार) लगाते हैं। फिल्टर फ्लास्क को एक दूसरे फिल्टर फ्लास्क से, जो मोटे रबर की नली द्वारा जुड़ा हुआ है, के माध्यम से जल फिल्टर पम्प अथवा चूषण पम्प (suction pump) से जोड़ देते हैं। इसके बाद फिल्टर पत्र विधि में दिये अनुसार अवक्षेप को छान लेते हैं।



चित्र 4.13 : सिन्ट्रित क्रुसिबल में अवक्षेप छानना

4.3.5 अवक्षेप का शुष्कन (Drying of the Precipitate) :

अवक्षेप को धोने के पश्चात् सुखा लेना आवश्यक है। इसके लिए फनल में फिल्टर पत्र में एकत्रित अवक्षेप को फनल सहित एक टिन शंकु पर रखकर बर्नर की नीली व धीमी ज्वाला से सुखा लेने हैं, जैसा कि चित्र 4.8 में दर्शाया गया है। जब फिल्टर पत्र कीप से अलग होने लगे तब अवक्षेप शुष्क हो जाता है। तेज ज्वाला में गर्म करने पर फिल्टर पत्र काला पड़ जाता है, साथ ही अंगारित (charred) होकर तड़कने लगता है, जिससे अवक्षेप के चार उधर गिरने की संभावना बनी रहती है।

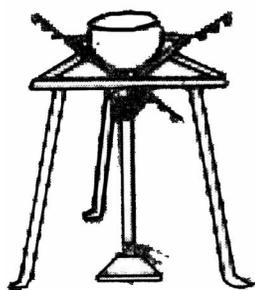
यदि सिन्ट्रित क्रुसिबल का उपयोग किया गया हो तो अवक्षेप को सुखाने के लिए क्रुसिबल को ओवन में रखकर 100-120° पर गरम करते हैं।

4.3.6 ज्वलन अथवा भस्मीकरण (Ignition or Incineration) :

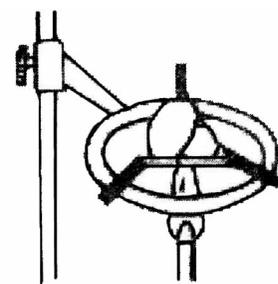
अवक्षेप को निश्चित भार तक ज्वलित करने से पूर्व फिल्टर पत्र को भस्मीकृत करना आवश्यक है। कुछ आकलनों में फिल्टर पत्र को भस्मीकृत करना आवश्यक है। कुछ आकलनों में फिल्टर पत्र का अवक्षेप के साथ ही ज्वलन किया जाता है जबकि कुछ में अवक्षेप की अधिकांश मात्रा को चिकने (glazed) कागज या वाच- ग्लास पर निकाल लिया जाता है और तब फिल्टर पत्र जलाया जाता है।

- (i) **अवक्षेप सहित फिल्टर पत्र का भस्मीकरण** : इस विधि का प्रयोग तब किया जाता है जबकि अवक्षेप की थोड़ी सी मात्रा भी फिल्टर पत्र के कार्बन द्वारा अपचयित नहीं होती है। यदि कार्बन द्वारा अपचयित हो भी जाती है तो अपचयित पदार्थ स्वतः ही मौलिक पदार्थ में परिवर्तित हो जाता है।

इसमें शुष्क फिल्टर पत्र को अवक्षेप सहित बड़ी सावधानी से कीप में से निकालकर तथा मोड़कर एक पुड़िया बना लेते हैं। पुड़िया बनाते समय ध्यान रहे कि फिल्टर पत्र फटने न पाये। अब पुड़िया को एक स्वच्छ व पहले से तुली हुई सिलिका क्रुसिबल में रखते हैं। क्रुसिबल को तिपाई पर रखी मृदूनलिका त्रिकोण के ऊपर रखकर कम लौ की सहायता से धीरे-धीरे सावधानी पूर्वक गरम करते हैं। (चित्र 4.14)



चित्र 4.14 : फिल्टर पत्र का भस्मीकरण

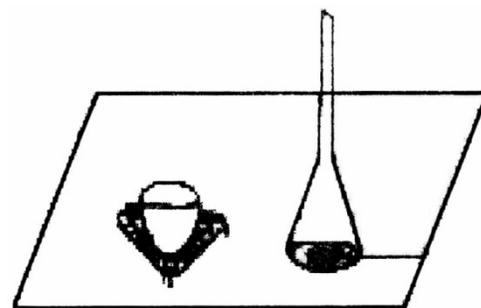


चित्र 4.15 : टेढ़ी क्रुसिबल में भस्मीकरण

जब फिल्टर पत्र झुलस जाता है जैसा कि उसके काले रंग से तथा धूम के न उठने से प्रतीत होता है, तो बर्नर की लौ को थोड़ा बढ़ा देते हैं। क्रुसिबल टेढ़ी करके मृदालिका में चित्र 4.15 के अनुसार रखकर गर्म करते हैं। (ध्यान रहे बर्नर की लौ इतनी अधिक न हो कि जिससे क्रुसिबल के मुँह तक पहुँच सके)। जब समस्त कार्बन जल जाता है, तब क्रुसिबल को पहले हवा में फिर जलशोषित्र में कमरे के ताप पर ठंडा कर तौला जाता है। इस प्रक्रम को तब तक दोहराते हैं जब तक क्रुसिबल का भार स्थिर न हो जाए।

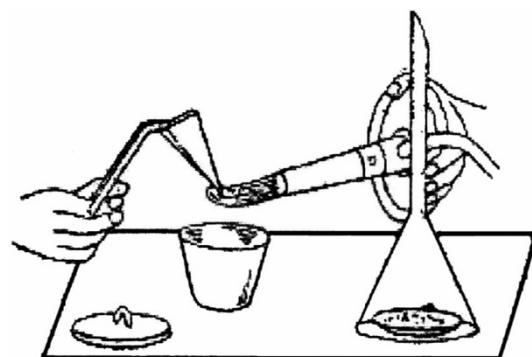
(ii) अवक्षेप को पृथक करके फिल्टर-पत्र का भस्मीकरण :

AgCl, BaSO₄, CuO आदि के अवक्षेप फिल्टर पत्र के कार्बन द्वारा अपचयित हो जाते हैं अथवा सुगमता से गलनीय और वाष्पशील हों, तो ऐसी अवस्था में कीप से अवक्षेप सहित फिल्टर पत्र को बाहर निकालकर तथा इसको चारों ओर से हल्का सा दबाकर अवक्षेप को इस पर से छुड़ाकर चिकने कागज या वॉच ग्लास पर निकाल लीजिए। सूक्ष्म कणों को फिल्टर पत्र से धीरे-धीरे झाड़ू लेते हैं। अवक्षेप को तुरंत स्वच्छ कीप से चित्रानुसार (चित्र 4.16) ढक दीजिए।



चित्र 4.16 : अवक्षेप को पृथक् रखना

अब फिल्टर पत्र को छोटे आकार में मोड़कर टॉग्स के स्वच्छ सिरे से पकड़कर उसे जलायें तथा उसकी राख को सावधानीपूर्वक एक क्रुसिबल में एकत्रित करें (चित्र : 4.17)। यदि आवश्यकता हो तो राख को उपर्युक्त अभिकर्मक या अभिकर्मकों की एक दो बूंद डालकर अभिकृत करें तथा राख सहित क्रुसिबल को पुनः गर्म करें। अब चिकने कागज पर रखे अवक्षेप की सम्पूर्ण मात्रा को सावधानीपूर्वक क्रुसिबल में स्थानान्तरित करें। अब अवक्षेप को ज्वलित करने के लिए पहले क्रुसिबल को धीरे-धीरे फिर तीव्रता से गर्म करते हैं।



चित्र 4.17 : फिल्टर पत्र को जलाना

4.3.7 तोलना (Weighing) :

अवक्षेप युक्त क्रुसिबल को लगभग आधे घण्टे तक तिपाई पर मद्दलिका पर टांगस से टेढ़ी-मेढ़ी घुमाकर गर्म करते हैं (चित्र 4.15) । क्रुसिबल के तप्तलाल हो जाने के पश्चात्, उसे ठंडा हैं, फिर उसे तौलते हैं । इस प्रक्रम को तब तक दोहराते हैं जब तक कि क्रुसिबल का भार स्थिर न हो जाय । (दो क्रमागत भारों का अन्तर 0.2 mg अर्थात् 0.0002 g से अधिक न हो) । अब क्रुसिबल के इस भार में से क्रुसिबल के भार को घटाने पर अवक्षेप का भार प्राप्त हो जाता है ।

सिन्टरित क्रुसिबल को विद्युत भट्टी में या तापन-कक्ष में गरम किया जाता है, खुली ज्वाला में कभी गरम नहीं करते हैं । इसे भी गरम करने के बाद ठण्डा करते हैं तथा इस प्रक्रम को तब दोहराते हैं जब तक कि स्थिर भार प्राप्त न हो जाए ।

4.3.8 भारात्मक :

रिक्त क्रुसिबल तथा का भार = W_1 ग्राम

क्रुसिबल अवक्षेप का भार = W_2 ग्राम

अवक्षेप का भार = $(W_2 - W_1)$ ग्राम

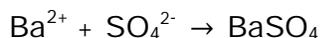
परिणाम : अवक्षेप (यौगिक का नाम) का भारग्राम है ।

(टिप्पणी : तोल का प्रत्येक प्रेक्षण दशमलव के चार अंक तक लिखना चाहिए ।

दशमलव के चतुर्थ स्थान पर कोई अंक नहीं होने की अवस्था में शून्य लिखना चाहिए।)

4.4 प्रयोग-1 : बेरियम का बेरियम सल्फेट के रूप में आकलन (Estimation of Barium as Barium Sulphate)

सिद्धान्त (Theory) : सामान्यतः बेरियम का बेरियम सल्फेट के रूप में निर्धारण किया जाता है क्योंकि बेरियम सल्फेट की 25°C पर जल में विलेयता 0.0025 ग्राम/लीटर है तथा यह अपने गलनांक बिंदु (1580°C) तक स्थायी रहता है । बेरियम के आकलन के लिए प्रायः बेरियम क्लोराइड के विलयन उपयोग किया जाता है । बेरियम क्लोराइड के विलयन में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल अथवा सल्फेट आयन का मिलाने पर बेरियम सल्फेट का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है ।



(श्वेत अवक्षेप)

आवश्यक विलयन :

1. बेरियम क्लोराइड (BaCl_2)
2. N- H_2SO_4 (≈ 30 mL सान्द्र ArH_2SO_4 / लीटर)
3. 5N- HCl (≈ 50 mL सान्द्र ArHCl mL जल में)

बेरियम क्लोराइड (BaCl_2) विलयन का बनाना :

25mL विलयन से 0.25g या 0.30g बेरियम सल्फेट प्राप्त करने के लिए क्रमश 10.5g या 12.60g विश्लेषणात्मक स्तर का बेरियम क्लोराइड (A.R. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) लेकर आसुत जल में घोलकर एक लीटर विलयन (आयतनी मापक फ्लास्क में) बना लेते हैं।

क्रिया-विधि :

अवक्षेपण : आसुत जल से धुले स्वच्छ बड़े बीकर में 25.0 mL दिया गया बेरियम लवण का विलयन कर उसमें लगभग 100 mL आसुत जल एवं 2 mL तनु HCl (5N-HCl) मिलाकर विलयन को उबलने तक गरम करते हैं। अब इसमें तनु गरम सल्फ्यूरिक अम्ल (H_2SO_4) बूंद-बूंद कर हिलाते हुए मिलाते हैं। बेरियम सल्फेट का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है जो शीघ्रता से नीचे बैठ जाता है तथा निथरा हुआ द्रव स्वच्छ हो जाता है। विलयन में पूर्ण अवक्षेपण हुआ या नहीं, इसके लिए निथरे हुए द्रव में (अवक्षेपण को बिना हिलाए) कुछ बूंदें अवक्षेपक तनु H_2SO_4 की काँच की छड़ के द्वारा बीकर की दीवार के सहारे मिलाते हैं। तनु H_2SO_4 के साथ सम्पर्क में आए द्रव में यदि कोई अवक्षेप बनता है तो पूर्ण अवक्षेपण के लिए अवक्षेपक तनु H_2SO_4 को और अधिक मात्रा में मिलाते हैं। अन्यथा अवक्षेपण को पूर्ण हुआ मानते हैं। अब अवक्षेप का पाचन करने के लिए बीकर की अर्न्तवस्तुओं को लगभग 15-20 मिनट तक गरम करते हैं। बीकर को वाच ग्लास से ढककर विलयन को ठण्डा करते हैं।

ठण्डा करने के पश्चात् निम्नलिखित में से किसी एक विधि से आकलन की प्रक्रिया पूर्ण करते हैं :

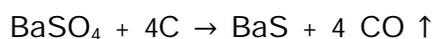
(अ) फिल्टर पत्र विधि (सिलिका क्रुसिबल विधि) :

(i) **फिल्टरन तथा धावन (Filtration & Washing) :** निथरे हुए द्रव को भारात्मक व्हाटमैन फिल्टर पत्र क्रमांक 42 से युक्त कीप में डालते हैं। लगभग समस्त निथरे हुए द्रव को छानने के पश्चात् अवक्षेप को 3-4 बार थोड़े-थोड़े (10-15 mL) गरम आसुत जल से धोकर कीप में स्थानान्तरित करते हैं। अवक्षेप को गरम आसुत जल से तब तक धोते हैं जब तक कि अवक्षेप से प्राप्त द्रव (Filtrate) से Cl^- तथा SO_4^{2-} आयन मुक्त न हों जाएं। इसके लिए Cl^- आयन व SO_4^{2-} आयन का परीक्षण क्रमशः $AgNO_3$ एवं $BaCl_2$, विलयनों से करते हैं।

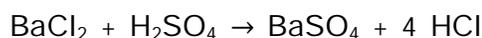
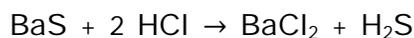
(ii) **शुष्कन, भस्मीकरण एवं ज्वलन :** कीप को शंकु पर रखकर अवक्षेप को बर्नर से गरम कर सुखाते हैं। शुष्क होने पर फिल्टर पत्र को कीप से बाहर निकालकर पुड़िया बनाते हैं तथा पहले से तुली हुई सिलिका क्रुसिबल में रख देते हैं। क्रुसिबल को मृदनालिका त्रिकोण पर रखकर निम्न ज्वाला पर तब तक गरम करते हैं, जब तक कि फिल्टर पत्र श्वेत राख में परिवर्तित न हो जाए। अब क्रुसिबल को ठण्डा करते हैं।

(iii) **भस्म उपचार (Ash Treatment) :** ठण्डी क्रुसिबल में रखी राख में एक बूंद सान्द्र HCl तथा एक बूंद सान्द्र H_2SO_4 की मिलाकर पहले धीरे-धीरे फिर तेजी से तब तक गरम करते हैं जब तक कि अम्लीय वाष्पों का निकलना बन्द न हो जाए। अब क्रुसिबल को इतना गरम करते हैं कि उसकी पेन्दी रक्त तप्त हो जाए।

भस्म का उपचार करना इसलिए आवश्यक है क्योंकि फिल्टर पत्र के कार्बन द्वारा $BaSO_4$ का BaS में अपचयन हो जाता है:



इसमें एक बूंद HCl मिलाने से BaS का परिवर्तन $BaCl_2$ में हो जाता है, जो H_2SO_4 से किया करके पुनः $BaSO_4$ में परिवर्तित हो जाता है:



(iv) **तोलना** : सिलिका क्रुसिबल को रक्त तप्त होने तक गरम करने के पश्चात् लगभग 5 मिनट खुली हवा में ठंडा करते हैं। फिर जलशोषित्र में रखकर कमरे के ताप तक ठंडा करते हैं। अवक्षेप सहित क्रुसिबल को तोलते हैं। पुनः क्रुसिबल को रक्त तप्त गरम कर, कमरे के ताप तक ठंडा कर तोलते हैं। यह प्रक्रम तब तक दोहराते हैं जब तक क्रुसिबल का भार ± 0.0002 ग्राम की सीमा में स्थिर न हो जाए।

(ब) **सिन्टरित क्रुसिबल विधि** : सिन्टरित क्रुसिबल (G-4) को साफ करने के लिए एक छोटे बीकर में तनु HCl एवं तनु HNO_3 के मिश्रण में लगभग 30 मिनट तक उबालते हैं। क्रुसिबल को बाहर निकालकर पहले जल के पानी और फिर आसुत जल से अच्छी तरह से धोते हैं। स्वच्छ सिन्टरित क्रुसिबल को विद्युत भट्टी या ओवन में $120^\circ C$ ताप पर 20-30 मिनट तक गरम कर बाहर निकाल लेते हैं तथा जलशोषित्र में रखकर कमरे के ताप तक ठण्डा करते हैं। तत्पश्चात् इसे तोल लेते हैं। इस प्रक्रिया को स्थिर भार प्राप्त होने तक दोहराते हैं। अब पूर्व में दी गई विधि जैसे बेरियम सल्फेट अवक्षेपण के निथरे हुए द्रव को इस क्रुसिबल से फिल्टर करते हैं। लगभग समस्त निथरे हुए द्रव को डालने के पश्चात् अवक्षेप को 3-4 बार थोड़े-थोड़े (10-15 mL) गरम आसुत जल से धोते हैं तथा धावन सिन्टरित क्रुसिबल में डाल लेते हैं। अवक्षेप को गरम आसुत जल से तब तक धोते हैं, जब तक कि अवक्षेप से प्राप्त निस्स्यंद से क्लोराइड व सल्फेट आयन पूर्णतया मुक्त न हो जाएं (जिसे क्रमशः $AgNO_3$ एवं $BaCl_2$ द्वारा परीक्षण कर तय कर लेते हैं)। अब अवक्षेप सहित क्रुसिबल को एक विद्युत भट्टी या ओवन में पहले गरम ($100-110^\circ C$) करते हैं, फिर कमरे के ताप तक ठंडा कर (जलशोषित्र में रखकर) तौल लेते हैं। इस प्रक्रम को क्रुसिबल के स्थिर भार प्राप्त होने तक दोहराते हैं।

प्रेक्षण और परिकलन :

(i) रिक्त क्रुसिबल का स्थिर भार = W_1 g

(ii) अवक्षेप सहित क्रुसिबल का स्थिर भार = W_2 g

(iii) अवक्षेप का भार = $(W_2 - W_1)$ g

माना कि अवक्षेप $BaSO_4$ का भार $(W_2 - W_1) = x$ g है।



$$233.42 \equiv 244.3 \equiv 37.36$$

$$\therefore \text{रूपान्तरण घटक} = \frac{137.36}{233.42} = 0.5885$$

$$\text{अतः Ba का भार} = 0.5885 \times x \text{ g}$$

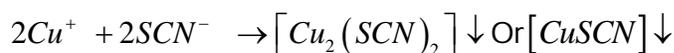
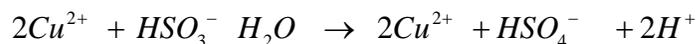
परिणाम : दिए गए विलयन में BaSO_4 का भार ग्राम है ।

सावधानियाँ :

- (i) सदैव गरम विलयन में अवक्षेपण करना चाहिए ।
- (ii) भस्म उपचार हमेशा ठण्डी क्रुसिबल में ही करना चाहिए ।
- (iii) अवक्षेपण करने से पूर्व विलयन में 1mL HCl मिलाना चाहिए जिससे बड़े दानेदार अवक्षेप प्राप्त हो सके ।

4.5 प्रयोग-2 : कॉपर का क्यूप्रस थायोसाइनेट के रूप में आकलन (Estimation of Copper as Cuprous thiosynate)

सिद्धान्त (Theory) : कॉपर का कॉपर ऑक्साइड एवं क्यूप्रस थायोसायनेट दोनों के रूप में आंकलन किया जाता है । थायोसायनेट विधि उत्तम है क्योंकि कॉपर के विलयन में उपस्थित धात्विक अशुद्धियों के थायोसायनेट विलेय होते हैं, जबकि कॉपर थायोसायनेट अविलेय होता है । इस विधि में कॉपर सल्फेट के तनिक अम्लीय विलयन में जिसमें कोई अपचायक पदार्थ [Cu (II) को Cu (I) में बदलने के लिए] सुल्फ्यूरस अम्ल या अमोनियम बाइसल्फाइड मिला हो, में पोटैशियम या अमोनियम थायोसायनेट विलयन मिलाने पर क्यूप्रस थायोसायनेट श्वेत अवक्षेप के रूप में अवक्षेपित होता है ।



(श्वेत अवक्षेप)

अवक्षेप का फिल्टरन से पूर्व स्कंदन करते हैं तथा धावन के लिए अमोनियम थायोसायनेट प्रयुक्त करते हैं ।

[नोट : (i) कॉपर सल्फेट का विलयन तनिक सा ही अम्लीय होना चाहिए । अधिक अम्लीय होने पर क्यूप्रस थायोसायनेट अवक्षेप की विलेयता बढ़ जाती है ।

(ii) अवक्षेपण अभिकर्मक पोटैशियम या अमोनियम थायोसायनेट अधिक मात्रा में नहीं मिलाना चाहिए क्योंकि आधिक्य में ये विलेय संकुल थायोसायनेट आयन बनाते हैं।

(iii) विलयन में अन्य ऑक्सीकारक पदार्थ नहीं होने चाहिए ।]

विलयन और उनका निर्माण :

- (i) **कॉपर सल्फेट ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) विलयन बनाना :** 25.0 mL विलयन से 0.25 g या 0.30 g क्यूप्रस थायोसायनेट अवक्षेप प्राप्त करने के लिए क्रमशः 20.55 g या 24.65g A.R $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ को आसुत जल में घोल लेते हैं । साथ ही थोड़ा सा सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाते हैं (जल अपघटन रोकने के लिए) । तत्पश्चात् एक लीटर मापक फ्लास्क में चिहन तक आसुत जल भर कर विलयन बनाते हैं ।

- (ii) **अवक्षेपण अभिकर्मक** : AR अमोनियम थायोसायनेट का 10 % जलीय विलयन बनाना
- (iii) **सल्फ्यूरस अम्ल का विलयन** : सल्फ्यूरस अम्ल का विलयन प्राप्त करने के लिए सोडियम बाइसल्फाइड (NaHSO_3) पर तनु सल्फ्यूरिक अम्ल की क्रिया से प्राप्त सल्फर डाइऑक्साइड गैस को आसुत जल में संतृप्त विलयन बनने तक प्रवाहित करते हैं ।
- (iv) **धावन विलयन** : 1 mL अमोनियम थायोसायनेट विलयन को 100 mL आसुत जल में मिलाकर इसमें 5 बूंदे सल्फ्यूरस अम्ल की मिलाते हैं ।
- (v) **तनु 5 N-HCl (AR) का विलयन** ।

क्रिया-विधि :

- (i) **अवक्षेपण** : आसुत जल से धुले स्वच्छ बीकर में 25 mL कॉपर सल्फेट का विलयन लेकर इसमें लगभग 100mL आसुत जल मिला देते हैं । तत्पश्चात् इसमें 1mL तनु एवं 20-25 mL ताजा बनाया हुआ सल्फ्यूरस अम्ल का संतृप्त विलयन मिलाकर उबलने तक गरम करते हैं । अब इस विलयन में धीरे-धीरे निरन्तर हिलाते हुए 10% अमोनियम थायोसायनेट का विलयन मिलाते हैं । फलस्वरूप श्वेत दही जैसा अवक्षेप प्राप्त होता है । अब इसे उबालते हैं ताकि अवक्षेप स्कंदित होकर नीचे बैठ जाता है । निथरे हुए द्रव में थोड़ा अमोनियम थायोसायनेट मिलाकर पूर्ण अवक्षेपण हुआ या नहीं इसकी जांच कर लेते हैं । मातृद्रव रंगहीन होना चाहिए तथा इसमें SO_2 की गन्ध आनी चाहिए । अब बीकर को जल ऊष्मक पर लगभग आधे घण्टे तक गरम कीजिए और 2-3 घण्टे तक अथवा सारी रात के लिए पड़ा रहने दीजिए ।
- (ii) **छानना एवं धोना** : पहले से तुली हुई स्वच्छ सिन्टरित क्रुसिबल (G-4) से अवक्षेप छानते हैं । निथरे हुए द्रव को डालने के पश्चात् अवक्षेप को 3-4 बार थोड़े-थोड़े धावन विलयन (अमोनियम थायोसायनेट के जलीय विलयन तथा 5-6 बूंदे सल्फ्यूरस अम्ल विलयन) से धोकर सारे अवक्षेप को क्रुसिबल में स्थानान्तरित कर लेते हैं । अब इस अवक्षेप को अमोनियम थायोसायनेट के जलीय विलयन से तब तक धोइये जब तक कि निस्स्यंद (छना हुआ द्रव) क्लोराइड आयन तथा सल्फेट आयन से मुक्त न हो जाए (इन दोनों आयनों का परीक्षण क्रमशः AgNO_3 एवं BaCl_2 द्वारा किया जा सकता है) । अन्त में इसे 2-3 बार 20% एथिल एल्कोहॉल से थायोसायनेट आयन के मुक्त होने (FeCl_3 विलयन से परीक्षण करने पर हल्का लाल रंग आना) तक धोते रहते हैं ।
- (iii) **शुष्कन** : अवक्षेप को विद्युत भट्टी (या ओवन) में $110-120^\circ\text{C}$ पर सुखा देते हैं ।
- (iv) **तोलना** : अवक्षेप मुक्त क्रुसिबल को पहले हवा में फिर जलशोषित्र में कमरे के ताप पर ठण्डा कर तोल लेते हैं । यह प्रक्रम तब तक दोहरायें तब तक कि क्रुसिबल का भार ± 0.0002 ग्राम की सीमा में स्थिर न हो जाए ।
- (v) **प्रेक्षण और परिकलन** :
- (क) सिन्टरित क्रुसिबल का स्थिर भार = W_1 g

(ख) अवक्षेप सहित कुसिबल का स्थिर भार = W_2 g

(ग) अवक्षेप (CuSCN) का भार = $(W_2 - W_1)$ g = x g है ।



$$249.57 \equiv 63.57 \equiv 121.57$$

अतः 121.57 ग्राम CuSCN \equiv 63.57 g Cu

$$\therefore x \text{ ग्राम CuSCN} \equiv \frac{63.57}{121.57} \text{ ग्राम} \times x \text{ g Cu}$$

पुनः 121.57 ग्राम CuSCN \equiv 249.69 g CuSO₄.5H₂O

$$\therefore x \text{ ग्राम CuSCN} \equiv \frac{249.69}{121.57} \times x \text{ g CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$$

$$= 2.0538 \times x \text{ g CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$$

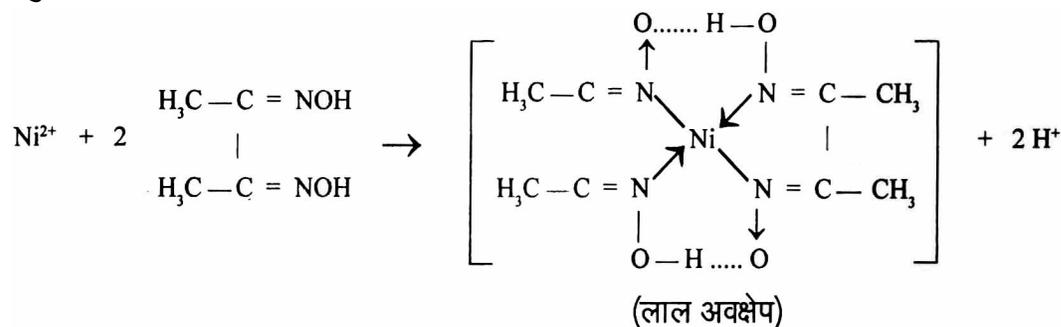
परिणाम : दिए गए 25 mL आयतन के विलयन में CuSCN अवक्षेप का भार.....ग्राम है ।

4.6 प्रयोग-3 : निकल का निकल डाइमेथिलग्लाइऑक्सिमेट के रूप

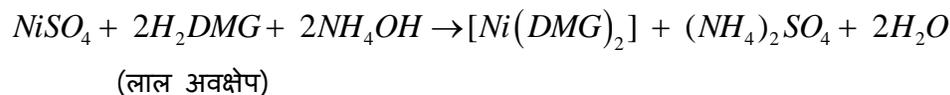
आकलन (Estimation of Nickel as

Nickeldimethylglyoximate)

सिद्धान्त (Theory) : इस विधि में निकल के किसी अल्प अम्लीय विलयन में डाइमेथिलग्लाइऑक्सिमेट का ऐल्कोहॉली विलयन मिलाने पर निकल डाइमेथिलग्लाइऑक्सिमेट संकुल लाल रंग के अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है ।



अथवा



विलयन :

- (i) **A.R. NiSO₄. (NH₄)₂ SO₄ 6H₂O का विलयन :** 25 mL विलयन ले 0.25 g या 0.30 g निकल डाइमेथिलग्लाइऑक्सिमेट का अवक्षेप प्राप्त करने के लिए क्रमशः 13.68 g या 16.41g निकल अमोनियम सल्फेट [NiSO₄. (NH₄)₂ SO₄ 6H₂O] को आसुत जल में घोल लेते हैं । इसमें थोड़ा में तनु HCl मिलाने हैं ताकि जल अपघटन को रोका जा सके । तत्पश्चात् इसके आयतन को एक लीटर (मापक फ्लास्क में) कर लेते हैं ।

- (ii) **अवक्षेपण अभिकर्मक** : डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम का 1 % ऐल्कोहॉली विलयन बनाते हैं।
- (iii) AR HCl (तनु)
- (iv) तनु अमोनिया विलयन (1 : 1)

क्रिया- विधि :

- (i) **अवक्षेपण**: आसुत जल से धुले स्वच्छ बड़े 400mL के बीकर में 25 mL निकल अमोनियम सल्फेट का विलयन लेकर उसमें 1-2 mL तनु HCl मिलाते हैं। इसमें लगभग 100mL आसुत जल मिलाकर इसे तनु कर लेते हैं। तत्पश्चात् विलयन को 70-80° C ताप पर गरम करते हैं। इसी विलयन में 1 % डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम के लगभग 30-35 mL डालने के बाद 1 : 1 अमोनिया विलयन को बूंद-बूंद कर विलयन को विलोडित करते हुए मिलाते हैं। यहां अमोनिया विलयन तब तक मिलाते हैं जब तक कि विलयन में से अमोनिया की तेज स्थायी गंध न आने लगे। यहां लाल अवक्षेप प्राप्त होता है। अब बीकर को जल ऊष्मक पर 20-30 मिनट तक गरम कीजिए। लाल अवक्षेप धीरे-धीरे नीचे बैठने लगेगा। तत्पश्चात् निथरे हुए द्रव में पूर्ण अवक्षेपण की जांच करें (इसके लिए थोड़ा डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम को धीरे से विलयन में मिलायें तथा देखें कि और अवक्षेप बनता है या नहीं)। अब बीकर को करीब 1-2 घण्टे तक रख दें ताकि अवक्षेप पूर्णतया बैठ जाए, साथ ही विलयन ठण्डा हो जाए।
- (ii) **छानना एवं धोना** : ठण्डा होने के पश्चात् पहले से साफ की हुई एवं तोली हुई सिन्टरित क्रुसिबल (G-3) में निथरे हुए द्रव को डालें। अब अवक्षेप को 3-4 बार थोड़े-थोड़े ठण्डे आसुत जल से धोकर सारे अवक्षेप को क्रुसिबल में स्थानान्तरित कर लें। अवक्षेप को तब तक धोते रहें जब तक कि निस्स्यंद क्लोराइड आयनों से मुक्त न हो जाए (जिसका परीक्षण $AgNO_3$ विलयन द्वारा किया जा सकता है)।
- (iii) **शुष्कन** : अवक्षेप को सुखाने के लिए क्रुसिबल को विद्युत भट्टी या ओवन में 110-120°C पर 30-40 मिनट तक रखें।
- (iv) **तोलना** : अवक्षेप युक्त क्रुसिबल को पहले वायु में फिर जलशोषित्र में कमरे के ताप पर ठण्डा करके तोल लें। यह प्रक्रम तब तक दोहरायें जब तक कि क्रुसिबल का भार (± 0.0002 g की सीमा में) स्थिर न हो जाए।
- (v) **प्रेक्षण और परिकलन** :
 - (क) सिन्टरित क्रुसिबल का स्थिर भार = W_1 g
 - (ख) अवक्षेप सहित सिन्टरित क्रुसिबल का स्थिर भार = W_2 g
 - (ग) अवक्षेप $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2]$ का भार = $(W_2 - W_1)$ g = x g है

$$NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O \equiv Ni \equiv [Ni(C_4H_7O_2N_2)_2] \quad 394.71 \equiv 58.71 \equiv 288.71$$
 अतः 288.71 ग्राम $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2] \equiv 58.71$ gNi

$$\therefore x \text{ ग्राम } [Ni(C_4H_7O_2N_2)_2] \equiv \frac{58.71}{288.71} \text{ ग्राम} \times x \text{ g Ni}$$

$$\equiv 0.2032 x \text{ g Ni}$$

$$\text{पुनः} \equiv 394.71 \text{ g } NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

$$\therefore x \text{ g अवक्षेप} \equiv \frac{394.71}{288.71} \times x \text{ g निकल}$$

$$\equiv 1.358 x \text{ g } NiSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

परिणाम : दिए गए 25 mL आयतन के विलयन में $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2]$ अवक्षेप का भार ग्राम है।

[नोट : निकल डाइमैथिलग्लाइऑक्सिमेट युक्त सिन्डरित क्रुसिबल को पहले तनु HCl और फिर आसुत जल या ऐसीटोन से धोकर साफ करते हैं।]

4.7 सारांश (Summary)

- भारात्मक विश्लेषण में दिये गये नमूने में उपस्थित यौगिक का आकलन भार द्वारा किया जाता है।
- विलयन से आयनों को अवक्षेप में परिवर्तित कर उसका भार ज्ञात किया जाता है।
- भारात्मक विश्लेषण हेतु आवश्यक उपकरण हैं - पायरेक्स अथवा कार्निंग काँच के बने बीकर, वाच ग्लास, काँच की छड़, पोलिसमैन फनल, भारात्मक फिल्टर पत्र, धावन बोतल, सिलिका क्रुसिबल सिन्डरित क्रुसिबल, टॉन्ग्स, जलशोषित्र, क्ले पाइप त्रिकोण, शुष्कन शंकु, आदि।
- भारात्मक विश्लेषण की क्रिया विधि में अवक्षेपण, निस्स्यंदन (छानना), अवक्षेप सुखाना, तौलना आदि प्रक्रियाएं सम्मिलित हैं।
- बेरियम का आकलन उसके सल्फेट, कॉपर का क्यूप्रस थाओसायनेट तथा निकल का डाइमैथिलग्लाइऑक्सिमेट के रूप में किया जाता है।

4.8 शब्दावली (Glossary)

- अवक्षेपण (Precipitation) : जिस विलेय पदार्थ का आकलन करना होता है अवक्षेपण में उसे एक अविलेय पदार्थ में कर लिया जाता है।
- भारात्मक विश्लेषण विधि (Gravimetric analysis method) : किसी तत्व को उसके विलयन से उसके किसी यौगिक के रूप में अवक्षेपित करने के पश्चात् निश्चित संघटन वाले यौगिक में परिवर्तित करके भार ज्ञात करने की विधि को भारात्मक विश्लेषण कहलाती है।
- निस्स्यंद (Filtrate) : अवक्षेप को छानने के बाद प्राप्त द्रव।

4.9 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Quantitative Inorganic Analysis- A.I. Vogel
2. बी. एस. सी. पार्ट - II प्रायोगिक रसायन - ए. पी. भार्गव, वी. पी. लवानिया, के.जी ओझा एवं एस पी. बंसल (रमेश बुक डिपो जयपुर)

इकाई 5

पतली परत क्रोमेटोग्राफी

Thin layer Chromatography

इकाई की रूप रेखा

- 5.0 उद्देश्य
- 5.1 प्रस्तावना
- 5.2 क्रोमेटोग्राफी तकनीकों के प्रकार
- 5.3 पतली परत क्रोमेटोग्राफी
- 5.4 प्रयोग 1 - मेथिल ऑरेंज तथा मेथिलीन ब्लू के मिश्रण को पतली परत क्रोमेटोग्राफी द्वारा पृथक् करना
- 5.5 प्रयोग 2 - दी गयी हरी पत्तियों (पालक की पत्तियों) में उपस्थित वर्णकों को पतली परत क्रोमेटोग्राफी द्वारा पृथक् करना
- 5.6 प्रयोग 3 - पतली परत क्रोमेटोग्राफी द्वारा ऐसीटोन/2-ब्यूटेनॉन, हेक्सेन- 3- ऑन के 2,4 -डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन व्युत्पन्नों के मिश्रण का पृथक्करण ।
- 5.7 सारांश
- 5.8 शब्दावली
- 5.9 संदर्भ ग्रंथ

5.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप एक विश्लेषणात्मक तकनीक क्रोमेटोग्राफी अथवा वर्णलेखिकी से अवगत हो जाएंगे । आप यह जान जाएंगे कि लगभग समान भौतिक और रासायनिक गुणों वाले यौगिकों के मिश्रण में से उनके अवयवों को आप किस प्रकार क्रोमेटोग्राफी की सहायता से पृथक् कर सकते हैं ।

5.1 प्रस्तावना (Introduction)

क्रोमेटोग्राफी अथवा वर्णलेखिकी एक विश्लेषणात्मक तकनीक है । किसी मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण एवं शुद्धिकरण करने के लिए, अनेक प्रकार की रासायनिक एवं भौतिक विधियाँ ज्ञात हैं जैसे प्रभाजी आसवन, अवक्षेपण, क्रिस्टलीकरण इत्यादि । परन्तु ऐसे यौगिकों के मिश्रण जिनके अधिकांश भौतिक और रासायनिक गुण समान होते हैं, उनके अवयवों को पृथक् करने एवं उनके शुद्धिकरण में कठिनाई होती है । क्रोमेटोग्राफी इस प्रकार की सभी समस्याओं के निराकरण के लिए एवं कई प्रकार के जटिल पृथक्करणों के लिए एक अत्यन्त उपयोगी विधि है।

यह विधि सर्वप्रथम एक रूसी वैज्ञानिक एम.स्वेट (M.Tswett) के द्वारा प्रयोग में ली गई थी । इस तकनीक का प्रयोग वर्तमान में लगभग सभी क्षेत्रों में जैसे कृषि, औषध-विज्ञान,

अपराध विज्ञान इत्यादि में सफलता से किया जा रहा है और इन सभी में इस तकनीक का प्रयोग लाभदायक सिद्ध हुआ है ।

क्रोमेटोग्राफी को सरल शब्दों में निम्न प्रकार परिभाषित किया जा सकता है - "वह विश्लेषणात्मक तकनीक जिसके द्वारा मिश्रण के लगभग समान रासायनिक एवं भौतिक गुणवाले अवयवों को उनकी स्थिर व गतिशील प्रावस्थाओं के मध्य वितरित होने की भिन्न-भिन्न क्षमताओं (भिन्न-भिन्न बन्धुता) के आधार पर पृथक किया जा सकता है. क्रोमेटोग्राफी कहलाती है ।"

अर्थात् क्रोमेटोग्राफी तकनीक की सभी विधियाँ अवयवों के अधिशोषण गुणांकों (adsorption coefficients) अथवा विभाजन गुणांकों (Partition coefficients) में अंतर पर आधारित हैं ।

अधिशोषण क्रोमेटोग्राफी में मिश्रण के अवयवी यौगिक, स्थिर प्रावस्था (ठोस प्रावस्था) की सतह अधिशोषित होते हैं । जबकि विभाजन क्रोमेटोग्राफी में मिश्रण के अवयवों का विभाजन गुणांक दो (स्थिर एवं गतिशील) में भिन्न-भिन्न होने के कारण उनका विभाजन हो जाता है ।

5.2 क्रोमैटोग्राफिक तकनीकों के प्रकार ।

(Types of Chromatographic Techniques)

अधिशोषण एवं विभाजन के सिद्धान्तों पर आधारित क्रोमेटोग्राफिक कई प्रकार की होती हैं, जिनका संक्षिप्त परिचय यहाँ कराया जा रहा है -

1. स्तम्भ क्रोमेटोग्राफी (Column Chromatography)

यह क्रोमेटोग्राफी विभाजन एवं अधिशोषण दोनों ही सिद्धान्तों पर आधारित है । इस विधि में एक ऐसा कॉलम अथवा काँच का एक बेलनाकार स्तम्भ, प्रयुक्त किया जाता है जिसमें मिश्रण के विविध पदार्थों के अधिशोषण हेतु सामान्यतः सिलिका अथवा यौगिक उपस्थित होता है । इस विधि में स्तम्भ में ऊपर से पृथक्करणीय मिश्रण का विलयन जाता है । यह स्थिर प्रावस्था कहलाती है । इसके पश्चात् मिश्रण के विभिन्न अवयवों का क्षालन (elution), गतिशील प्रावस्था वाले द्रव से किया जाता है ।

2. पतली परत क्रोमेटोग्राफी (Thin Layer Chromatography)

इस तकनीक में किसी आधार काँच (supporting glass) अथवा प्लेट (पट्टिका) पर अधिशोषक पदार्थों की एक बहुत ही पतली परत लगाकर मिश्रण अवयवों को पृथक किया जाता है । यह परत स्थिर प्रावस्था का कार्य करती है । इस पट्टिका को निक्षालक विलयन युक्त (गतिशील प्रावस्था वाले) जार में रखा जाता है तथा केश नलिका क्रिया (capillary action) द्वारा यह विलयन पट्टिका पर ऊपर की ओर चढ़ता है और को उनकी भिन्न-भिन्न गतिशीलता के आधार पर पृथक कर देता है ।

3. पेपर क्रोमेटोग्राफी (Paper Chromatography)

इस प्रक्रिया को विशेष प्रकार के कागज (व्हाटमैन फिल्टर संख्या- 1) की पट्टियों की सहायता से संचालित किया जाता है । मिश्रण के विलयन की एक बूँद इस फिल्टर पत्र पर

लगाई जाती है तथा इस पत्र को किसी एक निक्षालक विलयन युक्त जार में इस प्रकार रखते हैं कि

इसका निचला हिस्सा विलायक में डूबा रहे। केश नलिका क्रिया द्वारा ऊपर की ओर चढ़ता है। और मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण हो जाता है। मिश्रण के अवयवों का स्थिर प्रावस्था (फिल्टर पत्र) तथा गतिशील प्रावस्था (निक्षालक विलयन) के मध्य हो जाता है।

4. गैस-द्रव क्रोमेटोग्राफी (Gas-Liquid Chromatography, GLC)

इस विधि में स्तम्भ (काँच का कॉलम) में एक अक्रिय सरंध्र ठोस (inert porous solid) भर दिया जाता है। इस पर किसी अवाष्पशील द्रव की परत चढ़ा दी जाती है। इस स्तम्भ में पृथक्करणीय मिश्रण का विलयन डाला जाता है। यह स्थिर प्रावस्था कहलाती है। पश्चात् क्षालन गतिशील प्रावस्था (संवाहक गैस) से किया जाता है। मिश्रण के अवयव स्थिर (स्तम्भ का द्रव) एवं गतिशील प्रावस्था (संवाहक गैस) के मध्य विभाजित होकर पृथक् हो जाते हैं।

5. आयन विनिमय क्रोमेटोग्राफी (Ion exchange Chromatography)

इस विधि में स्तम्भ में रेजिन मरा जाता है जो स्थिर का कार्य करता है। निक्षालक विलयन गतिशील प्रावस्था का कार्य करता है। यह विधि सिद्धान्त पर आधारित है कि आयनिक यौगिकों के विभिन्न आयनों की आपेक्षिक बंधुता (relative affinity) रेजिन एवं निक्षालक विलयन के साथ अलग-अलग होती है। रेजिन से आयनों के विनिमय में अंतर पर यह तकनीक निर्भर करती है।

5.3 पतली परत क्रोमेटोग्राफी

(Thin Layer Chromatography, TLC)

पतली परत क्रोमेटोग्राफी का संक्षिप्त प्रचलित नाम है। यद्यपि पतली परत क्रोमेटोग्राफी सर्वप्रथम दो रूसी वैज्ञानिकों इजमेलर (Izmailor) एवं श्रेबर (Schraiber) द्वारा प्रारम्भ की गई, परन्तु इस विधि को प्रचलित करने का श्रेय ई. स्थाल (E. Stahl) को है। इन्होंने ही इस तकनीक का प्रणेता माना जाता है। इस तकनीक में आधार काँच या प्लास्टिक प्लेट पर अधिशोषक पदार्थों (सामान्यतः सिलिका जेल) की एक पतली परत चढ़ा दी जाती है। इसे खुला स्तम्भ भी कहा जाता है। यह तकनीक स्थिर व गतिशील प्रावस्थाओं के प्रति यौगिकों की भिन्न बन्धुता के आधार पर यौगिकों को पृथक् करने में सक्षम है। इस विधि द्वारा मिश्रण की अल्प मात्रा भी शीघ्रता से पृथक् की जा सकती है। इसे सतही क्रोमेटोग्राफी अथवा खुला स्तम्भ क्रोमेटोग्राफी भी कहते हैं।

TLC की तकनीक निम्न पदों में सम्पन्न होती है :

5.3.1 पतली परत प्लेटों अथवा क्रोमेटोप्लेट को तैयार करना

(Preparation of Thin Layer Plates or Chromatoplates)

सामान्यतः काँच की माइक्रोस्कोपिक स्लाइड अथवा काँच की प्लेट, TLC प्लेटें बनाने के काम में ली जाती हैं। निम्नलिखित विधि द्वारा इन्हें बनाया जाता है :-

- (i) सबसे पहले काँच की प्लेट को साबुन से धोकर साफ कपड़े से पोछकर सुखा लिया जाता है, जिससे उस पर किसी प्रकार की चिकनाई अथवा धूल के कण न रहें।
- (ii) उपर्युक्त अधिशोषक (सिलिका जैल, सेल्युलोज, ऐल्युमिना आदि) का चुनाव कर, उसे एक स्वच्छ व सूखे बीकर में लिया जाता है। इसमें आसुत जल अथवा अन्य विलायक जैसे क्लोरोफार्म, ऐसीटोन, मेथेनॉल या इनका मिश्रण मिलाकर काँच की छड़ से मिश्रण को तब तक लगातार हिलाते रहते हैं जब तक की लुगदी (Slurry) न बन जाए। ध्यान रहें कि इस लुगदी में हवा के बुलबुले न हों। जल अथवा विलायक की मात्रा अधिशोषक की प्रकृति पर निर्भर करती है।
- (iii) अब इस समांगी लुगदी को साफ काँच की प्लेट पर डाला जाता है और प्लेट को हाथ में पकड़ कर आगे-पीछे हिलाते हुए, लुगदी को एक समान एवं पतली परत के रूप में प्लेट पर फैला दिया जाता है।
- (iv) इस सिलिका जैल की परत को शुरू में सामान्य ताप पर सुखा कर बाद में विद्युत-ओवन में 110-120°C ताप पर 30 मिनट तक गरम करते हैं। इन्हें एक जलशोषित्र (desiccator) में रखकर ठंडा कर लेते हैं। गरम करने के परिणाम स्वरूप सिलिका जैल सक्रिय हो जाता है। इस प्लेट को पतली परत प्लेट या क्रोमेटोप्लेट कहते हैं। अब ये प्लेट क्रोमेटोग्राफी के लिए तैयार है।

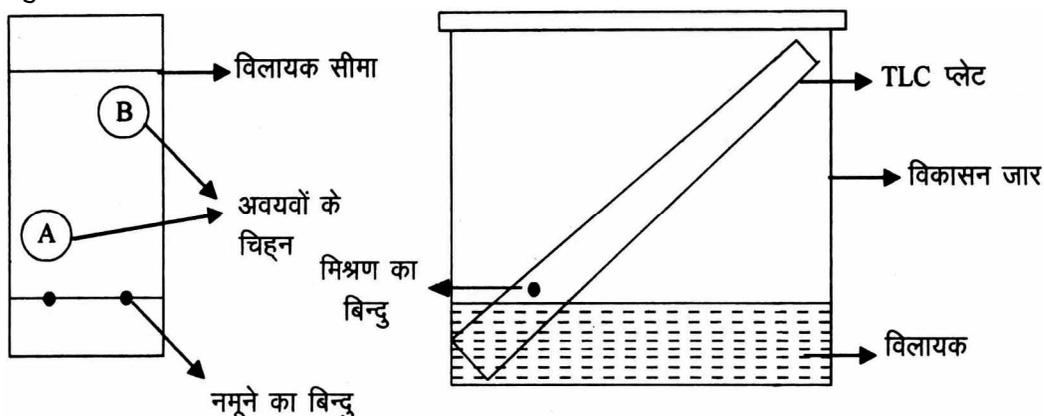
5.3.2 पतली परत प्लेटों पर नमूने को लगाना

पृथक्करण हेतु दिए गये मिश्रण के नमूने को किसी उपयुक्त विलायक में घोल लिया जाता है! प्लेट के निचले सिरे से लगभग 1.5cm से 2.0cm ऊपर पेन्सिल से एक रेखा बना ली जाती है। इस रेखा पर एक स्वच्छ केशनली की सहायता से नमूने के विलयन की एक बूंद बिंदु के रूप में लगा दी जाती है। इस बिंदु को उद्धारण बिंदु (loading spot) कहते हैं। इसको सुखा लिया जाता है।

5.3.3 क्रोमेटोग्राम (प्लेट) को विकसित करना

नमूने के विलयन की बूंद को सूखने के बाद प्लेट को विकासन जार (developing chamber) में रखा जाता है। इस विकासन जार में, जो की एक चौड़े मुँह वाला काँच का जार होता है, विलायक (गतिशील प्रावस्था) लिया जाता है। यदि TLC प्लेट काँच की माइक्रोस्कोपिक स्लाइड पर बनायी गयी है, तो जार के स्थान पर काँच का बीकर भी प्रयोग में लाया जा सकता है। क्रोमेटोग्राम को विकासन जार में इस प्रकार खड़ा रखा जाता है कि TLC

प्लेट का निचला किनारा तो विलायक (अथवा विलायकों के मिश्रण) में डूबा रहे, परन्तु उद्धारण बिंदु विलायक की सतह के ऊपर रहें। (चित्र 5.1)



चित्र 5.1 क्रोमेटोग्राम को विकसित करना

विकासन जार में जो विलायक लिया जाता है, वह पृथक्करणी अवयवों की प्रकृति के अनुरूप होता है। यह कोई एक विलायक अथवा दो तीन विलायकों का मिश्रण भी हो सकता है। सामान्यतः अधिक ध्रुवीय विलायक में अवयवों की गति बढ़ जाती है और बेहतर पृथक्करण होता है। दो या दो से अधिक विलायकों का मिश्रण, एक ही विलायक की अपेक्षा, मिश्रण पृथक्करण के लिए अधिक उपयुक्त पाया गया है। विलायकों का मिश्रण प्रयोग में लेते समय उनके परस्पर अनुपातों का ध्यान रखना आवश्यक होता है। अधिकांश प्रयोगों में n-ब्यूटेनॉल, ऐसीटिक अम्ल तथा जल का मिश्रण सफलतापूर्वक काम में लिया जाता है। कुछ अन्य जल में मिश्रणीय विलायक जैसे ऐल्कोहॉल, अम्ल, कीटॉन, फीनॉल, ऐमीन, एस्टर एवं अन्य क्षार, ऐलिफैटिक एवं ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन इत्यादि बहुतायत से प्रयोग में लाये जाते हैं।

TLC प्लेट को जार में रखने के पश्चात् जार को एक काँच की प्लेट से ढक दिया जाता है, जिससे विलायकों का वाष्पन न हो सके। केशिका क्रिया के कारण विलायक ऊपर की ओर, गुरुत्वाकर्षण बल के विपरीत दिशा में चढ़ता है। अतः जैसे-जैसे इसकी ऊँचाई बढ़ती है, चढ़ने की गति धीमी होने से नमूने के अवयवों को पृथक् होने के लिए अधिक समय मिल जाता है। जब विलायक क्रोमेटोप्लेट की तीन चौथाई ऊँचाई तक चढ़ जाता है, तो प्लेट को जार से बाहर निकालकर विलायक की ऊपर सीमा (विलायक अग्र) को चिह्नित कर प्लेट को सुखा लेते हैं।

5.3.4 पृथक् हुए पदार्थों (अवयवों) की पहचान करना

पूरा विलायक वाष्पित करने के लिए क्रोमेटोप्लेट को पहले हवा में फिर कुछ मिनटों के लिए ओवन में रखकर सुखाया जाता है। क्रोमेटोप्लेट को सूखाने के पश्चात् मिश्रण के पृथक् हुए अवयवों को चिह्नित किया जाता है। यदि मिश्रण के अवयव रंगीन हों तो अलग-अलग बिंदुओं के रूप में स्पष्ट दिखाई देंगे। और यदि मिश्रण के अवयव रंगहीन हैं, तो इनमें रंग उत्पन्न करने हेतु निम्न में से कोई एक विधि को अपनाया जाता है

- (अ) पृथक हुए बिंदुओं पर पराबैंगनी (U.V) विकिरण डालते हैं जिससे रंगहीन पदार्थ रंगीन दिखाई देता है ।
- (ब) प्लेट को एक आयोडीन-कक्ष (आयोडीन क्रिस्टल युक्त जार) में कुछ समय के लिए रखा जाता है, जिससे अवयवों के बिंदु रंगीन हो जाते हैं ।
- (स) क्रोमेटोप्लेट पर रंग उत्पन्न करने वाले अभिकर्मकों को छिड़क कर भी मिश्रण के अवयवों की स्थिति जात की जाती है । ये अभिकर्मक मिश्रण के अवयवों से रंग परिवर्तन की क्रियाकर उन्हें रंगीन बना देते हैं । उदाहरणार्थ निनहाइड्रिन ऐमीनो-अम्लो से रंग परिवर्तन क्रिया करता है तथा p-एनिसिडीन फॉस्फेट शर्कराओं से रंग परिवर्तन क्रिया करता है ।

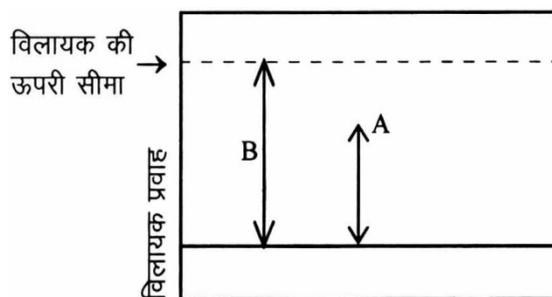
5.3.5 R_f मानो की गणना करना

विभेदन मान या R_f मान (Resolution front value or R_f value) या मंदक उपादान, पतली परत क्रोमेटोग्राफी एवं पेपर क्रोमेटोग्राफी में परिणामों को प्रदर्शित करने का एक पैरामीटर है । दूसरे शब्दों में वर्णलेख पर किसी भी पदार्थ के अभिगमन के वेग को R_f मान कहा जाता है । R_f मान किसी अवयव द्वारा तय की दूरी तथा विलायक (निक्षालक) द्वारा तय की गई अधिकतम दूरी का अनुपात होता है । दोनो दूरियाँ, उस पेंन्सिल रेखा से नापी जाती है जिस पर कि मिश्रण का उद्भाण बिंदु लगाया जाता है । R_f मान की कोई इकाई नहीं होती है ।

$$R_f = \frac{\text{प्रारम्भिक बिन्दु से अवयव द्वारा तय की गई (A)}}{\text{प्रारम्भिक बिन्दु से विलायक द्वारा तय की गयी दूरी (B)}}$$

अतः $R_f = \frac{A}{B}$

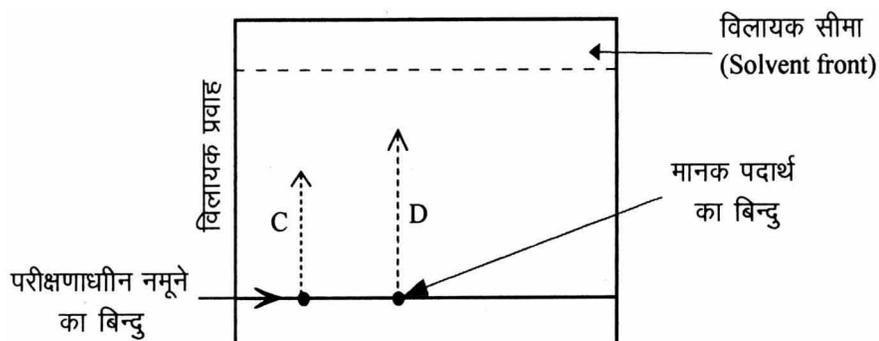
चूँकि विलायक द्वारा तय की गई दूरी अवयव द्वारा तय की गई दूरी से सदैव अधिक होती है । अतः R_f का मान सदैव एक से कम होता है । (चित्र 5.2)



चित्र 5.2

कभी-कभी पृथक किए गए मिश्रण के अवयवों के धब्बे क्रोमेटोग्राम पर बहुत पास-पास (लगभग अतिव्यापित से) आते हैं अथवा विलायक (निक्षालक) प्लेट अथवा पेपर की पट्टी पर ऊपर तक चढ़ जाता है । ऐसी स्थिति में अवयवों की निश्चित स्थिति का सही निर्धारण नहीं हो पाता है । ऐसी स्थिति में सही R_f मानो की गणना करने के लिए एक ही प्लेट या पेपर पर एक मानक पदार्थ (Standard Substance) का भी बिंदु लगाया जाता है तथा अवयव द्वारा तय की गई

दूरी की तुलना मानक पदार्थ द्वारा तय की गई दूरी से की जाती है। इसे R_s द्वारा दर्शाया जाता है (चित्र 5.3)।



चित्र 5.3

$$R_s = \frac{\text{अवयव द्वारा तय की गई दूरी (C)}}{\text{मानक पदार्थ द्वारा तय की गई दूरी (D)}}$$

अतः $R_s = \frac{C}{D}$

जिस प्रकार विभिन्न यौगिकों के भौतिक स्थिरांक भिन्न होते हैं, उसी प्रकार R_f के मान भी भिन्न होते हैं।

प्रेक्षित R_f मानों की तुलना विभिन्न यौगिकों के

R_f मानों के उपलब्ध आकड़ों से कर, यौगिकों की पहचान की जाती है।

R_f मानों के आकड़ों का उल्लेख सदैव प्रयोग में लिए विलायक के नाम के साथ किया जाता है।

R_f मान निम्नलिखित कारकों पर निर्भर करता है -

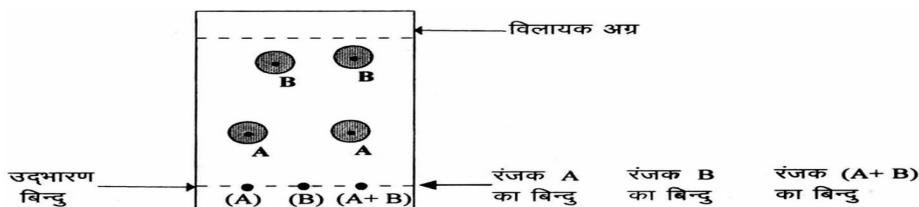
- (i) ताप
- (ii) विलयन की सान्द्रता
- (iii) परत की मोटाई
- (iv) विकासन जार की संतृप्तता
- (v) सम्पूर्ण प्रयोग में आने वाले विभिन्न पदों की विधियाँ जैसे नमूने को प्लेट अथवा पेपर पर लगाने की प्रक्रिया, शुष्कन, इत्यादि।
- (vi) विकासन की विधि
- (vii) अधिशोषक की गुणवत्ता तथा उसमें उपस्थित अशुद्धियाँ, इत्यादि।

5.4 प्रयोग 1 : मेथिल ऑरेंज तथा मेथिलीन ब्लू के मिश्रण को पतली परत क्रोमेटोग्राफी द्वारा पृथक करना।

आवश्यक सामग्री : सिलिका जैल-G, काँच की प्लेट अथवा काँच की स्लाइड, क्रोमेटोग्राफी जार अथवा ढका हुआ बीकर, केशनली। विलायक जैसे कि साइक्लोहेक्सेन, ऐथिल ऐसीटेट, अथवा बेन्जीन, CCl_4 , $CHCl_3$ इत्यादि। मेथिल ऑरेंज, मेथिलीन ब्लू (अन्य ऐजोरंजक जैसे कि ऐजोबैजीन सूडान पीत, सूडान लाल इत्यादि भी प्रयोग में लिए जा सकते हैं)।

विधि :

- (i) सिलिका जैल-G की लुगदी बनाकर इसे एक समान एवं पतली परत के रूप में काँच की प्लेट पर फैला दिया जाता है । अब इसे हवा में सुखाकर विद्युत ओवन में 110 - 120°C ताप पर लगभग आधे घंटे के लिए गरम करते हैं । इसके परिणाम स्वरूप सिलिका जैल सक्रिय हो जाता है । यह क्रोमेटोप्लेट अब तैयार है ।
- (ii) मेथिल ऑरेंज तथा मेथिलीन-ब्लू दोनों रंजकों का पृथक-पृथक लगभग 1% बेंजीन में विलयन बना लीजिए । दोनों रंजकों के विलयन को आपस में थोड़ा-थोड़ा (समान मात्रा में) मिलाकर रंजकों का मिश्र-विलयन भी बना लीजिए । इस प्रकार तीन रंजक विलयन भी बन जाएंगे । मेथिल ऑरेंज का विलयन (A), मेथिलीन ब्लू का विलयन (B) तथा दोनों रंजकों का: मिश्र-विलयन (A+B) ।
- (iii) अब तीन केशनलियाँ लीजिए तथा TLC प्लेट पर एक नली की सहायता से रंजक A, दूसरी की सहायता से रंजक B तथा तीसरी नली से रंजक मिश्रण (A+B) के बिंदु लगाइए । ध्यान रहें कि तीनों बिंदु समान ऊँचाई पर हों (पेंसिल की रेखा पर) तथा इनके मध्य पर्याप्त दूरी रहें । कौन का बिंदु किस रंजक से संबंधित है, इस बात को नोट कर लें ।
- (iv) इन बिंदुओं के सूखने के उपरान्त, इस TLC प्लेट विकसित करने हेतु काँच के जार अथवा बीकर, जिसमें निक्षालक विलयन लिया हुआ है, इस प्रकार से रखें कि TLC प्लेट का निचला हिस्सा तो विलायक में डूबा रहें लेकिन अवयवों तथा मिश्रण के धब्बे इसकी सतह से ऊपर रहें (जैसा कि चित्र 5.4 में दर्शाया जा रहा है) । अब इस जार को ढक दें । धीरे-धीरे विलायक कोशिका क्रिया द्वारा सिलिका जैल की परत पर ऊपर की ओर चढ़ता हुआ दिखाई देगा । अपने साथ में यह मिश्रण के अवयवों तथा मानक पदार्थ के धब्बों को भी भिन्न गति से ऊपर की ओर ले जाता हुआ दिखाई देगा । जब विलायक मिश्रण TLC प्लेट पर लगभग तीन चौथाई भाग तक ऊपर चढ़ जाए तो TLC प्लेट को जार के बाहर निकाल दीजिए और विलायक अग्र को चिन्हित कर लीजिए ।
- (v) प्लेट को हवा में सुखा लो । रंजकों के मिश्रण वाला बिन्दु (A+B) अब बिंदुओं में पृथक हो चुका होगा । एक बिंदु रंजक A तथा दूसरा बिंदु रंजक B को प्रदर्शित करेगा दोनों रंजकों A तथा B के लिए R_f मान की गणना निम्न प्रकार कीजिए ।



चित्र 5.4 दो रंजकों (A तथा B) के लिए विकसित क्रोमेटोग्राम ।

$$R_f = \frac{\text{वर्णक बिंदु द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी}}$$

5.5 प्रयोग 2 : दी गयी हरी पत्तियों (पालक की पत्तियों) में उपस्थित वर्णकों को पतली परत क्रोमेटोग्राफी द्वारा पृथक करना ।

आवश्यक सामग्री : सिलिका जैल-G, काँच की स्लाइड अथवा प्लेट, बीकर, केशनली, खरल, आसुत जल, ताजी पालक की पत्तियों, ऐसीटोन, पेट्रोलियम ईथर (60°-80°C) इत्यादि ।

विधि :

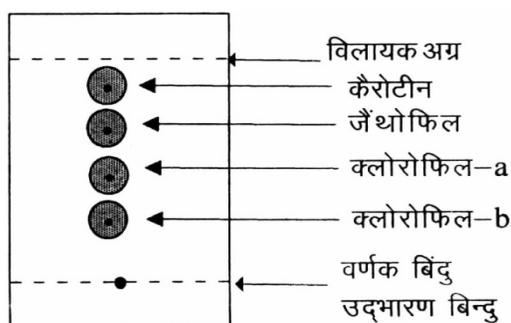
- (i) सर्वप्रथम प्रयोग-1 में बताए अनुसार क्रोमेटोप्लेट (TLC प्लेट) तैयार कीजिए ।
- (ii) लगभग 10g पालक की पत्तियों को 50mL ऐसीटोन (80%) में मिलाकर खरल में अच्छी तरह पीस लीजिए । प्राप्त गूदे को फिल्टर पत्र द्वारा छान लीजिए । फिल्टरित को लगभग 1mL विलयन रहने तक सान्द्रित कीजिए ।
- (iii) अब केशनली (Capillary) की सहायता से इस गाढ़े द्रव की एक बूंद को क्रोमेटोग्राफी प्लेट की पेन्सिल रेखा पर बीच में लगा दीजिए । यह बिंदु उद्धारण बिंदु है । विलयन की बूंद को सूखा लिया जाता है । स्थिर प्रावस्था तैयार है ।
- (iv) विकासन जार (अथवा बीकर) में पेट्रोलियम ईथर (60-80°) तथा ऐसीटोन का (12:1 V/V) मिश्रण लीजिए । यह मिश्रण इस प्रक्रिया में निक्षालक विलयन का कार्य करेगा । बिंदु युक्त स्लाइड को जार में, इस प्रकार खड़ा रखें कि इसका बिंदु, विलायक के तल के ठीक ऊपर स्थित हो । इसके बाद जार को ढक दीजिए ।
- (v) जब विलायक अग्र TLC प्लेट की लगभग तीन चौथाई ऊँचाई तक पहुँच जाए तो प्लेट को जार से बाहर निकाल कर विलायक अग्र को चिन्हित कर लीजिए । अब TLC प्लेट को सुखा लें।
- (vi) इसके तुरन्त बाद प्लेट या पेपर पर उपस्थित वर्णकों (Pigments) का निरीक्षण कीजिए, अन्यथा बाद में रंग हल्के पड़ जावेंगे । निम्नलिखित सूत्र द्वारा विभिन्न बिंदुओं के लिए R_f की गणना कीजिए।

$$R_f = \frac{\text{वर्णक बिंदु द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी}}$$

इसके पश्चात् मानक संख्याओं से तुलना कर यौगिकों की पहचान कीजिए ।

सामान्यतः निम्नलिखित चार वर्णक बिंदु विकसित क्रोमेटोप्लेट पर भिन्न ऊँचाइयों पर प्राप्त होते हैं ।

वर्णक	बिन्दु का रंग	R_f का लगभग मान
कैरोटीन (Carotene)	पीला)-नारंगी	0.95
जैथोफिल (Xanthophylls)	एक या अधिक पीले रंग की पट्टियाँ	0.71
क्लोरोफिल -a (Chlorophyll a)	नीला हरा	0.65



चित्र 5.5 हरी पत्ती (पालक की पत्ती) के वर्णकों का विकसित क्रोमेटोग्राम

5.6 प्रयोग 2 : पतली परत क्रोमेटोग्राफी द्वारा ऐसीटोन, 2-ब्यूटेनॉन, हेक्सेन-3-ऑन के 2,4-डाइनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजोन व्युत्पन्नों के मिश्रण का पृथक्करण ।

आवश्यक सामग्री : सिलिका जैल G (अधिशोषक) केशनली, काँच की प्लेट अथवा काँच की स्लाइड, ढका हुआ काँच का जार अथवा बीकर, ऐसीटोन, 2-ब्यूटेनॉन तथा हेक्सेन-3-ऑन के 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजोन व्युत्पन्नों के मिश्रण, टॉलूईन तथा पेट्रोलियम ईथर (60°-80°) ।

विधि :

- (i) प्रयोग संख्या 1 में वर्णित विधि द्वारा सर्वप्रथम एक काँच की क्रोमेटोप्लेट तैयार कीजिए ।
- (ii) तीनों 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रैजोन व्युत्पन्नों को (5-10mg, प्रत्येक) लगभग 0.5mL ऐथिल ऐसीटेट में घोलकर परीक्षण मिश्रण तैयार कीजिए ।
- (iii) TLC प्लेट पर खींची गई पेन्सिल की रेखा पर परीक्षण मिश्रण की एक बूंद केशनली की सहायता से लगाइए तथा साथ ही उपर्युक्त तीनों व्युत्पन्नों के शुद्ध विलयनों को भी एक-एक बंद इसी रेखा पर थोड़ी-थोड़ी दूरी पर लगाइए जिससे तुलनात्मक अध्ययन में आसानी रहे । किन्हीं दो बून्दों में लगभग 1cm की दूरी अवश्य होनी चाहिए । इन्हें अब सूखने दीजिए ।
- (iv) विकासन जार में टॉलूईन तथा पेट्रोलियम ईथर (60-80°) का 3:1 के अनुपात में मिश्रण लीजिए । यह निक्षालक विलयन का कार्य करेगा । इसमें परीक्षणाधीन बिंदुयुक्त क्रोमेटोप्लेट इस प्रकार रखो की निचली सतह विलायक में डूबी रहे किन्तु पेन्सिल की रेखा पर लगे नमूने के बिंदु विलायक की सतह से ऊपर रहें । क्रोमेटोप्लेट का विकासन होने दीजिए । जब विलायक तीन चौथाई ऊँचाई तक प्लेट पर चढ़ जाए तो प्लेट बाहर निकाल कर विलायक की ऊपरी सीमा चिन्हित कर लीजिए और प्लेट को सूखने दीजिए ।

- (v) मिश्रण के तीन अवयवों के अलग-अलग धब्बों को चिह्नित कीजिए और उनकी तुलना शुद्ध नमूने के धब्बे से करके उनकी पहचान कीजिए तथा R_f मानों की गणना कीजिए ।

5.7 सारांश (Summary)

- क्रोमेटोग्राफी अथवा वर्णलेखिकी एक विश्लेषणात्मक तकनीक है । जिसकी मदद से लगभग समान भौतिक एवं रासायनिक गुणों वाले यौगिकों के मिश्रण में उपस्थित विभिन्न अवयवों का पृथक्करण एवं निर्धारण किया जा सकता है ।
- इस प्रक्रिया के अंतर्गत किसी मिश्रण से उसके संघटक पदार्थों का पृथक्करण, इन पदार्थों की एक स्थिर प्रावस्था के प्रति बन्धुता (affinity) का परिणाम है ।
- इसके अंतर्गत अभिगमन करने वाले पदार्थों की दो प्रावस्थाओं अर्थात् स्थैतिक एवं गतिशील अवस्थाओं के बीच बंधुता या तुल्यता स्थापित की जाती है ।
- क्रोमेटोग्राफी की विधियाँ कई प्रकार की होती हैं ।
- पतली परत क्रोमेटोग्राफी में अधिशोषक पदार्थों की एक बहुत ही पतली परत का उपयोग किया जाता है ।
- विभिन्न अवयवों के R_f मानों की गणना की जाती है जो कि 1 से सदैव कम होते हैं ।
- दिए गये प्रयोगों की मदद से आप विभिन्न पदार्थों को मिश्रण के पृथक्करण में सक्षम होंगे।

5.8 शब्दावली (Glossary)

- **क्रोमेटोग्राफी (Chromatography)** : लगभग समान भौतिक और रासायनिक गुणों वाले यौगिकों के मिश्रण में से उनके अवयवों को पृथक् करने की एक उपयोगी विधि ।
- **क्रोमेटोग्राम या वर्णलेख (Chromatogram)** : इसके द्वारा क्रोमेटोग्राफी के अंतर्गत निर्मित रंगीन पट्टियों (strips) या बिन्दुओं को पहचाना जाता है ।
- **R_f मान या विभेदन मान** : विलय द्वारा तय की गई दूरी को विलायक द्वारा तय की गई दूरी से विभाजित करने पर प्राप्त संख्या को R_f मान कहते हैं ।
- **उद्धारण बिन्दु या मूल बिन्दु (Loading point or origin point)** : क्रोमेटोग्राफी पेपर की पेन्सिल लाइन (मूल लाइन) पर जहाँ पर पृथक्करण हेतु दिये गये मिश्रण का बिन्दु लगाया जाता है वह उद्धारण बिन्दु कहलाता है ।
- **अधिशोषक (Adsorbant)** : वह ठोस प्रावस्था (स्थिर प्रावस्था) जिसकी सतह पर मिश्रण के अवयव अधिशोषित होते हैं ।

- **निकाालक विलायक (Eluting Solvent)** : वह विलायक जो कि स्थिर प्रावस्था की सतह पर अधिशोषित मिश्रण के अवयवों को पृथक करने में सक्षम हो ।
 - **विभाजन क्रोमेटोग्राफी (Partition Chromatography)** : इस तकनीक में मिश्रण के अवयवों का दो प्रावस्थाओं (स्थिर एवं गतिशील प्रावस्था) में विभाजन गुणांक भिन्न होने के कारण विभाजन हो जाता है ।
 - **विलायक अग्र (Solvent front)** : विलायक के गतिशील होने के बाद पहुँच की ऊपरी सीमा ।
-

5.9 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

- (i) Vogel's Text Books of Quantitative Chemical Analysis ; J.Mendham,R.C.Denney,J.D.Barnes; M.J.K.Thomas.
- (ii) Introduction Practical Bio Chemistry : S.K.Sawhney and Randhir Singh.

इकाई 6

पेपर क्रोमैटोग्राफी

Paper Chromatography

इकाई की रूप रेखा

- 6.0 उद्देश्य
- 6.1 प्रस्तावना
- 6.2 पेपर क्रोमैटोग्राफी के प्रकार
- 6.3 पेपर क्रोमैटोग्राफी की तकनीक
- 6.4 प्रयोग 1 - अमीनो अम्लों के मिश्रण के पृथक्करण का द्विविमिय पेपर क्रोमैटोग्राफी तकनीक द्वारा अध्ययन ।
- 6.5 प्रयोग 2 - दिए गए शर्कराओं के मिश्रण से शर्कराओं को पेपर क्रोमैटोग्राफी की से पृथक् करना ।
- 6.6 प्रयोग 3 - दूध में लेक्टोस की उपस्थिति का अवरोही पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा करना ।
- 6.7 सारांश ।
- 6.8 शब्दावली
- 6.9 संदर्भ ग्रंथ

6.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप जान जाएंगे-

- पेपर क्रोमैटोग्राफी ज्ञात क्रोमैटोग्राफी अथवा वर्णलेखिकी की समस्त तकनीकों सरलतम तथा सर्वाधिक प्रचलित तकनीक है ।
- इस तकनीक की सहायता से कई जटिल एवं विशिष्ट समस्याओं का किया जा सकता है ।
- इस तकनीक का उपयोग रसायन विज्ञान, जीव विज्ञान, जीव रसायन । और कई अन्य क्षेत्रों में सफलता पूर्वक किया जाता है ।

6.1 प्रस्तावना (Introduction)

वर्णलेखिकी अथवा क्रोमैटोग्राफी की तीन मूलभूत आवश्यकताएं होती हैं-

- (i) एक सरंघ प्रदार्थ, जो विलायक में अविलेय हो । इस सरंघ पदार्थ को आधार कहा जाता है । साधारणतयः आधार तीन प्रकार के होते हैं । सरंघ माध्यम पर पदार्थों के विभेदक अभिगमन (differential migration) के कारण पृथक्करण सम्भव हो पाता है ।
- (ii) किसी उपयुक्त विलायक में पृथक् किये जाने वाले पदार्थों का मिश्रित होना । तथा,

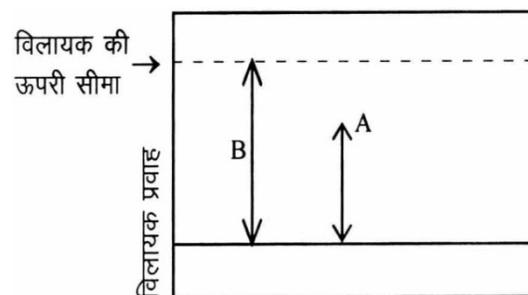
(iii) आधार (स्तम्भ या पेपर) पर पदार्थों के विभेदक अभिगमन को सुगम बनाने के लिए एक निक्षालक विलायक (eluting solvent) या डेवलपर । यह विलायक एक गतिशील प्रावस्था का काम करता है।

पेपर क्रोमैटोग्राफी में एक विशेष फिल्टर पत्र (वाटमैन फिल्टर पत्र), जो कि सैल्युलोज के अणुओं का बना होता है, को अधिशोषक (आधार) के रूप में उपयोग किया जाता है । एक फिल्टर पत्र की पट्टी पर मिश्रण, जिसके अवयवों को पृथक करना है, की एक बूंद लगा दी जाती है । इस सिरे की ओर फिल्टर पत्र की कोर (edge) किसी विलायक (निक्षालक विलायक) में इस प्रकार रखी जाती है कि वह विलायक में डूबा हुआ नहीं हो । केशनली क्रिया (capillary action) द्वारा विलायक फिल्टर पत्र पर ऊपर की ओर चढ़ने लगता है और अपने साथ इस मिश्रण के अवयवों को लेकर ऊपर की ओर बढ़ता है । विलायक के वाष्पन को रोकने के लिए पेपर की पट्टियों को एक बन्द पात्र में डेवलप किया जाता है, जिसमें निक्षालक विलायक की वाष्प से संतृप्त वातावरण होता है । चूँकि मिश्रण के विभिन्न अवयवों के विभाजन गुणांक भिन्न होते हैं, अतः इस प्रक्रिया में मिश्रण के अवयवों की विलायक में गति भिन्न होती है । अतः इस प्रक्रिया में मिश्रण के अवयव एक दूसरे से अलग गति करते हुए पृथक हो जाते हैं । जब विलायक ऊपरी सिरे पर पहुँच जाता है तो यह बिन्दु अंकित कर लिया जाता है । विकास के उपरान्त पट्टी को वायु में सुखाया जाता है । यदि पृथक होने वाले अवयव रंगीन हों तो प्रत्येक अवयव के लिए फिल्टर पत्र पर पृथक (spot) दिखाई देता है । लेकिन यदि मिश्रण के अवयव रंगहीन हों तो उनका पता लगाने के लिए उन्हें पहले किसी रासायनिक अभिकर्मक की रंग परिवर्तन अभिक्रिया द्वारा रंगीन किया जाता है । यह रासायनिक अभिकर्मक स्थापक अभिकर्मक (locating reagent) कहलाते हैं ।

विकास प्रक्रम में विलेय एक निश्चित दूरी तक चलेगा और यह दूरी विलायक द्वारा तय की गई दूरी के समानुपाती होगी । अतः यह प्रत्येक विलेय के लिए एक नियतांक होता है जिसे मंदक उपादान (R_f Value) कहते हैं । यह उस विलेय का, उस विलायक विशेष के लिए अभिलक्षणिक होता है । इसकी कोई इकाई नहीं होती है । इसे निम्न प्रकार से दर्शाया जाता है।

$$R_f = \frac{\text{विलेय द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक द्वारा तय की गई दूरी}} \text{ या } \frac{A}{B}$$

चूँकि विलायक द्वारा तय की गई दूरी, अवयव द्वारा तय की गई दूरी से सदैव अधिक होती है, ऊपरी सीमा अतः R_f मान सदैव एक से कम होता है । इसे चित्र (6.1) में दर्शाया गया है । अधिक स्पष्ट पृथक्करण प्राप्त करने के लिए R_f का मान 0.9 से कम होना चाहिए ।



चित्र 6.1

R_f का मान कई कारकों पर जैसे पेपर की प्रकृति, प्रवाह की दिशा (आरोही, अवरोही, त्रैज्य अथवा वृत्ताकार), विलायक, तापमान इत्यादि पर निर्भर करता है। यदि क्रोमेटोग्राफी की परिस्थिति स्पष्ट कर दी जाए तो R_f एक पदार्थ का भौतिक स्थिरांक है, और यह किसी भी यौगिक के लिए अभिलक्षणिक (Characteristic) होता है। अतः विभिन्न यौगिकों के R_f मानों के उपलब्ध आकड़ों से, प्रेक्षित R_f मानों की तुलना कर मिश्रण के अवयवों की पहचान की जा सकती है।

6.2 पेपर क्रोमेटोग्राफी के प्रकार

(Types of Paper Chromatography)

पृथक्करण एक दिशा में किया गया है अथवा दो दिशाओं में, इसके आधार पर क्रोमेटोग्राफी को दो भागों में विभक्त किया गया है -

- (i) एक विमीय पेपर क्रोमेटोग्राफी, तथा
- (ii) द्विविमीय पेपर क्रोमेटोग्राफी

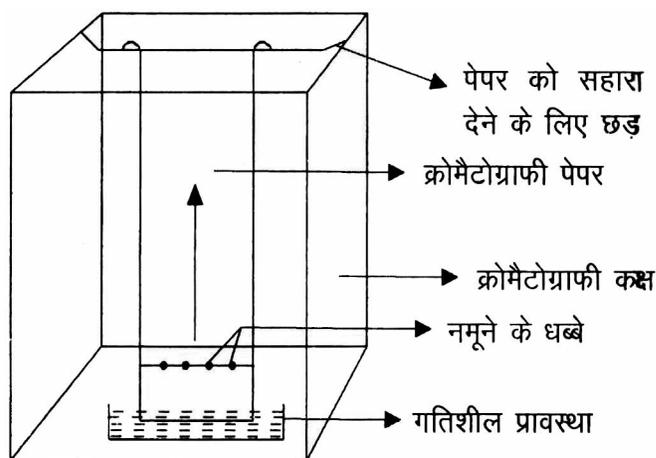
6.2.1 एक विमीय पेपर क्रोमेटोग्राफी (One dimensional Paper Chromatography)

निक्षालक विलायक के प्रवाह की दिशा के आधार पर एक विमीय पेपर क्रोमेटोग्राफी को तीन विभिन्न प्रायोगिक विधियों में बाटाँ गया है। अथवा हम यह कह सकते हैं कि पेपर क्रोमेटोग्राफी में पेपर के विकासन की क्रिया तीन प्रकार से होती है।

1. आरोही विधि (Ascending Method) -

यह तीनों प्रकार की विकासन विधियों में सबसे ज्यादा सरल एवं प्रचलित विधि है। इसमें क्लिप की सहायता से फिल्टर पत्र की पट्टी (लगभग 30cm × 5cm) विलायक युक्त जार में लटका देते हैं। इस फिल्टर पत्र का निचला हिस्सा लगभग 1-2cm विलयन में डूबा रहता है तथा परीक्षाधीन विलयन की बूंद विलायक की सतह से लगभग 2-3 cm उपर रखी जाती है। ऐसा करने पर विलयन फैलता नहीं है तथा उसका नीचे की ओर विस्तार नहीं होता है। कोशिकात्व (Capillarity) के कारण विलायक, फिल्टर पत्र पर गुरुत्वाकर्षण बल की विपरीत दिशा में बढ़ता है। जैसे-जैसे इसकी ऊपर की ओर उँचाई बढ़ती है, इसकी गति धीमी होती जाती है। ऊपर चढ़ते समय विलायक अपने साथ मिश्रण के विभिन्न अवयवों को उनके विभाजन गुणों के अनुसार भिन्न-भिन्न गतियों से ले जाता है। कुछ समय पश्चात् जब विस्कासिता बल, गुरुत्वाकर्षण बल के बराबर हो जाता है, तब विलायक का ऊपर की ओर प्रवाह एकदम रुक जाता है। इस बिन्दु को पेन्सिल की सहायता से अंकित कर लिया जाता है। पट्टी को वायु में सुखाया जाता है और रंग परिवर्तन अभिक्रिया दर्शाने वाले किसी ऐसे अभिकर्मक की फुहार डाली जाती है, जो कि मिश्रण के विभिन्न अवयवों की स्थिति दर्शा देता है। चित्र 6.2

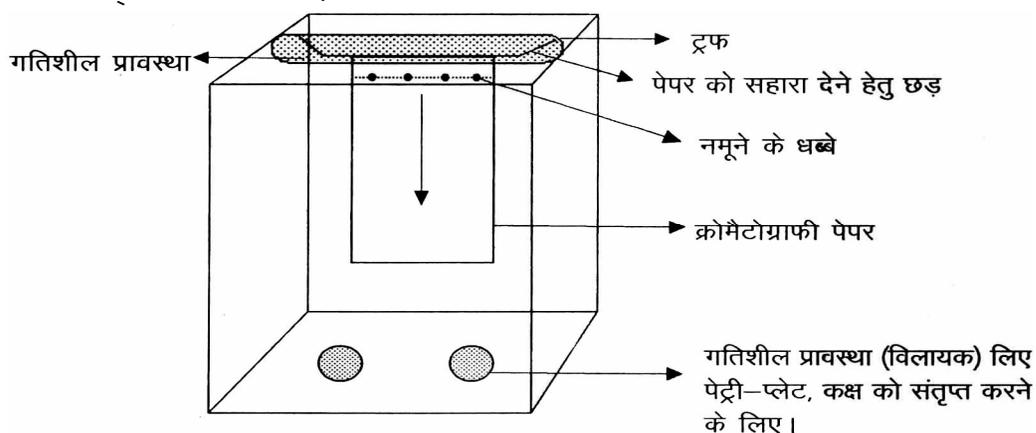
में आरोही विधि द्वारा पेपर क्रोमैटोग्राफी में काम आने वाली प्रायोगिक व्यवस्था को दर्शाया गया है ।



चित्र 6.2 : पेपर क्रोमैटोग्राफी की प्रायोगिक व्यवस्था

2. अवरोही विकासन (Descending Development)

हालांकि आरोही विकासन विधि तीनों प्रकार की विकासन विधियों में से सबसे ज्यादा सरल एवं प्रचलित विधि है। परन्तु इसका प्रयोग सीमित है, क्योंकि विलायक द्वारा तय की जाने वाली दूरी सीमित है। अवरोही विकासन विधि, आरोही विकासन विधि से अच्छी मानी जाती है, क्योंकि ऐसे पदार्थ जिनके R_f मान कम होते हैं उन्हें हम अवरोही विकासन विधि द्वारा पृथक कर सकते हैं। इस विधि में विलायक नीचे की ओर बहता है। अतः विलायक को एक ट्रफ (trough) में रख दिया जाता है तथा फिल्टर पत्र का एक सिरा इसमें डुबोकर, शेष हिस्से को नीचे की ओर लटका दिया जाता है। विलायक नीचे की तरफ बढ़ते समय केशनलिका क्रिया (capillary action) के अतिरिक्त गुरुत्वाकर्षण बल भी अनुभव करता है। अतः इस विधि में क्रोमैटोग्राम का विकास शीघ्रता से होता है। प्रयोग में लिये जाने वाले उपकरण को चित्र 5.3 द्वारा दर्शाया गया है।



चित्र 6.3 : अवरोही विकासन हेतु उपकरण

किसी ट्रफ या पेट्रीडिश में रखे हुये विलायक में फिल्टर पत्र का निचला सिरा डूबो कर, शेष हिस्से को नीचे की ओर लटका देते हैं। मिश्रण का बिन्दु (spot), विलायक की सतह से थोड़ा ऊपर

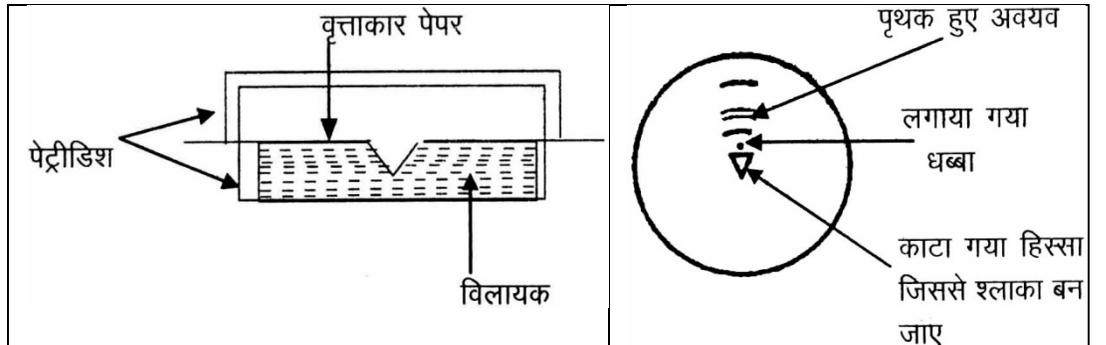
लगाया जाता है। यह पूरी व्यवस्था एक काँच की चौड़े मुँह वाले जार में रख कर जार को ढक देते हैं।

सामान्यतः R_f मान की गणना अवरोही विकासन विधि से सम्भव नहीं होती, अतः मानक का विकासन परीक्षण-मिश्रण के साथ ही किया जाता है तथा मिश्रण के विभिन्न अवयवों द्वारा तय की गई दूरी की तुलना मानक नमूने से की जाती है।

3. त्रैज्य अथवा वृत्ताकार विकासन (Radial or Circular development): -

मिश्रण के अवयवों को तेजी से पृथक् करने का यह एक आसान तरीका है। इस विधि में परीक्षण मिश्रण का बिन्दु, एक वृत्ताकार फिल्टर पत्र जो कि क्षैतिज तल में रखा होता है, के मध्य लगाया जाता है तथा विलायक को भी केन्द्र पर आरोपित कर दिया जाता है। जैसे-जैसे केशनलिका क्रिया (capillary action) के द्वारा विलायक फैलता है, वैसे-वैसे ही वह मिश्रण के विभिन्न अवयवों को मृत के संकेन्द्री चाप के रूप में, त्रैज्य संवर्धन द्वारा पृथक् कर देता है।

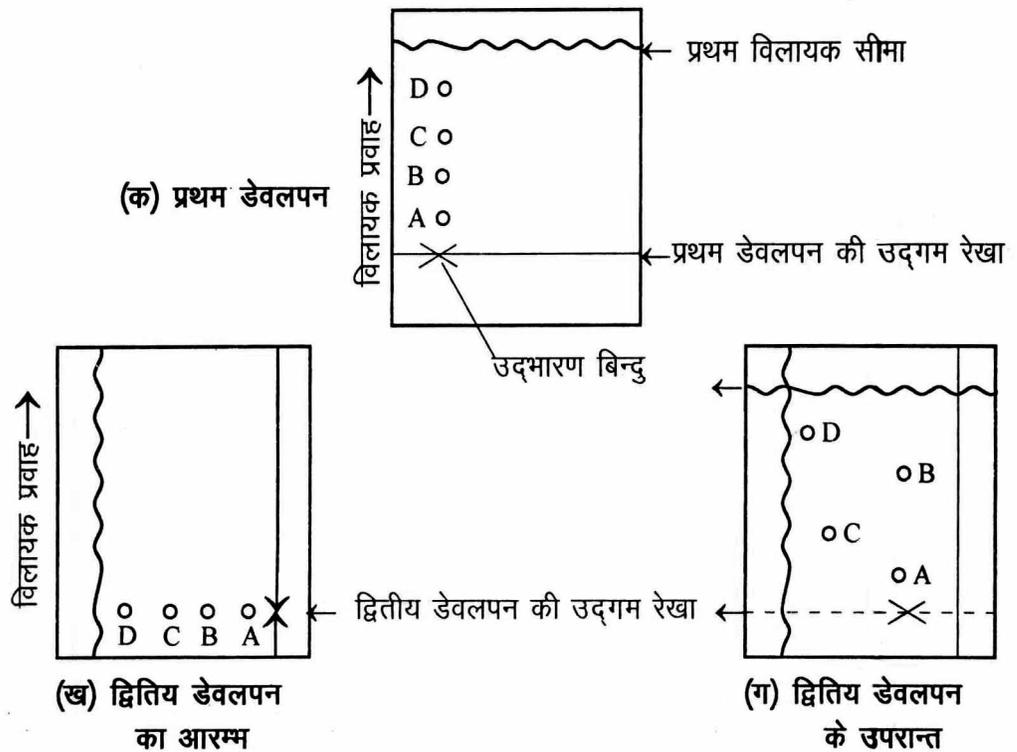
त्रैज्य अथवा वृत्ताकार विकासन विधि में वृत्ताकार वाटमैन फिल्टर पत्र संख्या-1 प्रयोग में लिया जाता है। इसको एक किनारे से केन्द्र तक इस प्रकार काटते हैं कि एक बत्ती अथवा शलाका (wick) जैसे बन जाता है। 1 फिल्टर पत्र के केन्द्र में (शलाका के अन्तिम छोर पर) मिश्रण के विलयन की एक बून्द लगा दी जाती है। एक विलायक से भरी हुई पेट्रीडिश के ऊपरी किनारे पर इस फिल्टर पत्र को रख देते हैं तथा शलाका को इस प्रकार लटका देते हैं कि इसका एक सिरा विलायक में डूबा रहे। विलायक वाष्पित न हो, तथा अन्दर का वातावरण विलायक की वाष्प से संतृप्त हो जाए, इसके लिये पेट्रीडिश को दूसरी पेट्रीडिश से ढक देते हैं। केशनलिका क्रिया द्वारा विलायक शलाका में चढ़ने लगता है और फिल्टर-पत्र पर वृत्ताकार फैलने लगता है। विलायक अपने साथ मिश्रण के अवयव को भी लेकर वृत्ताकार पथ पर आगे बढ़ता है। जैसे-जैसे विलायक आगे बढ़ता है, त्रिज्या बढ़ती जाती है तथा विलायक की गति धीमी होती जाती है। इस प्रकार विभिन्न अवयव पृथक् होते हुए वृत्ताकार निशान बना लेते हैं जैसा कि चित्र 6.4 में दर्शाया गया है।



चित्र 6.4 त्रैज्य अथवा वृत्ताकार विकासन

6.2.2 द्विविमीय पेपर क्रोमैटोग्राफी (Two dimensional Paper Chromatography)

एक विमीय पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा लगभग समान मान वाले बिन्दुओं में अन्तर करना बहुत कठिन हो जाता है। लगभग समान विभेदन मान वाले पदार्थों के विभेदन में द्विविमीय क्रोमैटोग्राफी द्वारा काफी सुधार किया जा सकता है। इस तकनीक में क्रोमैटोग्राफी द्वारा पृथक किए गए मिश्रण की पुनः क्रोमैटोग्राफी की जाती है, पहले की गई क्रोमैटोग्राफी की समकोण (90°) दिशा में। डेवलपन के लिए भी पहले क्रोमैटोग्राफी में प्रयोग में लिए गए विलायक से भिन्न विलायक प्रयोग में लिया जाता है। इस प्रक्रिया में क्रोमैटोग्राफी पेपर की चतुर्भुज पट्टी के एक कोने पर मिश्रण विलयन की एक बून्द दोनों तरफ से लगभग 2-3cm की दूरी पर लगाई जाती है। अब सामान्य आरोही विकासन प्रक्रिया किसी एक विलायक द्वारा, एक दिशा में की जाती है, तथा मिश्रण का पृथक्करण लम्बवत् तल में किया जाता है। जैसा कि चित्र 6.5 में दर्शाया गया है, कि एक विमीय क्रोमैटोग्राफी में A और B दोनों घटक एक दूसरे से सही तरीके से पृथक नहीं हुए हैं। अब पेपर को विलायक हटाने के लिए सुखाया जाता है और फिर उसे समकोण पर, इस प्रकार से घुमा दिया जाता है कि क्रोमैटोग्राम के विकसित घटक क्षैतिज तल में पेपर के निचले हिस्से में आयें।



चित्र 6.5 पेपर द्विविमीय क्रोमैटोग्राफी।

अब क्रोमैटोग्राम को दूसरी दिशा में, दूसरे विलायक द्वारा, जिसमें मिश्रण के विभिन्न घटकों के R_f मान, प्रथम विलायक से भिन्न हो, डेवलप किया जाता है। पहली क्रोमैटोग्राफी के डेवलपन के (दौरान, प्रथम विलायक द्वारा बनायी गई बिन्दुओं की रेखा, द्वितीय विलायक के

नये प्रारम्भ (उद्गम) का कार्य करेगी। यदि R_f के मान पर्याप्त रूप से भिन्न होंगे तो, द्वितीय डेवलपन से लगभग अतिव्यापित बिन्दु भी पृथक् हो जाते हैं।

6.3 पेपर क्रोमैटोग्राफी की तकनीक (The Technique of Paper Chromatography)

हालांकि पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा मिश्रण के विभिन्न अवयवों को पृथक् करने की बहुत सी प्रायोगिक विधियाँ ज्ञात हैं किन्तु इन सबकी मूल तकनीक सामान्य है। इसका संक्षिप्त विवरण में निम्न प्रकार से दिया गया है।

6.3.1 क्रोमैटोग्राफी के लिए पेपर तैयार करना (To prepare paper for Chromatography)

एकविमिय पेपर क्रोमैटोग्राफी के लिए सामान्यतः व्हाटमैन फिल्टर पत्र न. 1 की आयतकार (लगभग 25cm × 7cm.) पट्टियाँ (strips) प्रयोग में ली जाती हैं। इस पट्टी के एक सिरे से लगभग 2cm की दूरी पर लेड पेन्सिल से एक रेखा खींच दी जाती है। यह रेखा उद्गम रेखा (origin line) कहलाती है। रेखा पर परीक्षण विलयनों की संख्या के बराबर लगभग समान दूरी पर क्रास के चिन्ह अंकित कर दिये जाते। इन्हीं पर परीक्षण विलयन का बिन्दु लगाया जाता है।

6.3.2 विलयन का बिन्दुअंकन करना (Spotting of the Solution)

विलयन का बिन्दुअंकन करने से हमारा अभिप्राय परीक्षण के लिए दिये गये। मिश्रण विलयन को पेपर पर लगाना है। इस कार्य के लिए बारीक केशिका नलियाँ (capillary tubes) प्रयुक्त की जाती हैं। जितनी कम मात्रा में परीक्षण मिश्रण प्रयुक्त किया-जाता है, उतना ही अधिक मिश्रण के अवयवों का विभेदन होता है। इस विधि द्वारा लगभग 0.01 g पदार्थ पृथक्करण में सक्षम होता है।

नई केशिका नली द्वारा परीक्षण विलयन को बिन्दु (spot) के रूप में (थोड़ी मात्रा में) क्रोमैटोग्राफी पेपर की उद्गम लाइन पर लगा दिया जाता है। इस बिन्दु को उद्धारण बिन्दु (loading spot) कहते हैं। प्रत्येक बिन्दु की पहचान के लिए पेन्सिल से चिह्न अंकित कर दिये जाते हैं। इस बिन्दु को अब ही तरह सूखने दिया जाता है।

6.3.3 क्रोमैटोग्राम का विकासन (Development of Chromatogram)

काँच के जार में कुछ मिली लीटर उचित विलायक (निक्षालक विलायक) भर दिया जाता है। विलायक का चुनाव इस तथ्य पर आधारित होता है कि दिए गए परीक्षण मिश्रण में उपस्थित विभिन्न अवयवों के R_f मान उस विलायक में भिन्न होने चाहिए। इसके बाद कागज की पट्टिका को जार में इस प्रकार लटका दिया जाता है कि इसका बिन्दु (spot) वाला सिरा विलायक में डूब जावे लेकिन बिन्दु नहीं डूबे। इसका हमें ध्यान रखना होगा। अन्त में जार को ढक्कन से ढक कर इसी प्रकार कुछ देर के लिए रख दीजिए, ताकि विलायक का वाष्पीकरण

न हो सके। केशनली क्रिया द्वारा विलायक फिल्टर पत्र (कागज की पट्टिका) पर ऊपर चढ़ता है तथा अपने साथ इस मिश्रण के अवयवों को भी लेकर ऊपर की ओर ले जाता है। R_f मान अलग होने के कारण मिश्रण के घटकों (components) का पृथक्करण होना प्रारम्भ हो जाता है। जब विलायक अधिकतम ऊँचाई तक पहुँच जाता है तब प्रयोग को रोक कर, पेपर को जार से बाहर निकाल लिया जाता है। विलायक की सीमा (front) को पेंसिल से अंकित कर दिया जाता है।

6.3.4 क्रोमैटोग्राम का शुष्कन एवं अवयवों को चिन्हित करना

(Drying of Chromatogram and Locating the Components)

इस अध्याय में वर्णित किसी भी विधि द्वारा क्रोमैटोग्राम का विकास कर, फिल्टर पत्र को जार से बाहर निकाल कर विलायक की ऊपरी सीमा (solvent front) को पेंसिल से चिन्ता कर लिया जाता है। फिर क्रोमैटोग्राम को ओवन में कुछ देर रख कर सुखा लिया जाता है। शुष्कन के लिये पंखे अथवा हेयर ड्रायर का, भी प्रयोग किया जा सकता है। शुष्कन के बाद पृथक् हुए अवयवों को चिन्हित किया जाता है। यदि पृथक् होने वाले अवयव रंगीन हों, तो प्रत्येक अवयव के लिए क्रोमैटोग्राम पर पृथक् धब्बा दिखाई देता है। यदि मिश्रण के अवयव रंगहीन हों तो उन्हें चिन्हित करने के लिए पहले स्थापक अभिकर्मक द्वारा रंगीन किया जाता है। यह स्थापक अभिकर्मक सामान्यतः वर्णजनिक होते हैं, अतः इन्हें वर्णजनिक अभिकर्मक भी कहते हैं। इनको हम स्प्रे करके (फुहार डालकर) अथवा इनके विलयन में पेपर को डुबोकर बिन्दुओं को देखा जा सकता है। इन्हें स्प्रेइंग अभिकर्मक भी कहते हैं। यह अभिकर्मक ठोस, द्रव अथवा गैस भी हो सकते हैं। कुछ पदार्थों में जैसे ऐमीनों अम्लों में, जहाँ स्थापक अभिकर्मक निनहाइड्रिन उपयोग में लिया जाता है, फुहार डालने के बाद क्रोमैटोग्राम को 105 - 110°C तक 5-6 मिनट गर्म करना आवश्यक होता है, चूँकि इसके बाद ही क्रिया पूर्ण होती है तथा रंगीन धब्बे दिखाई देते हैं। बिन्दुओं के केन्द्र का स्थान निर्धारित करने के पश्चात् परीक्षण मिश्रण के प्रत्येक अवयव के R_f मानों की गणना कर ली जाती है।

6.4 प्रयोग 1: अमीनो अम्लों के मिश्रण के पृथक्करण का द्विविमिय पेपर क्रोमैटोग्राफी तकनीक द्वारा अध्ययन

आवश्यक सामग्री -

- (i) द्विविमिय आरोही क्रोमैटोग्राफी के लिए टैंक अथवा ऐसा पात्र उपलब्ध न होने पर काँच का जार
- (ii) व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या - 1 की 10cm अथवा 20cm वर्गाकार शीट
- (iii) केशनलिका
- (iv) अमीनों अम्लो का मिश्रण (जैसे ग्लाइसिन, आर्जिनिन आदि का मिश्रण)

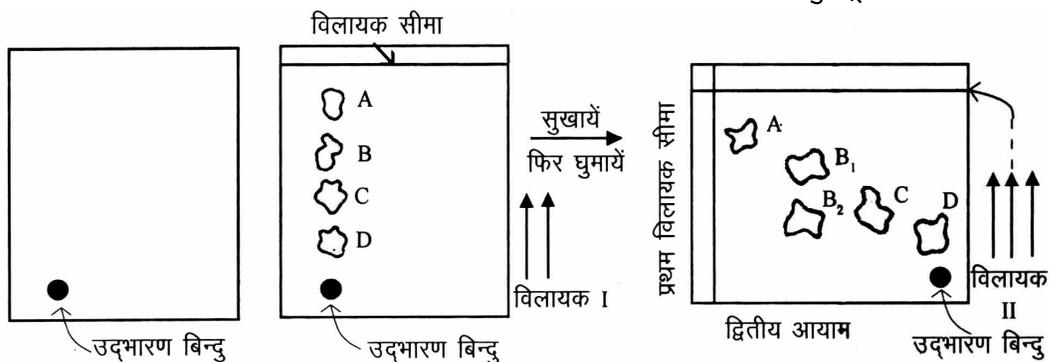
- (v) कुछ विलायक जैसे, एथेनॉल, तृतीयक ब्यूटेनॉल, आइसोप्रोपेनॉल फीनॉल, अमोनिया इत्यादि
- (vi) निनहाइड्रिन (स्थापक अभिकर्मक के रूप में)
- (vii) स्प्रे उपकरण एवं स्टेपलर इत्यादि ।

विधि (Procedure)-

- (i) प्रत्येक अमीनो अम्ल ($2.5\text{mg} / \text{cm}^3$) का 10% जलीय आइसोप्रोपेनॉल में विलयन तैयार कीजिए । इसमें एक बून्द सान्द्र HCl की डालिए । यह $10\mu\text{L}$ विलयन में $25\mu\text{g}$ (माइक्रोग्राम) के समतुल्य होगा । इसी प्रकार प्रत्येक अम्ल की समान मात्रा लेकर अम्लों के मिश्रण का विलयन बना लीजिए ।
- (ii) 200mg निनहाइड्रिन को 100mL ऐसीटोन अथवा एथिलऐसीटेट में घोलकर विलयन बनाते हैं । अथवा निनहाइड्रिन का परिशुद्ध ऐल्कोहॉल में 0.05% विलयन बना लीजिए । यह स्थापक अभिकर्मक (locating reagent) के रूप में कार्य करेगा ।
- (iii) निक्षालक विलयन अथवा निम्नलिखित डेवलपमेंट विलायक तैयार कीजिए (इनमें से किसी भी एक का प्रयोग किया जा सकता है)
 - (अ) एथेनॉल : जल : अमोनिया (जलीय)
8 : 1 : 1 (अनुपात, आयतन से)
 - (ब) प्रोपेनॉल : अमोनिया (जलीय)
7 : 3 (अनुपात, आयतन से)
 - (स) n-ब्यूटेनॉल : ऐसीटिक अम्ल : जल
4 : 1 : 5 (अनुपात, आयतन से)
 - (द) फीनॉल (भार से 80 भाग) जल (भार से 20 भाग)
- (iv) क्रोमेटोग्राम बनाने हेतु वाटमैन फिल्टर पत्र संख्या- 1 की वर्गाकार पट्टी लीजिए । इसके एक सिरे से लगभग 3-5cm दूरी पर एक पेन्सिल से रेखा खींचिए । इस रेखा पर, केशनलिका की सहायता से ऐमीनो अम्लों के मिश्रण के विलयन की एक बून्द लगाइए । इसी रेखा पर शुद्ध ऐमीनों अम्लों के विलयन (मानक) की बून्द लगाइए । किन्हीं दो बिन्दुओं के मध्य कम से कम 1 cm की दूरी अवश्य होनी चाहिए अन्यथा बून्दें फैलकर एक दूसरे में मिल सकती हैं । गर्म वायु से इस क्रोमैटोग्राम को सुखाइए ।
- (v) एक उपयुक्त विलायक मिश्रण (फीनॉल जल, उपरोक्त लिखे अनुसार), विलायक तंत्र टैंक या काँच के जार में डालिए । अब इस जार में क्रोमैटोग्राम इस तरह से लटकाओ कि फिल्टर पत्र का निचला सिरा लगभग 1 cm तक विलायक में डूबा रहे, लेकिन नमूने की बिन्दुओं वाली पेन्सिल रेखा विलायक की सतह से ऊपर रहे । जार को ढक दो और क्रोमैटोग्राम को विकसित होने दीजिए । जब विलायक फिल्टर पत्र की तीन चौथाई ऊँचाई तक चढ़ जाए, तो फिल्टर पत्र को जार से बाहर निकाल लीजिए ।

विलायक की सीमा को पेंसिल से चिह्नित कर लीजिए । फिल्टर पत्र को सूखने दीजिए, जिससे विलायक का वाष्पन हो जाए ।

- (vi) अब इस पेपर को 90° के कोण पर घुमाये जिससे कि वास्तविक डाट कागज के दायीं ओर आ जावे, बायीं ओर नहीं रहे । अब इस पेपर को दूसरे पात्र (जिसमें n-ब्यूटेनॉल + ऐसीटिक अम्ल + जल, विलायक के रूप में मौजूद हों) में रख दीजिए एवं पूर्ववत क्रोमैटोग्राम को विकसित होने दिजिए । जब विलायक फिल्टर पत्र पर तीन चौथाई ऊँचाई तक चढ़ जाए, तब फिल्टर पत्र को जार से बाहर निकाल कर विलायक की सीमा को चिह्नित कर लीजिए । फिल्टर पत्र को विलायक के वाष्पन हेतु सूखने दीजिए ।



चित्र 6.6 द्विआयामी पेपर क्रोमैटोग्राफी तकनिक का प्रदर्शन

- (vii) सूखने के पश्चात् फिल्टर पत्र पर निनहाइड्रिन विलयन की फुहार डालिए और इसे गर्म वायु के प्रवाह से सुखाइए अथवा ओवन में $110-120^\circ\text{C}$ ताप पर 5-10 मिनट के लिए रखें । इसके पश्चात फिल्टर पत्र अवयवों के चिह्न बैंगनी रंग के गोल धब्बों के रूप में दिखाई देने लगेंगे ।
- (viii) इन धब्बों के केन्द्र को पेंसिल से चिह्नित कीजिए तथा इस धब्बे के केन्द्र व विलायक सीमा की मुख्य रेखा से दूरी नाप कर R_f ही मान की गणना कीजिए ।
- (ix) प्रेक्षित R_f मानों की तुलना मानक R_f मानों से करके अवयवों की पहचान की जाती है । एमीनो अम्लों के मानक R_f मान निम्न हैं-

एमीनो अम्लों के मानक R_f मान

एमीनो अम्ल	R_f मान
एलेनिन	0.35
ऐस्पार्टिक अम्ल	0.13
आर्जिनिन	0.15
ग्लुटैमिक अम्ल	0.01
लाइसिन	0.02
ल्यूसिन	0.55

नोट :- निनहाइड्रिन को त्वचा के संपर्क में नहीं आने देना चाहिए, क्योंकि त्वचा के सम्पर्क में आने पर यह बैंगनी रंग के दाग छोड़ देता है जो काफी दिन तक छूटते नहीं हैं ।

6.5 प्रयोग 2 : दिए गये शर्कराओं के मिश्रण से शर्कराओं को पेपर क्रोमैटोग्राफी की सहायता से पृथक् करना । (To Separate Sugars from the given mixture of Sugars by Paper Chromatographie Method)

आवश्यक सामग्री-

- (i) व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या - 1
- (ii) क्रोमैटोग्राफी टैंक या काँच का जार
- (iii) केशनलिका
- (iv) शर्कराओं का मिश्रण : (d-फ्रुक्टोस, d-ग्लूकोस या अन्य शर्करा जैसे स्यूक्रोस, गैलेक्टोस इत्यादि)
- (v) स्थापक अभिकर्मक : (p-ऐनिसिडीन हाइड्रोक्लोराइड का 1.5% विलयन)
- (vi) विलायक तंत्र :

(अ) n ब्यूटेनॉल	: ग्लैशियल ऐसीटिक अम्ल	: जल
4	: 1	: 5 अनुपात में
(ब) n ब्यूटेनॉल	: पिरिडीन	: जल
6	: 4	: 3 अनुपात में

क्रिया-विधि :

- (i) व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या - 1 की एक पट्टी (12cm × 1.5cm) लीजिए और उसके एक सिरे से लगभग 1cm दूरी पर एक उद्गम रेखा खींचिए ।
- (ii) दिये गये शर्कराओं के मिश्रण के विलयन से एक बून्द मूल रेखा के बीच में, केशनलिका की सहायता से डालिए तथा फिल्टर पत्र को सूखने दीजिए ।
- (iii) (फिल्टर पत्र को क्रोमैटोग्राफी टैंक अथवा काँच के जार में, जिसमें निक्षालक विलयन (n-ब्यूटेनॉल : ग्लैशियल ऐसीटिक अम्ल जल ; 4 : 1 : 5 अनुपात में) है, इस प्रकार उर्ध्वधर लटकाइए कि पेपर के नीचे का सिरा विलायक में डूबा रहना चाहिए, लेकिन नमूने की बिन्दु वाली पेन्सिल रेखा विलायक की सतह से ऊपर रहे । जार को ढक दो और क्रोमैटोग्राम को विकसित होने दो ।
- (iv) जब विलायक फिल्टर पत्र की तीन चौथाई ऊँचाई तक चढ़ जाए, तब फिल्टर पत्र को जार से बाहर निकाल लो । विलायक की सीमा को चिह्नित करो और फिल्टर पत्र को सूखने दो जिससे विलायक का वाष्पन हो जाए ।
- (v) चूंकि शर्कराओं के चिह्न (spots) ज्यादातर रंगहीन होते हैं, अतः दिखाई नहीं देते हैं । उन्हें रंगीन बनाने के लिए एक स्थापक अभिकर्मक (locating) p-ऐनिसिडीन हाइड्रोक्लोराइड के 1.5% विलयन की फुहार कीजिए । पेपर को ओवन में 80°C से

100°C पर 5 से 10 मिनट तक शुष्क करेंगे। शर्करा पीले-भूरे धब्बों के रूप में पृथक् हो जाएगी।

- (vi) R_f मानों की गणना कर तथा मानक मानों से तुलना कर अवयव की पहचान कर ली जाती है।

6.6 प्रयोग 3: दूध में लेक्टोस (Lactose) की उपस्थिति का अवरोही पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा अध्ययन करना। (To Study the presence of lactose in milk by descending Paper Chromatography)

आवश्यक सामग्री -

- (i) व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या - 1 की बड़ी पट्टी (शीट)
- (ii) अवरोही पेपर क्रोमैटोग्राफी के लिए टैंक,
- (iii) माइक्रोपिपेट,
- (iv) दूध
- (v) लेक्टोस, ग्लूकोस, फ्रुक्टोस, गैलेक्टोस ट्राइक्लोरोऐसीटिक अम्ल
- (vi) ऐनिलीनथैलेट अभिकर्मक,
- (vii) n-ब्यूटेनॉल, ऐसीटिक अम्ल विलायक

सिद्धान्त -

किसी मिश्रण के विभिन्न अवयवों के R_f मान, समान विलायक में यदि समान हैं अथवा मिश्रण में अन्य अवयवों या वैद्युत अपघट्य की उपस्थिति के कारण यदि शुद्ध अवस्था में R_f मान में परिवर्तन हो रहा है तो ऐसी अवस्था में केवल R_f के मान की सहायता से किसी विशेष अवयव पहचान नहीं कर सकते। ऐसी अवस्था में किसी अवयव की पहचान की निश्चितता को बढ़ाने के लिए उस पदार्थ को मिश्रण में मिलाया जाए। उस पदार्थ को मिश्रण में मिलाने पर विकसित क्रोमैटोग्राम पर प्राप्त (spot) के आकार में वृद्धि या रंग से उस अवयव की उपस्थिति सुनिश्चित की जा सकती है।

क्रिया-विधि :

- (i) लेक्टोस, ग्लूकोस व गैलेक्टोस का 1% (w/v) जलीय विलयन तैयार कीजिए। ट्राइक्लोरोऐसीटिक अम्ल का 10% (w/v) जलीय विलयन भी तैयार कीजिए।
- (ii) एक परीक्षण नलिका में 1 mL दूध, 4 mL जल और 5 mL अम्ल को मिश्रित कीजिए तथा इस नलिका को कुछ मिनट रख दीजिए। दूध का विप्रोटीनीकरण जाएगा। इसे व्हाटमैन फिल्टर पत्र न. 1 से छान लीजिए। छनित ही दूध का निष्कर्ष होगा।
- (iii) पेपर के निचले सिरे को सेरेटेड (serrated) किनारे के रूप में काटेंगे तथा उपरी सिरे से 8 cm दूरी पर एक समानान्तर रेखा खींचेंगे। 2.3cm दूरी पर उद्भ्रान्त बिन्दु (x)

के चिह्न पेंसिल से अंकित करेंगे । अब फिल्टर पत्र पर निम्नलिखित विलयन केश नलिका की सहायता से लगाएंगे ।

- (1) 5 μ L लेक्टोस विलयन (L माइक्रोलीटर)
 - (2) 20 μ L दूध का निष्कर्ष
 - (3) 10 μ L लेक्टोस विलयन
 - (4) 15 μ L लेक्टोस विलयन + 5 μ L ग्लूकोस + 5 μ L गैलेक्टोस विलयन
 - (5) 20 μ L दूध निष्कर्ष + 5 μ L लेक्टोस विलयन
- (i) पहले बताये अनुसार फिल्टर पत्र को विलायक में लटकायेंगे और क्रोमैटोग्राम को विकसित होने देंगे ।
 - (ii) विकसित होने के बाद क्रोमैटोग्राम को विलायक पात्र में से निकालकर वायु में शुष्क होने के लिए छोड़ देंगे ।
 - (iii) शुष्क क्रोमैटोग्राम को ऐनिलीनथैलेट के विलयन में डुबोकर विकसित करेंगे ।
 - (iv) यह पाया गया कि प्रयुक्त धब्बों में पदार्थ (लेक्टोस) की मात्रा बढ़ाने पर विकसित धब्बों का आकार बढ़ता है ।
 - (v) मिलाये गये लेक्टोस की उपस्थिति व अनुपस्थिति में, दूध के निष्कर्ष में, पृथक धब्बों की तुलना करने पर दूध में लेक्टोस की उपस्थिति को सुनिश्चित करता है ।
 - (vi) इस प्रयोग द्वारा हम दूध के नमूने में लेक्टोस की लगभग सान्द्रता (g/100mL) ज्ञात कर सकते हैं ।

6.7 सारांश (Summary)

- पेपर क्रोमैटोग्राफी ज्ञात क्रोमैटोग्राफी की समस्त तकनीकों में सरलतम तथा सर्वाधिक प्रचलित तकनीक है ।
- इसकी तीन मूलभूत आवश्यकताएं होती हैं -
 - (अ) आधार, (ब) उपयुक्त विलायक में पृथक किए जाने वाले पदार्थों का मिश्रण तथा (स) निक्षालक विलायक
- इसमें व्हाटमैन फिल्टर पत्र संख्या - 1 का अधिशोषक (आधार) के रूप में उपयोग किया जाता है ।
- मंदक उपादान (R_f value) का मान कई कारकों पर जैसे पेपर की प्रकृति प्रवाह की दिशा, विलायक, ताप, इत्यादि पर निर्भर करता है ।
- पृथक्करण एक दिशा में किया गया है अथवा दो दिशाओं में - इस आधार पर हम क्रोमैटोग्राफी का क्रमशः एक विमिय अथवा द्विविमिय पेपर क्रोमैटोग्राफी में वर्गीकृत कर सकते हैं ।
- एक विमिय पेपर क्रोमैटोग्राफी में पेपर के विकासन की क्रिया तीन प्रकार की हो सकती है - आरोही, अवरोही तथा त्रैज्य अथवा वृत्ताकार विकासन ।

- मिश्रण के विभिन्न अवयव यदि रंगीन हैं तो क्रोमैटोग्राम पर पृथक धब्बे दिखाई देते हैं । यदि वह रंगहीन हैं तो हम स्थापक अभिकर्मक द्वारा इन्हें रंगीन करते हैं ।
 - इस तकनीक का उपयोग आप रसायन विज्ञान, जीव विज्ञान, जीव रसायन विज्ञान और कई अन्य क्षेत्रों में सफलता पूर्वक कर सकते हैं ।
-

6.9 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

- (i) Text Book of Organic Practical Chemistry : A.I. Vogel
- (ii) Introductory Practical Bio Chemistry : S.K. Sawhney and Randhir Singh

इकाई 7

गुणात्मक विश्लेषण : कार्बनिक यौगिकों के विशिष्ट परीक्ष- I

Qualitative Analysis : Specific Tests of Organic Compounds-I

इकाई की रूपरेखा

- 7.0 उद्देश्य
- 7.1 प्रस्तावना
- 7.2 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण : प्रारम्भिक विश्लेषण
- 7.3 तत्वों के परीक्षण,
- 7.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण
- 7.5 विभिन्न क्रियात्मक समूहों के लिए कुछ व्यक्तिगत परीक्षण
- 7.6 सारांश
- 7.8 शब्दावली
- 7.8 संदर्भ ग्रंथ

7.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के बाद

- आप जानेंगे कि कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण एक निश्चित में किया जाता है।
- आप इन पदार्थों के प्रारम्भिक परीक्षणों से अवगत हो जायेंगे ।
- आप विभिन्न तत्वों के परीक्षणों से परिचित हो जाएंगे ।
- आप इन यौगिकों में उपस्थित विभिन्न क्रियात्मक समूहों की पहचान कर सकने में सक्षम हो जाएंगे।

7.1 प्रस्तावना (Introduction)

कार्बनिक यौगिकों के गुणात्मक विश्लेषण की प्रक्रिया क्रमबद्ध तरीके से ही जाती है । इसमें प्रयुक्त विभिन्न पदों में सर्वप्रथम यौगिक के भौतिक गुणों, जो कि यौगिक को पहचानने में अत्याधिक सहायक होते हैं, प्रारम्भिक परीक्षण के तौर पर किये जाते हैं । इसके उपरान्त कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित तत्वों का परीक्षण गुणात्मक विश्लेषण का एक महत्वपूर्ण हिस्सा है । कार्बनिक यौगिकों की क्रियाशीलता उनके क्रियात्मक समूह के कारण होती है, तथा समान क्रियात्मक समूह वाले यौगिकों के गुण समान होते हैं। क्रियात्मक समूह से श्रेणी जात होने पर उस श्रेणी के सदस्य की व्यक्तिगत पहचान की जाती है । इन यौगिकों के निश्चयात्मक परीक्षणों के उपरान्त इन सदस्यों के व्युत्पन्नों का संश्लेषण किया जाता है । इस अध्याय में हम कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित क्रियात्मक समूह की पहचान को क्रमबद्ध तरीके से पढ़ेंगे

तथा इसके अगले अध्यायों में हम निश्चयात्मक परीक्षण तथा व्युत्पन्नों का संश्लेषण विस्तारपूर्वक पढ़ेंगे ।

7.2 कार्बनिक यौगिकों का गुणात्मक विश्लेषण : प्रारम्भिक परीक्षण (Qualitative Analysis of Organic Compounds : Preliminary Tests)

प्रारम्भिक परीक्षण में यौगिक के भौतिक गुणों जैसे अवस्था, रंग, गंध, विलेयता, इत्यादि का अध्ययन किया जाता है । कार्बनिक यौगिकों की पहचान हेतु यह भौतिक गुण कुछ विशेष सूचनाएं देते हैं । यहाँ कुछ गुणों को विस्तारपूर्वक बताया गया है -

7.2.1 भौतिक अवस्था

प्रयोगशाला के ताप व दाब पर (सामान्य ताप व दाब पर) यौगिक कि भौतिक अवस्था ठोस या द्रव, अम्ल ठोस या श्यान है, इसे नोट कर लिया जाता है । इस अवस्था से यौगिकों को पहचानने का अनुमान लगाया जाता है जैसे कि कार्बोहाइड्रेट ठोस अवस्था में होता है तथा ऐसीटोन द्रव होता है, इत्यादि ।

7.2.2 रंग

यौगिकों के रंग उनकी पहचान में बहुत हद तक सहायक होते हैं । जैसे शुद्ध फीनॉल रंगहीन होता है, परन्तु रखे रहने पर यह ऑक्सीकरण के कारण मरे रंग में बदल जाता है । सामान्यतः वह यौगिक जिनमें नाइट्रोजन उपस्थित होता है, पीले रंग के होते हैं । जैसे, आर्थो नाइट्रोऐनिलीन, नाइट्रोबेंजीन, इत्यादि ।

7.2.3 गंध

कार्बनिक यौगिक विशिष्ट गंध युक्त होते हैं । इन यौगिकों की अभिलक्षणिक गंध इनकी पहचान में बहुत सहायक होती है । उदाहरणार्थ -

- (i) फलों जैसी रूचिकर गंध - एस्टर, ईधर तथा कुछ हैलोजन द्वारा विस्थापित ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन जैसे क्लोरोफार्म, कार्बनटेट्राक्लोराइड आदि ।
- (ii) मछली जैसी गन्ध - ऐरोमैटिक ऐमीन ।
- (iii) कार्बोल्डिक गन्ध - फीनॉल व उसके व्युत्पन्न ।
- (iv) कड़वे बादाम जैसी गन्ध - नाइट्रोबेन्जीन, बेन्जैल्डिहाइड, नाइट्रोटॉलुईन, आदि।
- (v) तीक्ष्ण-चुम्बने वाली गंध - ऐसीटिक अम्ल, फार्मिक अम्ल ।

7.2.4 विलेयता

विलेयता के आधार पर यौगिकों को दो श्रेणियों में बांटा गया है ।

- (i) पानी घुलनशील यौगिक तथा (ii) पानी में अघुलनशील ।

ऐल्कोहॉल, यूरिया, थायोरिया, निम्नतर कार्बोहाइड्रेट, ऐलिफैटिक अम्ल, आदि जल में घुलनशील होते हैं ।

नाइट्रो यौगिक, ऐल्डिहाइड व कीटोन आदि जल में अघुलनशील होते हैं ।

7.2.5 ज्वलन परीक्षण

कार्बनिक यौगिक का कुछ भाग, पॉर्सेलीन के टुकड़े, काँच की छड़ या स्पेचुला पर लेकर बुन्सेन बर्नर की ज्वाला में जलाने पर यदि पदार्थ काले धुएँ की ज्वाला के साथ जलता है तो वह एरोमैटिक होता है जैसे बेन्जीन, फीनाॅल इत्यादि । परन्तु यदि वह बिना धुएँ की ज्वाला के साथ जलता है जो वह ऐलिफैटिक होता है, जैसे ऐथिल ऐल्कोहॉल, ऐसीटोन इत्यादि ।

7.2.6 यौगिक की प्रकृति

कार्बनिक यौगिक, अम्लीय, क्षारीय, फीनाॅलिक अथवा उदासीन प्रकृति के हो सकते हैं ।

(क) यौगिक की प्रकृति जानने के लिए हम सर्वप्रथम लिटमस पत्र पर यौगिक के जलीय विलयन अथवा द्रव होने पर एक या दो बूंद यौगिक को लिटमस पत्र पर डाल कर देखते हैं ।

(i) अम्लीय यौगिक नीले लिटमस पत्र को लाल कर देता है ।

(ii) क्षारीय यौगिक लाल लिटमस पत्र को नीला कर देता है ।

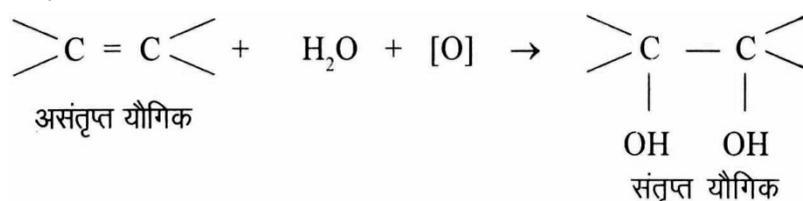
(iii) उदासीन यौगिक का लिटमस पत्र पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता ।

(ख) सोडियम बाइकार्बोनेट से क्रिया कराने पर अम्लीय प्रकृति वाले यौगिक, बुदबुदाहट के साथ उसमें विलेय हो जाते हैं । परन्तु फीनाॅलिक प्रकृति वाले यौगिक कोई भी बुदबुदाहट नहीं देते हैं ।

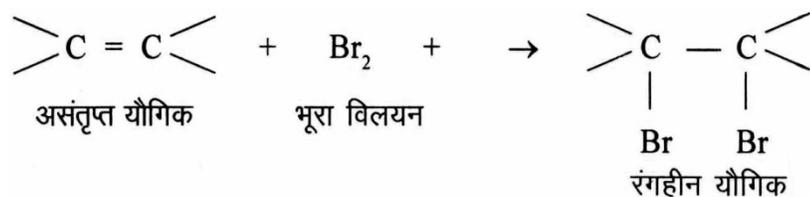
7.2.7 असंतृप्ता का परीक्षण

कार्बनिक पदार्थ में यदि द्विबंध या त्रिबंध उपस्थित हो तो, उसकी उपस्थिति अर्थात् असंतृप्ता का परीक्षण निम्न प्रकार से किया जा सकता है-

(i) पदार्थ की थोड़ी सी मात्रा (0.5g अथवा 2mL) जल या ऐसीटोन में विलेय लीजिए । इसमें 5- 7 बूंद बेयर अभिकर्मक (1% KMnO_4 का क्षारीय विलयन) डालकर हिलाइये । हिलाने पर यदि KMnO_4 का बैंगनी रंग अदृश्य हो जाता है, तो यौगिक असंतृप्त होगा ।



(ii) पदार्थ की थोड़ी सी मात्रा को CHCl_3 अथवा CCl_4 में घोलकर उसमें पूर्वक ब्रोमीन का CCl_4 में बना 2% विलयन डालिए । ब्रोमीन का भूरा रंग अदृश्य हो जाता है ।



7.3 तत्वों के परीक्षण (Detection of Elements)

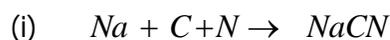
सभी कार्बनिक यौगिकों में कार्बन तथा हाइड्रोजन तो होते ही हैं, परन्तु इनके अतिरिक्त ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजन आदि तत्व भी हो सकते हैं। यौगिक में उपस्थित इन तत्वों का यदि पता चल जाए, तो उनमें उपस्थित क्रियात्मक समूह का परीक्षण करना आसान हो जाता है। कार्बनिक यौगिकों में तत्व सहसंयोजक बंधों से जुड़े होते हैं। अतः इन तत्वों के परीक्षण हेतु इन पदार्थों को आयनिक अकार्बनिक पदार्थ में परिवर्तित किया जाता है। आयनिक यौगिकों में परिवर्तन की कई विधियाँ हैं परन्तु इनमें से लैसे विधि प्रमुख है।

7.3.1 लैसे विधि (Lassaigne's method)

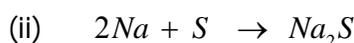
कार्बनिक पदार्थों को आयनिक अकार्बनिक पदार्थों में परिवर्तित करके उपस्थित तत्वों के लिए आवश्यक परीक्षण किये जाते हैं। इसके लिए कार्बनिक पदार्थ की सोडियम धातु के साथ उच्च ताप पर क्रिया करवायी जाती है। इससे यौगिक में उपस्थित तत्व सोडियम धातु से क्रिया करके आयनित होने वाले सोडियम लवण बना लेते हैं। ये लवण जल में घुलनशील होते हैं तथा जल में घुलने पर यह आयनित होकर, यौगिक में उपस्थित विभिन्न तत्वों की जाँच को आसान कर देते हैं।

सोडियम निष्कर्ष या लैसे विलयन बनाना

इस विधि में सर्वप्रथम सोडियम धातु का एक ताजा कटा हुआ, छोटा या टुकड़ा लीजिए और उसे फिल्टर पेपर से पोंछकर एक शुष्क ज्वलन नली में डाल दीजिए। इस नली को ध्यानपूर्वक बर्नर पर गर्म कीजिए जब तक कि सोडियम की चमकदार श्वेत गोलिका (Globule) न बन जाए। अब इसमें थोड़ी सी मात्रा में (ठोस है तो चावल के दाने के बराबर और यदि द्रव है तो दो-तीन बूंद) कार्बनिक पदार्थ डालकर सावधानी पूर्वक पहले धीरे - धीरे फिर तेजी से गर्म कीजिए। जब ज्वलन नली का पैदा रक्त हो जाए तब उसे आसुत जल से आधी मरी हुई पॉर्सी लेन की प्याली अथवा एक क्वथन नली, जिसमें लगभग 10mL आसुत जल है, में डाल दीजिए। इससे ज्वलन नली टूट जाती है। यदि वह नहीं टूटे तो उसे एक काँच की छड़ से तोड़ देते हैं। इस विलयन को उबाल कर छान लेते हैं। इस छनित को हम लैसे विलयन या सोडियम निष्कर्ष कहते हैं। सामान्यतः सोडियम निष्कर्ष रंगहीन होता है और यदि यह रंगहीन नहीं हो तो पुनः उपर्युक्त विधि से सोडियम निष्कर्ष बनाना चाहिए। सोडियम निष्कर्ष बनाने के प्रक्रम में निम्नलिखित अभिक्रियाएँ होती हैं।



सोडियम साइनाइड

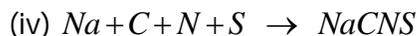


सोडियम सल्फाइड,

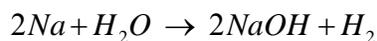


सोडियम हैलाइड

यदि कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन तथा सल्फर दोनों उपस्थित हैं तब सोडियम दोनों से अभिक्रिया करके सोडियम थायोसाइनेट बनाता है ।



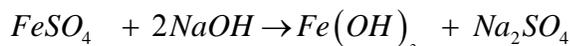
सोडियम के आधिक्य से कास्टिक सोडा (NaOH) भी बनता है ।



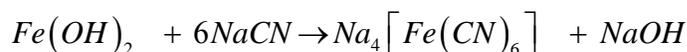
इस प्रकार प्राप्त लैंसे विलयन से तत्वों के परीक्षण निम्न प्रकार करते हैं -

(क) **नाइट्रोजन के लिए परीक्षण -**

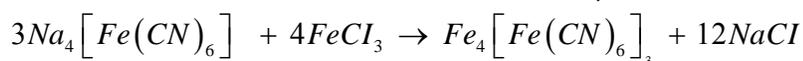
परखनली में सोडियम निष्कर्ष की थोड़ी सी मात्रा लेकर उसमें ताजा बनाया हुआ फेरस सल्फेट का विलयन बराबर मात्रा में डालिए तथा इसमें एक दो बूंद सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की डालिए । काई जैसा हरा अवक्षेप प्राप्त होगा, जो कि फेरस हाइड्रॉक्साइड का होता है । यह अवक्षेप किसी भी दिशा में नाइट्रोजन की उपस्थिति का संकेत नहीं देता क्योंकि यह नाइट्रोजन की अनुपस्थिति में भी बन जाता है । इस विलयन को अब गर्म करके ठण्डा कीजिए तथा इसमें फेरिक क्लोराइड की कुछ बूंद व तीन चार बूंद सांद्र हाइड्रोक्लोरिक या सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की मिलाइए । यदि परखनली में विलयन का रंग हरा या प्रशियन नीला हो जाए अथवा प्रशियन हरे-नीले रंग का अवक्षेप आये, तो यह इस कार्बनिक पदार्थ में नाइट्रोजन की उपस्थिति बताता है । विभिन्न अभिक्रियाएं जो इस प्रक्रिया में होती हैं, वह इस प्रकार हैं -



हरा अवक्षेप



सोडियम फेरोसायनाइड



फेरी फेरो सायनाइड (प्रशियन नीला रंग)

(ख) **सल्फर के लिए परीक्षण :** लैंसे विलयन द्वारा सल्फर के लिए निम्नलिखित तीन परीक्षण किये जाते हैं -

(i) **लेड ऐसीटेट परीक्षण :** सोडियम निष्कर्ष को एक परखनली में लीजिए और इसे ऐसीटिक अम्ल (CH₃COOH) द्वारा अम्लीय बनाकर लेड ऐसीटेट का विलयन डालिए । लेड सल्फाइड का काला अवक्षेप प्राप्त होना, सल्फर की उपस्थिति को दर्शाता है ।

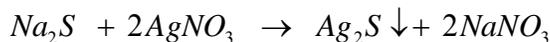


(ii) **सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड परीक्षण -** लैंसे विलयन कि कुछ मात्रा परखनली में ले लीजिए तथा उसमें ताजा तैयार किये हुआ सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड विलयन मिलाइए । बैंगनी अथवा नील-लोहित (purple) रंग का आना, सल्फर की उपस्थिति बताता है ।



सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड सोडियम थायोनाइट्रोप्रुसाइड (बैंगनी रंग)

- (iii) **सिल्वर नाइट्रेट परीक्षण** - 1mL सोडियम निष्कर्ष परखनली में लीजिए और उसमें ऐसीटिक अम्ल का आधिक्य डाल कर विलयन को अम्लीय बना लीजिए। अब थोड़ा सा सिल्वर नाइट्रेट का विलयन डालिए। सिल्वर सल्फाइड का काले रंग का अवक्षेप प्राप्त होना सल्फर की उपस्थिति को दर्शाता है।

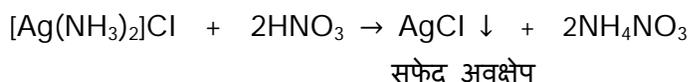
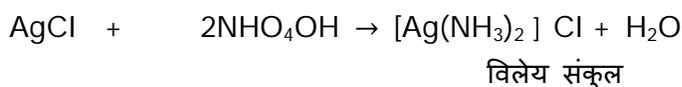
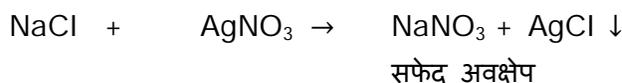


सिल्वर सल्फाइड (काला)

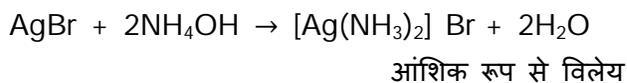
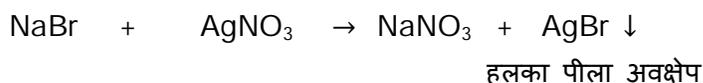
(ग) हैलोजेन (Cl, Br, तथा I) के लिए परीक्षण

सिल्वर नाइट्रेट परीक्षण - सोडियम निष्कर्ष को तनु नाइट्रिक अम्ल के साथ अम्लीय कर कुछ मिनटों के लिए उबालिए ताकि (यदि नाइट्रोजन एवं सल्फर उपस्थित हों तो) HCN तथा H₂S बाहर निकल जाएं। ठण्डा करके विलयन में सिल्वर नाइट्रेट का विलयन डालिए। अवक्षेप प्राप्त होता है, जिसके रंग व उस अवक्षेप की अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में विलेयता के आधार पर क्लोरीन, ब्रोमीन व आयोडीन का परीक्षण करते हैं।

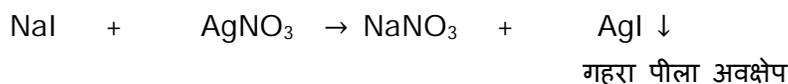
- (i) यदि सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है जो अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में पूर्णतः विलेय हो तथा तनु नाइट्रिक अम्ल डालने पर पुनः आ जाए तो यह क्लोरीन की उपस्थिति दर्शाता है।



- (ii) यदि अवक्षेप हल्के पीले रंग का हो तथा NH₄OH के आधिक्य में घुलता हो अथवा आंशिक रूप से विलेय हो, तो ब्रोमीन उपस्थित है।



- (iii) यदि अवक्षेप पीले रंग का हो तथा वह NH₄OH के विलयन में अविलेय (आधिक्य में भी अविलेय) हो तो आयोडीन उपस्थित होती है

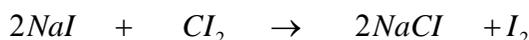


इस परीक्षण में मुख्य कठिनाई यह है कि -

- (i) अवक्षेप की मात्रा कम होती है जिससे उसके रंग की पहचान सही नहीं हो पाती ।
(ii) अवक्षेप की NH₄OH में विलेयता भी ठीक से ज्ञात नहीं हो पाती, इसलिए ब्रोमीन व आयोडीन का दूसरा परीक्षण करते हैं ।

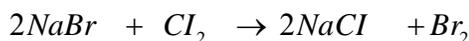
क्लोरोफार्म परत परीक्षण द्वारा ब्रोमीन एवं /अथवा आयोडीन का परीक्षण -

इस परीक्षण में लगभग 3mL लैंसे विलयन परखनली में लेकर उसे तनु HNO³ से अम्लीकृत करें तथा इसमें लगभग 1mL कार्बन टेट्रा क्लोराइड या क्लोरोफार्म डालिए । अब इसमें थोड़ा सा क्लोरीन जल डालकर उसे अच्छी तरह से हिलाइए तथा परखनली को थोड़ी देर रखकर विलयन को स्थिर होने दीजिए । क्लोरोफार्म या कार्बन टेट्रा क्लोराइड भारी होने के कारण नीचे बैठ जाएगा । यदि क्लोरोफार्म या कार्बन टेट्रा क्लोराइड की परत का रंग लाल भूरा या पीला या नारंगी हो जाए तो ब्रोमीन उपस्थित होती है । यदि यह परत बैंगनी हो जाए तो आयोडीन उपस्थित होती हैं ।



क्लोरीन जल बैंगनी

I₂ + क्लोरोफार्म या कार्बनटेट्राक्लोराइड → आयोडीन का इन विलायकों में विलयन
(बैंगनी या गुलाबी रंग)



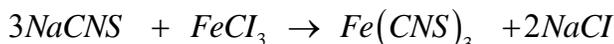
क्लोरीन जल लाल भूरा रंग

Br₂ + क्लोरोफार्म या कार्बन टेट्राक्लोराइड → ब्रोमीन का इन विलायकों में विलयन
(लाल भूरा या नारंगी लाल रंग)

पुनः परखनली में क्लोरीन जल का आधिक्य डालिए तथा इसे अच्छी तरह से हिलाइये । यदि परत का बैंगनी रंग गायब हो जाए एवं उसके स्थान पर लाल भूरा या पीला या नारंगी रंग आ जाए तो आयोडीन के साथ ब्रोमीन भी उपस्थित हैं । यदि परत रंगहीन हो जाए तो ब्रोमीन अनुपस्थित होती हैं ।

(घ) संयुक्त रूप से उपस्थित नाइट्रोजन व सल्फर के लिए परीक्षण -

यदि किसी कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन तथा सल्फर दोनों संयुक्त रूप से उपस्थित हों, तो पहले वर्णन किये गये नाइट्रोजन व सल्फर के परीक्षण सामान्यतः लागू नहीं होते हैं । अतः इनके लिए परखनली में लगभग 2mL सोडियम निष्कर्ष लेकर उसमें कुछ बूंदें FeCl₃ विलयन तथा HCl की मिलाइए । रक्त लाल रंग (फेरिक थायोसायनेट) का आना यह दर्शाता है कि नाइट्रोजन तथा सल्फर संयुक्त रूप से उपस्थित हैं ।



फेरिक थायोसायनेट

(रक्त-लाल रंग)

7.4 कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण

(Classification of Organic Compounds)

यौगिक की प्रकृति जानने के पश्चात् एवं कार्बनिक यौगिक में तत्वों की पहचान के उपरान्त क्रियात्मक समूह की पहचान हेतु हमारे पास काफी सूचना एकत्रित हो जाती है। क्रियात्मक समूह का परीक्षण करने के लिए हम कार्बनिक यौगिकों को निम्न प्रकार से वर्गीकृत कर सकते हैं -

प्रथम समूह : C एवं H युक्त और C,H एवं O युक्त यौगिक

कार्बनिक यौगिकों की प्रकृति	संभावित समूह
अम्लीय	कार्बोक्सिलिक अम्ल,आदि
उदासीन	हाइड्रोकार्बन,एल्कोहॉल,एलिडहाइड,किटोन
फीनॉलिक	फीनॉल,आदि

द्वितीय समूह : C, H,(O) तथा नाइट्रोजन युक्त यौगिक

कार्बनिक यौगिकों की प्रकृति	संभावित समूह
अम्लीय	ऐमीनों अम्ल,नाइट्रोफिनॉल, नाइट्रोकार्बोक्सिलिक अम्ल आदि
उदासीन	ऐनिलाइड, ऐमाइड, नाइट्रो यौगिक, आदि
क्षारीय	नाइट्रोऐनिलीन , एवं ऐमीन,आदि

तृतीय समूह : C, H, (O) एवं हैलोजेन युक्त यौगिक

कार्बनिक यौगिकों की प्रकृति	संभावित समूह
अम्लीय	हैलोजेन युक्त कार्बोक्सिलिक अम्ल,
उदासीन	हैलोजेन युक्त हाइड्रोकार्बन,

चतुर्थ समूह : C,H(O) एवं सल्फर युक्त यौगिक

कार्बनिक यौगिकों की प्रकृति	संभावित समूह
अम्लीय	ऐमीनो ऐरोमैटिक सल्फोनिक अम्ल
उदासीन	थायोएमाइड

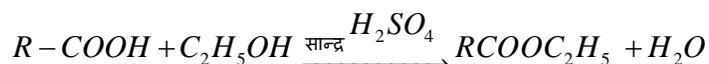
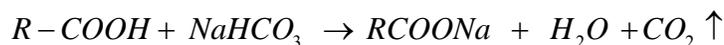
7.5 विभिन्न क्रियात्मक समूहों के लिए किए जाने वाले कुछ विशिष्ट परीक्षण (Some Individual Tests for Different Functional Groups)

संभावित क्रियात्मक समूह की उपस्थिति का अनुमान लगने के उपरान्त उनके निम्नलिखित क्रमबद्ध परीक्षण किये जा सकते हैं -

7.5.1 अम्लों के लिए परीक्षण (-COOH समूह)

क्र.स.	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	लिटमस पत्र परीक्षण मूल पदार्थ के जलीय विलयन की एक बूंद, नीले लिटमस पत्र पर रखने पर।	नीला लिटमस पत्र लाल हो जाता है।	-COOH समूह हो सकता
(ii)	सोडियम बाइकार्बोनेट परीक्षण 1-2 mL मूल पदार्थ का विलयन (द्रव होने पर 2-3 बूंद मूल कार्बनिक पदार्थ) + 5mL 5% $NaHCO_3$ विलयन	कार्बन डाइऑक्साइड निकलने के कारण तीव्र बुदबुदाहट	-COOH समूह उपस्थित
(iii)	एस्टर परीक्षण मूल पदार्थ 0.5g अथवा 0.5, mL + 1mL एथिल एल्कोहल + 2 बूंद सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल, गरम कीजिये (एक) या दो मिनट), ठंडा करके 10mL जल में डालिए।	एस्टर की अभिलक्षणिक फलों जैसी गंध	-COOH समूह उपस्थित

उपरोक्त परीक्षणों में होने वाली अभिक्रियाएं निम्न प्रकार से हैं-



7.5.2 फीनॉलिक समूह के लिए परीक्षण (Ar-OH समूह)

- सभी फीनॉल अभिलक्षणिक कार्बोलिक गन्ध लिए हुए होते हैं ।
- सभी फीनॉल दुर्बल अम्लीय एवं ऐरोमैटिक होते हैं ।

क्र.स.	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	फैरिक क्लोराइड परीक्षण मूल पदार्थ का जलीय अथवा एल्कोहोलिक विलयन 1mL+ 1 बूंद उदासीन फेरिक क्लोराइड विलयन।	नीला, बैंगनी, लाल अथवा हरा रंग उत्पन्न होता है।	फीनॉलिक समूह उपस्थित हो सकता है।

(ii)	लीबरमान परीक्षण- मूल पदार्थ सूक्ष्म मात्रा में + NaNO_2 के एक या दो क्रिस्टल + 1 mL सान्द्र H_2SO_4 , मिश्रण को हल्का गरम कीजिए हरा, नीला अथवा काला रंग प्राप्त होता है। मिश्रण को तनु कीजिए। ऊपर का भाग लाल रंग में परिवर्तित हो जाता है। इसमें अब NaOH विलयन अधिकता में डालें।	पुनः गहरा नीला अथवा हरा रंग प्राप्त होता है नोट : इस क्रिया में इंडोफीनॉल बनता है जो अम्ल - क्षार सूचक होने के कारण भिन्न-भिन्न रंग देता है।	फिनॉलिक समूह उपस्थित है।
(iii)	सेरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण 3-4 बूंद मूल पदार्थ अथवा इसका जलीय विलयन + फेरिक अमोनियम नाइट्रेट का 0.5 mL विलयन + 3 mL जल।	हरा अथवा नीला अवक्षेप प्राप्त होता है	फिनॉल समूह उपस्थित है।

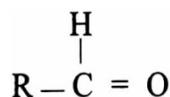
7.5.3 ऐल्कोहॉलिक समूह (-OH) के लिए परीक्षण

क्र.सं.	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	सेरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण मूल पदार्थ अथवा उसके सान्द्र विलयन की 3-4 बूंद + सेरिक अमोनियम नाइट्रेट अभिकर्मक कुछ बूंद।	लाल रंग की उत्पत्ति	-OH समूह उपस्थित
(ii)	सोडियम धातु के साथ परीक्षण पदार्थ (2-3 बूंद द्रव होने पर), एक शुष्क परखनली में + सोडियम धातु का टुकड़ा।	तीव्र बुदबुदाहट के साथ गैस का निकालना	-OH समूह पस्थित
(iii)	एस्टर परीक्षण मूल पदार्थ (0.5g अथवा 0.5mL) + निर्जल सोडियम ऐसीटेट (थोड़ा सा) + सान्द्र H_2SO_4 दो बूंद।	फलों जैसी रुचिकर गन्ध आना	-OH समूह पस्थित

7.5.4 कार्बोनिल समूह के लिए $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$ समूह) परीक्षण

(क) ऐल्डिहाइड के लिए परीक्षण (-CHO समूह)

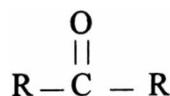
इन पदार्थों में कार्बोनिल समूह एक हाइड्रोजन तथा एक ऐल्किल या ऐरिल समूह (R) से जुड़ा होता है।



क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	2,4-डाइनाइट्रोफेनिहाइड्रैजीन परीक्षण कार्बनिक पदार्थ (एक या दो बूंद) + 2mL 2, 4 डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रैजीन, गरम करें।	पीला अथवा नारंगी अवक्षेप	कार्बोनिल समूह हो सकता है।
(ii)	सोडियम बाइसल्फाइट परीक्षण मूल पदार्थ (2mL अथवा 0.5g) + 2mL NaHSO ₃ विलयन	श्वेत क्रिस्टलीय अवक्षेप	कार्बोनिल समूह उपस्थित
(iii)	शिफ अभिकर्मक परीक्षण मूल पदार्थ (0.2g) या 5-6 बूंद + 2mL शिफ अभिकर्मक, हिलाइए तथा 1 या 2 मिनट प्रतीक्षा कीजिये। गरम न करें।	गुलाबी रंग आता है।	एल्डिहाइड समूह हो सकता है।
(iv)	टॉलेन अभिकर्मक परीक्षण कार्बनिक यौगिक (0.2g अथवा 4-5 बूंद) + 1mL टॉलेन अभिकर्मक (अमोनिया युक्त सिल्वर नाइट्रेट विलयन), गरम करें।	काले अवक्षेप का निर्माण अथवा परखनली की भीतरी सतह पर रजत दर्पण का निर्माण।	एल्डिहाइड समूह उपस्थित।
(v)	फेहलिंग विलयन परीक्षण फेहलिंग विलयन (अ) और (ब) समान मात्रा में + कार्बनिक पदार्थ, गरम करें।	नीला रंग अदृश्य होकर लाल अवक्षेप प्राप्त होता है।	एल्डिहाइड समूह उपस्थित।

(ख) कीटोन के >C=O समूह) लिए परीक्षण

इन पदार्थों में कार्बोनिल समूह ऐल्किल समूहों या ऐरिल समूहों अथवा एक ऐल्किल और एक ऐरिल समूह से जुड़ा होता है।



क्र.स	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	2,4-डाइनाइट्रो फेनिलहाइड्रैजीन परीक्षण कार्बनिक पदार्थ (एक या दो बूंद अथवा 0.5g) + 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजीन (1mL), गर्म कीजिए।	पीला अथवा नारंगी अवक्षेप प्राप्त होता है।	कार्बोनिल समूह हो सकता है (ऐल्डिहाइड से समानता)
(ii)	सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड परीक्षण 2mL 0.5% सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड विलयन (जलीय) + कार्बनिक पदार्थ (0.2g अथवा 4-5 बूंद) + NaOH विलयन 4-5 बूंद।	लाल अथवा बैंगनी रंग प्रदर्शित होता है।	कीटोन समूह हो सकता है।
(iii)	मेटा-डाइनाइट्रोबेंजीन परीक्षण कार्बनिक पदार्थ (0.2g अथवा 0.5mL) + NaOH विलयन (आधिक्य) + 0.1 मेटाडाइनाइट्रोबेंजीन, हिलाइए।	लाल या बैंगनी रंग प्राप्त होता है, जो धीरे-धीरे हल्का हो जाता है।	कीटोन समूह उपस्थित है।

7.5.5 ऐस्टर समूह के लिए परीक्षण (-COOR समूह)

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	फीनॉलफथेलिन परीक्षण अथवा जल अपघटन परीक्षण : कार्बनिक पदार्थ (0.5mL) का जलीय विलयन + एक बूंद फीनॉलफथेलिन + NaOH विलयन गुलाबी रंग आने तक डालें और फिर जल ऊष्मक पर गर्म कीजिए।	गुलाबी रंग अदृश्य हो जाता है।	ऐस्टर समूह हो सकता है।
(ii)	हाइड्रॉक्सेमिक अम्ल परीक्षण या फीगल परीक्षण मूल पदार्थ + 0.5mL N-हाइड्रॉक्सिलऐमीनहाइड्रॉक्सिल है। (मेथिल-	लाल बैंगनी रंग उत्पन्न होता है।	ऐस्टर समूह उपस्थित।

<p>ऐल्कोहॉली विलयन) +.5mL 2N-पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड (मेथिल ऐल्कोहॉली विलयन), जल ऊष्मक पर उबालिए, ठण्डा कीजिए और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से अम्लीय कीजिए । अब फेरिक क्लोराइड विलयन, एक-दो बूंद मिलाये।</p>		
---	--	--

7.5.6 कार्बोहाइड्रेट के लिए परीक्षण

कार्बोहाइड्रेट सामान्यतः उदासीन ठोस, जल में विलेय अथवा अल्प विलेय होते हैं । यह तीव्र गलनांक नहीं देते हैं तथा गरम करने पर सामान्यतः अपघटित हो जाते हैं ।

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	<p>मॉलिश परीक्षण (Molisch's test): मूल पदार्थ (0.5 g) का जलीय विलयन मॉलिश अभिकर्मक कुछ बूंद (α-नेफ्थोल का 10% ऐल्कोहॉलिक विलयन) एक परखनली में लीजिए। दूसरी परखनली में 1 mL सान्द्र H_2SO_4 लेकर । सावधानी पूर्वक सान्द्र पार्श्व से प्रथम परखनली में डालने के बाद एक-दो मिनट छोड़ दीजिए ।</p>	जिस स्थान पर दोनों द्रव्य आपस में मिलते हैं, वहाँ लाल-भूरे रंग का वलय बन जाता है। हिलाने पर सम्पूर्ण मिश्रण लाल-बैंगनी हो जाता है ।	कार्बोहाइड्रेट पस्थित।
(ii)	<p>फेहलिंग विलयन परीक्षण: 1mL मूल पदार्थ का जलीय विलयन +2mL फेहलिंग विलयन, मिश्रण को उबलते हुए जल में एक मिनट रखिए ।</p>	सम्पूर्ण विलयन लाल हो जाता है ।	कार्बोहाइड्रेट उपस्थित।
(iii)	<p>टॉलेन अभिकर्मक परीक्षण : मूल पदार्थ (0.5g) + टॉलेन अभिकर्मक (1 mL), हिलाइए तथा गरम कीजिए ।</p>	सिल्वर दर्पण अथवा काला अवक्षेप प्राप्त होता है	ऐल्डो या की टोहैक्सोस उपस्थित ।

7.5.7 ईथर समूह के लिए परीक्षण (-O-समूह)

क्र.स	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	मूल पदार्थ (1 mL) + ठंडा एवं सान्द्र H ₂ SO ₄ (2 mL) । इस मिश्रण को 5 mL ठंडे बर्फ के पानी में डालिए ।	मूल पदार्थ अपरिवर्तित द्रव रूप में पुनः प्राप्त हो जाएगा	ईथर समूह संभावित।
(ii)	कार्बनिक पदार्थ (1 mL) + सान्द्र HI विलयन (5 mL), 130°C पर तैल कुंडिका में गर्म कीजिए। निकलने वाली गैस (मेथिल आयोडाइड) को 1एमएल ऐल्कोहॉली सिल्वर नाइट्रेट में प्रवाहित कीजिए ।	पीला अवक्षेप प्राप्त होता है ।	ईथर उपस्थित

7.5.8 हाइड्रोकार्बन के लिए परीक्षण

यदि दिया गया कार्बनिक पदार्थ, पहले दिये गये क्रियात्मक समूहों के परीक्षणों में से किसी भी परीक्षण का सकारात्मक परिणाम नहीं देता है तो यह सम्भव है कि दिया गया कार्बनिक पदार्थ हाइड्रोकार्बन है । इनमें कोई भी क्रियात्मक समूह उपस्थित नहीं होता है । इनकी पहचान हेतु इनका गलनांक या क्वथनांक निकाला जाता है तथा व्युत्पन्न बनाकर ही इनकी पहचान की पुष्टि की जाती है ।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन हेतु निम्नलिखित परीक्षण किया जाता है-

मूल पदार्थ (1mL अथवा 0.5 g पदार्थ) + निर्जल (0.5 g) AlCl₃ शुष्क क्लोरोफार्म (1 mL), धीरे धीरे गर्म कीजिए तथा रंग प्रेक्षित कीजिए ।

प्रेक्षित रंग	ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन
नीला-पीला	बेन्जीन और इसके सजातीय
नीला अथवा हरा नीला	नैफथेलीन
हरा	एन्थ्रासीन
नील लोहित	फिनेथीन एवं डाइफेनिल

द्वितीय समूह : C, H (O) के साथ नाइट्रोजन युक्त यौगिक

इस समूह के अन्तर्गत निम्नलिखित यौगिक आते हैं-

(क) नाइट्रो यौगिक (ख) ऐमीन और ऐनिलाइड तथा (ग) ऐमाइड

7.5.9 नाइट्रो समूह के लिए परीक्षण ($_NO_2$ समूह)

नाइट्रो समूह युक्त यौगिक प्रायः हल्के पीले, पीले या नारंगी होते हैं। ये उदासीन अथवा अम्लीय गुणों वाले हो सकते हैं।

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	मूल पदार्थ (0.2 g) + कॉस्टिक सोडा विलयन (1-2 mL) हिलाइए।	पीला हरा अथवा नारंगी रंग प्राप्त होता है।	नाइट्रो समूह हो सकता है।
(ii)	मुलिकन एवं बार्कर परीक्षण : मूल पदार्थ का एल्कोहॉलिक विलयन (2 mL) + 1% कैल्सियम क्लोराइड उपस्थित विलयन (4-5 बूंद) (अथवा 0.1 g NH_4Cl) + जस्त चूर्ण (चुटकी भर), मिश्रण को 5 मिनट उबलने दीजिए। ठण्डा करके इस विलयन को सीधे टॉलेन अभिकर्मक में छानिए।	भूरे अथवा काले रंग का अवक्षेप या रजत दर्पण प्राप्त होता है।	नाइट्रो समूह पस्थित।
(iii)	रंजक परीक्षण : मूल पदार्थ (5 g) + दानेदार टिन धातु (1 g) + सान्द्र HCl (2mL), उबालिए (3-4 मिनट), छानिए एवं ठण्डा कीजिए + $NaNO_2$ विलयन (2mL) + β नेफथाल का क्षारीय विलयन।	लाल, नारंगी रंग का रंजक या अवक्षेप प्राप्त होता है।	नाइट्रो समूह पस्थित।

7.5.10 ऐमीनो समूह के लिए परीक्षण ($_NH_2$ समूह)

प्राथमिक ऐमीनो समूह ($_NH_2$ समूह) क्षारीय प्रकृति के होते हैं।

(क) ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीनो समूह (R_NH_2) के लिए परीक्षण (जहां R= ऐल्किल समूह):

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	कार्बिल ऐमीन परीक्षण या आइसो साइयनाइड परीक्षण : मूल पदार्थ (0.1g) + क्लोरोफार्म (2-	एक विशिष्ट तीक्ष्ण,	प्राथमिक ऐमीनो समूह

	3 बूंद) + ऐल्कोहॉलिक KOH विलयन (1mL), मिश्रण को गर्म कीजिए ।	अरुचिकर गंध आती है।	उपस्थित।
(ii)	मूल पदार्थ (0.5g अथवा 0.5mL) तनु HCl (2-3 mL), ठण्डा कीजिए। इसमें ठण्डा एवं संतृप्त NaNO ₂ विलयन बूंद-बूंद डालिए ।	तीव्र बुदबुदाहट के साथ गैस (नाइट्रोजन) बाहर निकलती है ।	ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीनो समूह की पुष्टि।

(ख) ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीनो समूह (R -NH₂) के लिए परीक्षण (जहाँ R = ऐरोमैटिक समूह)

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	आइसोसायनाइड परीक्षण: मूल पदार्थ (0.1g) + क्लोरोफार्म (2-3 बूंद) + ऐल्कोहॉलिक KOH विलयन (1mL), मिश्रण को गर्म कीजिए ।	एक विशिष्ट तीक्ष्ण, अरुचिकर गंध आती है ।	प्राथमिक ऐमीनो समूह उपस्थित।
(ii)	डाइऐजोटीकरण परीक्षण या रंजक परीक्षण : मूल पदार्थ दो बूंद अथवा 0.1g + 2mL जल + 1mL सान्द्र HCl अम्ल, बर्फ से ठण्डा कीजिए + 4mL NaNO ₂ का 3-5% विलयन, बूंद-बूंद डालिए एवं परखनली को हिलाइए । प्राप्त स्वच्छ विलयन (2mL) + β - नेफथाल का क्षारीय विलयन ।	लाल-नारंगी अवक्षेप प्राप्त होता है ।	प्राथमिक ऐमीनो समूह की पुष्टि

7.5.11 ऐमिडो समूह) CONH₂ समूह: के लिए परीक्षण (ऐमाइड सामान्यतः उदासीन पदार्थ होते हैं ।

(क) ऐलिफैटिक ऐमाइड के लिए परीक्षण :

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
(i)	NaOH के साथ परीक्षण :		

(ii)	मूल पदार्थ + 0.5mL कॉस्टिक सोडा विलयन ,गर्म करें ।	अमोनिया की गंध आती है ।	ऐमिडो समूह हो सकता है।
(iii)	मूल पदार्थ (0.2g अथवा 0.3mL) + 2mL तनु HCl अम्ल + 2mL है NaNO_2 विलयन ,हिलाइए।	तेजी से गैस निकलती है	ऐमाइड समूह उपस्थित।

(ख) ऐरोमैटिक ऐमाइड के लिए परीक्षण :

क्र.स	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
	कार्बनिक यौगिक (0.5g)+थोड़ा-सा जल ,हिलाइए + 8-10 बूंद 5% H_2O_2 विलयन उबलने तक गरम कीजिए ,ठंडा कीजिए + FeCl_3 विलयन (1-2 बूंद)	ठंडे में नीला -लाल रंग तथा गरम करने पर भूरा रंग प्राप्त होता है ।	क्रियाशील हैलोजेन उपस्थित।

7.5.12 तृतीय समूह : C,H, (O) एवं हैलोजेन युक्त यौगिक

हैलोजेन युक्त यौगिकों के लिए परीक्षण : इन यौगिकों में हैलोजेन (Cl,Br या I) स्वयं ही क्रियात्मक समूह है । ऐलिफैटिक कार्बनिक यौगिकों में जो हैलोजेन परमाणु पाया जाता है, वह क्रियाशील होता है । परन्तु ऐरोमैटिक कार्बनिक यौगिकों में हैलोजेन परमाणु क्रियाशील अथवा अक्रियाशील दोनों ही प्रकार का हो सकता है । पार्श्व श्रृंखला में पाये जाने वाला हैलोजेन परमाणु अत्यन्त क्रियाशील होता है परन्तु बेंजीन नाभिक से संलग्न हैलोजेन परमाणु ऐरोमैटिक यौगिकों में क्रियाशील नहीं होता है ।

पार्श्व श्रृंखला में पाये जाने वाले क्रियाशील हैलोजेन का परीक्षण :

क्र.स.	परीक्षण	प्रेक्षण	निष्कर्ष
	कार्बनिक यौगिक (0.2g अथवा द्रव होने पर 0.5mL) + एल्कोहॉल (2mL)+1-2 टिकिया KOH+मिश्रण को लगभग 5 मिनट तक गरम कीजिए,फिर ठंडा कीजिए + तनु HNO_3 (अम्लीकृत होने तक) +1mL AgNO_3 विलयन ।	श्वेत या पीला अवक्षेप प्राप्त होता है ।	क्रियाशील हैलोजेन उपस्थित ।

7.6 सारांश (Summary)

- कार्बनिक यौगिकों की पहचान, उनके भौतिक व रासायनिक गुणों का क्रमबद्ध तरीके से अध्ययन करके की जा सकती है ।
 - इन परीक्षणों के हर पद का अपना अलग ही महत्व है । जैसे उनके रंग, गंध, विलेयता, ज्वलन परीक्षण, असंतृप्तता, तत्वों (N, S, हैलोजेन) के परीक्षण आदि ।
 - कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित विभिन्न क्रियात्मक समूह की पहचान, इसी क्रमबद्ध प्रक्रिया का एक महत्वपूर्ण हिस्सा है ।
-

7.7 शब्दावली (Glossary)

- लैसैं विधि** : कार्बनिक यौगिक को सोडियम के साथ संगलन किये जाने की विधि ।
 - (Lassaigne Method)**
 - गोलिका (globule)** : सोडियम के टुकड़े को शुष्क ज्वलन नली में गर्म करने पर प्राप्त चमकदार गोल द्रव्यमान ।
 - सोडियम निष्कर्ष या लैसैं विलयन** : लैसैं विधि द्वारा बनाया गया निष्कर्ष जिससे नाइट्रोजन, सल्फर तथा हैलोजेन आदि तत्वों की उपस्थिति का परीक्षण करते हैं ।
 - क्लोरोफार्म परत परीक्षण** : ब्रोमीन और आयोडीन के अलग-अलग या साथ-साथ उपस्थिति का निश्चय परत परीक्षण द्वारा किया जाता है।
 - जल अपघटन (Hydrolysis)** : एस्टर, NaOH अथवा HCl जलीय विलयन के साथ गर्म करने पर अम्ल तथा ऐल्कोहॉल में अपघटित हो जाता है इसे जल अपघटन कहते हैं ।
 - मॉलिश अभिकर्मक** : α -नेफ्थोल का 10% ऐल्कोहॉलिक विलयन ।
-

7.8 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books):

Text Book of Organic Chemistry : -A. I . Vogel

Comprehensive Practical Organic Chemistry : -qualitative Analysis

-V.K.Ahluwalia and sunita Dhingra

इकाई 8

गुणात्मक विश्लेषण : कार्बनिक यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण-

II

Quantitative Analysis : Specific Tests of Organic Compounds-II

इकाई की रूप रेखा

- 8.0 उद्देश्य
- 8.1 प्रस्तावना
- 8.2 कार्बनिक यौगिकों का अभिनिर्धारण : गलनांक अथवा क्वथनांक ज्ञात करके यौगिकों के क्रियात्मक समूह के आधार पर उनके विशिष्ट परीक्षण ।
- 8.3 सारांश
- 8.4 शब्दावली
- 8.5 संदर्भ ग्रंथ

8.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आप यह जान जाएंगे कि-

- विभिन्न क्रियात्मक समूह युक्त कार्बनिक यौगिकों के गलनांक एवं क्वथनांक उन यौगिकों के लिए विशिष्ट होते हैं ।
- इन यौगिकों के रासायनिक व्यवहार इनके क्रियात्मक समूह के अनुरूप होते हैं ।
- इन यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण इनकी अभिलक्षणीता को प्रदर्शित करते हैं । अन्ततः इन यौगिकों के पहचान की पुष्टि, इनके व्युत्पन्न बनाकर की जाती है ।

8.1 प्रस्तावना (Introduction)

एक क्रमबद्ध प्रक्रिया के तहत दिये गए कार्बनिक यौगिक का प्रारम्भिक परीक्षण, उसमें उपस्थित तत्वों की पहचान एवं क्रियात्मक समूह की पहचान के उपरान्त, इन यौगिकों के गलनांक अथवा क्वथनांक ज्ञात कर इनकी सम्भावित पहचान की जाती है तथा इनके द्वारा दर्शाये गये विशिष्ट परीक्षण किये जाते हैं । कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित विभिन्न क्रियात्मक समूह यौगिकों के विशिष्ट रासायनिक व्यवहार के लिए उत्तरदायी होते हैं । विभिन्न क्रियात्मक समूह इन यौगिकों की अमिलक्षणिक अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करते हैं । इन्हीं अमिलक्षणिक अभिक्रियाओं द्वारा (क्रियात्मक समूह की प्रकृति के अनुसार) उपयुक्त -व्युत्पन्न का संश्लेषण करना भी इसी क्रमबद्ध प्रक्रिया का एक महत्वपूर्ण हिस्सा है, जिसका विवरण अगली इकाई में दिया गया है ।

8.2 कार्बनिक यौगिकों का अभिनिर्धारण : गलनांकों या क्वथनांकों के साथ, यौगिक के क्रियात्मक समूह के आधार पर उनके विशिष्ट परीक्षण । (Determination of Organic Compounds : Specific tests of compounds on the basis of their functional groups along with their melting or boiling points)

8.2.1 C, H और O युक्त यौगिक

(क) कार्बोक्सिलिक अम्ल (Carboxylic acids)

विभिन्न प्रकार के अम्लों के नाम (गलनांक अथवा क्वथनांकों के बढ़ते क्रम में) निम्नलिखित हैं -

द्रव (क्वथनांक °C)	ठोस (गलनांक °C)	
ऐलिफैटिक	ऐलिफैटिक	ऐरोमैटिक
फार्मिक अम्ल (101)	ग्लूटेरिक अम्ल (98)	o-टॉल्यूइक अम्ल (102)
ऐसिटिक अम्ल (118)	ऑक्सेलिक अम्ल (101)	m-टॉल्यूइक अम्ल (109)
प्रोपियोनिक अम्ल (140)	मैलोनिक अम्ल (133)	बेंजोइक अम्ल (121)
ब्यूटाइरिक अम्ल (163)	एडिपिक अम्ल (151)	सिनैमिक अम्ल (133)
	सक्सिनिक अम्ल (185)	p-टॉल्यूइक अम्ल (178)
		थैलिक अम्ल (195)

सामान्यतः प्रयोग में लिए जाने वाले कुछ अम्लों के विशिष्ट परीक्षण ।

(क्रियात्मक समूह के आधार पर)

1. फार्मिक अम्ल, HCOOH (b.p.101°C)

- तीक्ष्ण गंध युक्त रंगहीन, जल में मिश्रणीय द्रव ।
 - सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गरम करने पर, नीली ज्वाला के साथ जलने वाली गैस कार्बन मोनॉक्साइड उत्पन्न होती है ।
 - सांद्र NaHSO₃ विलयन के साथ पीला रंग देता है ।
 - अम्लीय KMnO₄ विलयन के गुलाबी रंग को रंगहीन कर देता है ।
 - टॉलेन अभिकर्मक (अमोनिया युक्त AgNO₃ विलयन) का अपचयन इस यौगिक के उदासीन विलयन द्वारा होने पर, रजत दर्पण बनता है ।
 - यह यौगिक FeCl₃ विलयन के साथ लाल रंग देता है ।
- व्युत्पन्न : ऐनिलाइड, गलनांक 50°C ; ऐमाइड, - गलनांक 195°C

1. ऐसीटिक अम्ल, CH₃COOH (b.p.118°C)

- (i) जल में विलेय द्रव हैं। सिरके जैसी गंध युक्त है।
- (ii) FeCl_3 के उदासीन विलयन की 4-5 बूँदों के साथ मिलाने पर लाल रंग प्राप्त होता है
- (iii) लगभग 1.0 mL ऐसीटिक अम्ल के साथ 10 बूँद परिशुद्ध एल्कोहॉल तथा 10 बूँद सान्द्र H_2SO_4 मिलाकर, 2-3 मिनट तक धीरे-धीरे गरम कीजिए। ठण्डा करने के पश्चात इस मिश्रण को थोड़े से जल में मिलाइए। फलों जैसी गंध आती है, जिसका कारण एस्टर का बनना है।

व्युत्पन्न : ऐमाइड, गलनांक 82°C , ऐनिलाइड, गलनांक 114°C ; p-टॉलूइडाइड, गलनांक 148°C

2. ऑक्सोलिक अम्ल (जलयोजित), $(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (m.p. 101°C)

- (i) ठण्डे जल में विलेय, क्रिस्टलीय ठोस है।
- (ii) अम्ल के जलीय विलयन में सान्द्र H_2SO_4 डालकर गरम करने पर CO तथा CO_2 का मिश्रण प्राप्त होता है जो कि परखनली के मुँह पर नीली ज्वाला के साथ जलता है।
- (iii) अम्ल के जलीय विलयन में थोड़ा सा तनु H_2SO_4 मिलाकर गर्म कीजिए। अब इसमें KMnO_4 विलयन की दो बूँद डालिए। KMnO_4 का गुलाबी विलयन रंगहीन हो जाता है।

(iv) व्युत्पन्न : ऐनिलाइड, गलनांक 245°C ; P-टॉलूइडाइड, गलनांक 268°C

3. बेंजोइक अम्ल, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (m.p. 121°C)

- (i) श्वेत चमकीले शल्क होते हैं, जो ठण्डे जल में अल्प विलेय तथा गरम जल में पूर्ण विलेय होते हैं।
- (ii) अम्ल के लगभग 1mL उदासीन FeCl_3 विलयन मिलाने पर हल्का बादामी रंग प्राप्त होता है।

व्युत्पन्न : ऐमाइड, गलनांक 158°C ; ऐनिलाइड, गलनांक 160°C

4. सक्सिनिक अम्ल $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, m.p. 185°C

- (i) क्रिस्टलीय ठोस तथा जल में विलेय है।
- (ii) प्रतिदीप्ति परीक्षण - 0.2g मूल पदार्थ (अम्ल) लेकर उसमें लगभग दुगनी मात्रा में रिसॉर्सिनाल मिलाकर लगभग दो बूँद सान्द्र H_2SO_4 डालिए और हल्का सा गरम कीजिए, जब तक कि मिश्रण लाल-भूरे रंग का ना हो जाए। इसे ठण्डा कीजिए तथा इस मिश्रण में NaOH का जलीय विलयन डालकर क्षारीय बनाइए। अब इस विलयन में से 1mL निकाल कर दूसरी परखनली में लीजिए और इसे जल से पूरी भर दीजिए। नारंगी हरे रंग की प्रतिदीप्ति उत्पन्न होती है।

व्युत्पन्न : ऐमाइड, गलनांक 260°C ; ऐनिलाइड, गलनांक 229°C

5. थैलिक अम्ल $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (m.p. 195°C)

- (i) यह एक सफेद रंग का क्रिस्टलीय ठोस है, जो कि गर्म जल में विलेय होता है।
- (ii) फीनॉलक्येलिन परीक्षण : एक शुष्क परखनली में 0.2g अम्ल लीजिए और इसमें लगभग दुगना (0.4g) फीनॉल तथा, दो बूँद सान्द्र H_2SO_4 डाल कर, धीरे-धीरे लाल

भूरे रंग प्राप्त होने तक गरम कीजिए । ठण्डा करके इसमें 2mL जल मिलाइए । इस मिश्रण को NaOH विलयन से क्षारकीय कीजिए । गुलाबी रंग प्राप्त होता है ।

(iii) **प्रतिदीप्ति परीक्षण** :- एक शुष्क परखनली में मूल पदार्थ लेकर इसे दुग्ने रिसॉर्सिनाॅल व दो बून्द सान्द्र H_2SO_4 डाल कर धीरे-धीरे लाल भूरा होने तक गरम कीजिए । ठण्डा करने के पश्चात् इसमें NaOH का विलयन मिलाकर क्षारकीय कीजिए तथा इस मिश्रण को एक बीकर में रखे 50mL जल में उडेल दीजिए । पीले हरे रंग की प्रतिदीप्ति उत्पन्न होती है ।

(ख) ऐल्कोहॉल (Alchols) :

निम्नलिखित सूची में कुछ महत्त्वपूर्ण ऐल्कोहॉल बढ़ते क्वथनांकों के क्रम में दिए गए हैं :

ऐलिफैटिक द्रव	
65°C मेथिल ऐल्कोहॉल	108°C आइसो ब्यूटिल ऐल्कोहाल
78°C ऐथिल ऐल्कोहॉल	108°C ब्यूटिल ऐल्कोहाल
82°C आइसोप्रोपिल ऐल्कोहाल	97°C एथिलीन ग्लाइकोल
97°C प्रेपाइल ऐल्कोहॉल	290°C ग्लिसरॉल
100°C ब्यूटिल ऐल्कोहॉल	
ऐरोमैटिक द्रव: 205°C बेंजील ऐल्कोहॉल	

सामान्यतः प्रयोग में लिए जाने वाले कुछ ऐल्कोहॉलों के विशिष्ट परीक्षण

(क्रियात्मक समूह के आधार पर)

1. मेथिल ऐल्कोहॉल, CH_3OH (b.p.65°C)

- (i) यह एक रंगहीन द्रव है जो कि जल में घुलनशील है । इसकी गंध विशिष्ट है, तथा यह नीली ज्वाला देता हुआ जलता है ।
- (ii) एक शुष्क परखनली में लगभग 1mL यौगिक लीजिए तथा इसमें एक ग्राम सैलिसिलिक अम्ल मिलाइए । इसमें कुछ बूंद सांद्र H_2SO_4 डालकर गर्म कीजिए । फिर ठण्डा कीजिए तथा इस मिश्रण को एक बीकर में रखे हुए 5 mL जल में उडेल दीजिए । विंटरग्रीन तेल (oil of Wintergreen) की विशेष सुगंध आती है ।

व्युत्पन्न 3, 5-डाइनाइट्रोबेंजोएट. गलनांक 109°C ; p-नाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 96°C

2. एथिल ऐल्कोहॉल C_2H_5OH (b.p.78°C)

- (i) विशेष प्रकार की गंधयुक्त, रंगहीन, जल में विलेयशील द्रव है जो की ज्योतिहीन ज्वाला के साथ जलता है ।
- (ii) आयोडोफॉर्म परीक्षण - लगभग 1mL मूल द्रव लीजिए तथा इसमें 2mL आयोडीन विलयन मिलाइए । इस मिश्रण में बूंद-बूंद करके NaOH का विलयन मिलाइए । पहले भूरा रंग दिखाई देता है जो पीले रंग में परिवर्तित हो जाता है और अंततः सूक्ष्म विभाजित पीले रंग का, विशिष्ट गंधयुक्त, आयोडोफॉर्म का अवक्षेप प्राप्त होता है ।

व्युत्पन्न : 3, 5-डाइनाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 94°C ; p-नाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 57°C



3. आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल , $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{OH}$ (b.p.83°C)

- (i) ऐल्कोहॉलिक गंध युक्त, रंगहीन, जल में विलेय द्रव है ।
 - (ii) द्रव को अम्लीय $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ विलयन के साथ गरम करने पर ऐसीटोन बनता है । इसमें अब सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड तथा NaOH विलयन डालने पर लाल रंग आता है ।
 - (iii) यह आयोडोफॉर्म परीक्षण देता है । (एथिल ऐल्कोहॉल का परीक्षण (ii) देखिए)
- व्युत्पन्न : 3, 5-डाइनाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 122°C ; p-नाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 110°C

4. एथिलीन ग्लाइकॉल $\text{HOH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$ (b.p.197°C)

- (i) यह एक मीठे स्वाद वाला, गाढ़ा, रंगहीन, गंधहीन, आर्द्रतागाही द्रव है । यह जल में विलेय होता है ।
 - (ii) कार्बनिक यौगिक को सान्द्र HNO_3 के साथ उबालने पर इसका ऑक्सीकरण हो जाता है और ऑक्सेलिक अम्ल बनता है । इसमें अब ग्लैशल ऐसीटिक और 2 - 3 बूंद कैल्सियम क्लोराइड विलयन डालने पर कैल्सियम का सफेद अवक्षेप होता है ।
- व्युत्पन्न : 3, 5-डाइनाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 169°C ; p-नाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 141°C

5. ग्लिसरॉल, $\text{HOH}_2\text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ (b.p.290°C)

- (i) रंगहीन, जल में विलेय गाढ़ा द्रव है ।
- (ii) यौगिक को एक शुष्क परखनली में KHSO_4 (पोटैशियम बाईसल्फेट) के साथ गर्म करने पर तीक्ष्ण अरुचिकर गंध आती है ।
- (iii) सुहागे (borox) का 5mL विलयन लीजिए और इसमें एक बूंद फीनॉलफ्थैलिन डालने पर गुलाबी रंग प्राप्त होता है । इस विलयन में यौगिक की 2-3 बूंद डालिये तथा अच्छी प्रकार से हिलाएं । हिलाने पर गुलाबी रंग विलुप्त हो जाता है । विलयन के गरम करने पर गुलाबी रंग पुनः आ जाता है । इसे ठण्डा करने पर गुलाबी रंग पुनः विलुप्त हो जाता है ।

व्युत्पन्न : ट्राइबेंजोएट, गलनांक 76°C

6. बेन्जिल ऐल्कोहॉल, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{OH}$ (b.p.205°C)

- (i) जल में विलेय रंगहीन द्रव है । इसकी गन्ध मधुर होती है ।
 - (ii) एक परखनली में 2mL तनु HNO_3 (1 : 4) तथा 2 बूंद यौगिक लीजिए । इस परखनली को लेकर 5 मिनट तक उबलते हुए पानी में रखिए । पीले रंग का इमल्शन बनता है । जिससे बेन्जिल्डिहाइड बन जाने के कारण कड़वे बादाम की गन्ध आती है ।
- व्युत्पन्न : बेंजोइक अम्ल, गलनांक 121°C ; 3, 5-डाइनाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 113°C

(ग) फीनॉलिक समूह युक्त यौगिक :

निम्नलिखित सूची में फीनॉलिक समूह युक्त यौगिक उनके बढ़ते हुए क्वथनांकों अथवा गलनांकों के क्रम में दिए गए हैं ।

द्रव	ठोस
182°C फीनॉल	30°C o-क्रीसॉल
191°C o-क्रीसॉल	35°C p-क्रीसॉल
202°C m-क्रीसॉल	42°C फीनॉल
202°C p-क्रीसॉल	94°C α – नेफथोल
	105°C कैटेकॉल
	110°C रिसॉर्सिनॉल
	123°C β नेफथोल
	133°C पाइरोगैलाल
	170°C क्विनॉल

1. फीनॉल C_6H_5OH (m.p.42°C; b.p.182°C)

- शुद्ध अवस्था में रंगहीन होता है परन्तु वायु के संपर्क में आने पर गुलाबी रंग का हो जाता है। इनकी विशिष्ट कार्बोलिक गंध होती है। जल में यह अल्प विलेय होता है। यह NH_4OH में शीघ्र विलेय होता है।
- फेरिक क्लोराइड के जलीय विलयन के साथ, फीनॉल के एक क्रिस्टल या एक बूंद का जलीय विलयन मिलाने पर, बैंगनी रंग प्राप्त होता है।
- थैलीन परीक्षण (फीनॉलफथेलीन परीक्षण)** : एक शुष्क परखनली में मूल यौगिक (फीनॉल) के कुछ क्रिस्टल लीजिए तथा उसमें थैलिक अम्ल (2:1 के अनुपात में) मिश्रित कीजिए। अब इसमें कुछ बूंदे सांद्र H_2SO_4 की डाल कर गरम कीजिए। ठण्डा करने के पश्चात् इसमें $NaOH$ विलयन मिलाइए। गुलाबी रंग का उत्पन्न होना फीनॉल की उपस्थिति दर्शाता है।
- लीबरमान नाइट्रोसो परीक्षण** : एक शुष्क परखनली में फीनॉल की थोड़ी सी मात्रा लीजिए तथा इसमें कुछ क्रिस्टल ठोस सोडियम नाइट्राइट तथा कुछ बूंदे सांद्र H_2SO_4 की डालिए। हरा रंग उत्पन्न होता है। जल से तनु करने पर यह लाल रंग में परिवर्तित हो जाता है। इसे $NaOH$ विलयन से क्षारकीय करने पर यह नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है।

व्युत्पन्न : बेंजोएट, गलनांक 69°C ; पिक्नेट, गलनांक 83°C ; p-नाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 126°C

2. α -नेफथोल $C_{10}H_7OH$ (m.p.94°C)

- रंगहीन या बैंगनी रंग के सुच्याकार क्रिस्टल, जल में अल्प विलेय तथा ईथर में विलेय होते हैं।
- यौगिक में जल तथा फेरिक क्लोराइड ($FeCl_3$) मिलाने पर श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है, जो पहले लाल और फिर बैंगनी रंग में परिवर्तित हो जाता है।

- (iii) यौगिक (0.2g) में लगभग 2 mL NaOH विलयन मिलाइए तथा दो बूंद CHCl_3 की डाल कर गरम कीजिए । नीला रंग प्राप्त होता है ।
- (iv) g, α -नैफ्थॉल में आयोडीन तथा NaOH विलयन (1:1) का मिश्रण मिलाइए और हिलाइए । हिलाने पर बैंगनी रंग प्राप्त होता है, जो पहले गहरे रंग का होकर फिर अवक्षेप में परिवर्तित हो जाता है ।
- (v) यौगिक में जलीय NaOH विलयन डालिए । अब इसमें एक बूंद CCl_4 तथा Cu चूर्ण डाल कर गर्म कीजिए । नीला रंग प्राप्त होता है । β - नैफ्थॉल यह परीक्षण नहीं देता है ।

व्युत्पन्न : बेंजोएट, गलनांक 56°C ; पिक्नेट गलनांक 189°C ; p-नाइट्रोबेंजोएट, गलनांक 143°C

3. β - नैफ्थॉल $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$, (m.p. 122°C)

- (i) गुलाबी-भूरे रंग का चमकदार क्रिस्टलीय ठोस जो कि जल में अल्प विलेय है, तथा कार्बोलिक गंध युक्त होता है ।
- (ii) यौगिक में टार्ट्रैनिक अम्ल व सान्द्र H_2SO_4 , डालने पर लाल रंग होता है ।
- (iii) यौगिक में NaOH का जलीय विलयन तथा CHCl_3 डालिए । गरम करने पर नीला रंग प्राप्त होता है ।
- (iv) यौगिक में I_2 तथा NaOH विलयन डालकर हिलाइए । बैंगनी रंग प्राप्त होता है । यह परीक्षण α - नैफ्थॉल नहीं देता है ।

व्युत्पन्न : बेंजोएट, गलनांक 107°C ; पिक्नेट गलनांक 156°C ; p- गलनांक 169°C

4. रिसॉसिनॉल, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, (m.p. 110°C)

- (i) यह रंगहीन अथवा गुलाबी रंग के सूच्याकार क्रिस्टलीय पदार्थ होते हैं, जो जल में शीघ्र विलेय होते हैं।
- (ii) FeCl_3 के जलीय विलयन के साथ बैंगनी रंग देता है तथा ऐल्कोहॉली विलयन के साथ हरा रंग देता है।
- (iii) मूल पदार्थ के 1mL जलीय विलयन में समान मात्रा NaOH के जलीय विलयन की मिलाइए । इसमें अब एक बूंद क्लोरोफार्म की मिलाइए । गरम कीजिए । गरम करने पर लाल रंग, जो कि हरी प्रतिदीप्ति प्रदर्शित करता है, रिसॉसिनॉल की उपस्थिति दर्शाता है ।
- (iv) **थैलीन परीक्षण** - इसे प्रतिदीप्ति परीक्षण भी कहते हैं । एक शुष्क परखनली में मूल पदार्थ और थैलिक अम्ल समान मात्रा में (लगभग एक ग्राम प्रत्येक) लीजिए । दो बूंद सान्द्र H_2SO_4 डालकर हल्का सा गरम कीजिए, जब तक कि मिश्रण भूरे रंग का ना हो जाए । अब इसे ठण्डा कीजिए और इसमें NaOH विलयन क्षारकीय होने तक मिलाइये । अब इस विलयन की थोड़ी सी मात्रा जल से भरे बीकर में उडेल दीजिए । पीत-हरे रंग की उत्पन्न होती है ।

व्युत्पन्न : रिसार्सिनॉल डाइबेंजोएट, गलनांक 117°C ; ट्राइब्रामोरिसार्सिनॉल, गलनांक 112°C

(घ) कार्बोनिल समूह युक्त यौगिक :

जैसा कि आप जानते हैं कि कार्बोनिल समूह युक्त यौगिकों की श्रेणी में ऐल्डिहाइड एवं कीटोन दोनों प्रकार के यौगिकों का अध्ययन किया जाता है, अतः यहाँ पर दी गई सूचियों में कुछ महत्वपूर्ण ऐल्डिहाइड एवं कीटोन बढ़ते हुए क्वथनांकों /गलनांकों के क्रम में दिए गए हैं ।

ऐल्डिहाइड(Aldehydes)

ऐलिफैटिक द्रव	ऐरोमैटिक द्रव
21°C ऐसीटैल्डिहाइड	179°C बेंजैल्डिहाइड
49°C प्रोपिऑन ऐल्डिहाइड	196°C सैलिसिलऐल्डिहाइड
97-98°C फॉर्मेलीन (फार्मऐल्डिहाइड का 40% जलीय विलयन)	252°C सिनैमैल्डिहाइड

कीटोन (ketones)

ऐलिफैटिक द्रव	ऐरोमैटिक ठोस
56°C ऐसीटोन	48°C बेंजोफीनोन
80°C एथिल-मेथिल कीटोन	116°C बेंजोक्विनॉन
202°C ऐसीटोफीनोन	

(अ) ऐल्डिहाइड (Aldehydes)

(1) ऐसीटैल्डिहाइड CH₃CHO (b.p.21°C)

रंगहीन, धूम युक्त, तीक्ष्ण गंध युक्त, जल में विलेय द्रव है ।

- 1 mL मूल यौगिक में लगभग 1 mL ताजा बनाया हुआ सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड विलयन मिलाए । अब दो बून्द पिपेरिडीन की डालिए । नीला रंग प्राप्त होता है।
- आयोडोफार्म अभिक्रिया :** 1 mL मूल यौगिक लीजिए । इसमें 2mL आयोडिन विलयन मिलाए । इसमें NaOH विलयन बून्द-बून्द करके डालिए । मिश्रण को गरम कीजिए । आयोडिन का भूरा रंग पीले रंग में परिवर्तित हो जाता है और अन्त में विशिष्ट गन्धयुक्त आयोडोफार्म का सूक्ष्म विभाजित पीला अवक्षेप बन जाता है ।
- यह टॉलेन अभिकर्मक के साथ गरम करने पर रजत दर्पण बनाता है ।
- फेलिंग विलयन के साथ गरम करने पर यह लाल रंग का अवक्षेप बनाता है ।

व्युत्पन्न : 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रैजोन, गलनांक 168°C; सेमीकार्बोजोन गलनांक 163°C;

आयोडोफार्म, गलनांक 119°C

2. फॉर्मेलिन विलयन (b.p. 97°C-98°C)

- यह फार्मऐल्डिहाइड (HCHO) का 40% जलीय विलयन है, जिसमें तीखी गंध आती है।

- (ii) 1mL फार्मलिन विलयन में रिसॉर्सिनॉल के कुछ क्रिस्टल लीजिए । दूसरी परखनली में सांद्र H_2SO_4 लीजिए और पहली परखनली की दिवार के सहारे इसे (H_2SO_4) धीरे-धीरे डालिए ।
- (iii) दोनों द्रवों के मिलने के स्थान पर क लाल रंग का छल्ला बनता है । जलीय परत में सफेद अवक्षेप बनता है, जो फिर बैंगनी लाल हो जाता है ।
- (iv) फार्मलिन विलयन को वाष्पीकृत करने पर अंत में एक सफेद रंग का अवक्षेप बचता है ।
- (v) व्युत्पन्न : 2, 4- डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजोन, गलनांक $166^\circ C$; सेमीकार्बोजोन, गलनांक $119^\circ C$

3. बेंजेलिहाइड, C_6H_5CHO (b.p.179°)

- (i) यह रंगहीन द्रव है जिसमें कड़वे बादाम जैसी गंध होती है । यह जल में अविलेय तथा जल से भारी है।
- (ii) यह फेलिंग विलयन के साथ कोई परीक्षण नहीं देता है । अर्थात् यह फेलिंग विलयन का अपचयन नहीं करता हैं तथा टॉलेन अभिकर्मक धीरे-धीरे अपचयित हो जाता है ।
- (iii) एक परखनली में 1mL यौगिक लीजिए उसमें 4-5 बूंद ऐसीटोन, 4-5mL C_2H_5OH , व 2mL NaOH का तनु विलयन मिलाइए । 2 मिनट तक गरम कीजिए । ठण्डा होने पर इसमें लगभग 20mL जल मिलाकर अच्छी तरह से हिलाइए । पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है ।

व्युत्पन्न : 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजोन, गलनांक $121^\circ C$; सेमीकार्बोजोन, गलनांक $153^\circ C$

4. सैलिसिलऐडिहाइड ($C_6H_4(OH)(CHO)$ (b.p.196°)

- (i) यह एक रंगहीन तैलीय द्रव है, जो जल में अल्प विलेय होता है ।
- (ii) यह $FeCl_3$ के जलीय विलयन के साथ बैंगनी रंग देता है ।
- (iii) यौगिक में $KMnO_4$ तथा NaOH का विलयन मिलाइए और गरम कीजिए । ठण्डा करने क उपरांत मिश्रण को फिल्टर करके फिल्टरित को तनु से अम्लीय कीजिए । सफेद अवक्षेप प्राप्त होता हैं ।

व्युत्पन्न : 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजोन गलनांक $252^\circ C$; सेमीकार्बोजोन गलनांक $231^\circ C$

(ब) कीटोन (Ketones)

1. ऐसीटोन, ($CH_3 COOH_3$ (b.p.56°C)

- (i) यह रंगहीन, वाष्पशील, विशिष्ट गंधयुक्त, जल में विलेय द्रव है ।
- (ii) थोड़े से ऐसीटोन में, 1mL तनु NaOH विलयन मिलाइए और थोडा सा (2mL) ताजा बनाया हुआ सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड विलयन मिलाइए । लाल रंग प्राप्त होता है । यह उन सभी कीटोनो हेतु विशिष्ट परीक्षण है जिनमें $CH_3 CO$ समूह उपस्थित होता है।

(iii) आयोडोफॉर्म परीक्षण : 1mL मूल पदार्थ में 2mL आयोडीन विलयन एक परखनली में लीजिए । इसमें बूंद-बूंद करके NaOH का विलयन मिलाइए और गरम कीजिए । आयोडीन का भूरा रंग विलोपित हो जाता है और पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है ।
 व्युत्पन्न : 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रोजोन, गलनांक 128°C ; सेमीकार्बोजोन, गलनांक 190°C

2. बेंजोफीनॉन $C_6H_5 COC_6H_5$ (m.p.48°C)

- (i) यह एक रंगहीन सुगंधयुक्त क्रिस्टलीय ठोस है, जो जल में अविलेय, तथा ऐल्कोहॉल में विलेय होता है ।
 (ii) सांद्र H_2SO_4 की कुछ बूंद डालने पर यौगिक पीले रंग का विलयन देता है ।
 (iii) थोड़े से यौगिक को लगभग 0.2g धात्विक सोडियम के साथ गलाने पर नीला रंग उत्पन्न होता है ।
 व्युत्पन्न : 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रोजोन गलनांक 238°C ; सेमीकैर्बोजोन, गलनांक 165°C

(च) कार्बोहाइड्रेट (Carbohydrate)

निम्नलिखित सूची में कुछ कार्बोहाइड्रेट उनके बढ़ते हुए गलनांको के क्रम में दिए गए

ठोस	
102-105°C	फ्रुक्टोस
146°C	D-ग्लूकोस या डेक्सट्रोस
185°C(d)	स्यूक्रोस (शक्कर)
203°C(d)	लेक्टोस (दुग्ध शक्कर)
स्पष्ट गलनांक नहीं	स्टार्च

नोट : यहाँ (d) अपघटन (decomposition) को प्रदर्शित करता है अर्थात् अपने गलनांक पर यौगिक का अपघटन हो जाता है ।

(1) फ्रुक्टोस $C_6H_{12}O_6$ अथवा $CH_2OH.CO(CHOH)_3.CH_2OH$ (m.p.102-105°C)

- (i) यह रंगहीन, क्रिस्टलीय ठोस है । स्वाद में मीठा, जल में विलेय तथा ईथर में अविलेय होता है ।
 (ii) यह फेलिंग विलयन के साथ ठण्डे में ही लाल अवक्षेप देता है ।
 (iii) इसके जलीय विलयन में लगभग 1mL बेनेडिक्ट विलयन डालिये । इस मिश्रण को उबलने तक गरम कीजिए । लाल या पीला अवक्षेप फ्रुक्टोस की उपस्थिति दर्शाता है ।
 व्युत्पन्न : फ्रुक्टोसाजोन, गलनांक 205°C ; ऑक्सिम, गलनांक 118°C

(2) D-ग्लूकोस या डेक्सट्रोस $C_6H_{12}O_6$ अथवा $CH_2OH(CHOH)_4.CHO$ (m.p.146°C)

- (i) रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस, स्वाद में मीठा, जल में शीघ्र विलेय तथा ईथर में अविलेय होता है।
 (ii) एक परखनली में यौगिक को फेलिंग विलयन के साथ उबलते हुए जल में गर्म पर लाल रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है ।

(iii) मूल यौगिक के 2mL जलीय विलयन में लेड-ऐसीटेट का विलयन समान मात्रा में मिलाइए। अब इसमें धीरे-धीरे अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन तब तक मिलाइए, जब तक कि अवक्षेप प्राप्त न हो जाए। परखनली को गरम कीजिए। गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

व्युत्पन्न : ग्लूकोसाजोन, गलनांक 205°C ; ऑक्सिम, गलनांक 135°C

3. **स्यूक्रोस अथवा शर्करा (शक्कर), (m.p.186°C)**, गलनांक पर अपघटन होता है।

(i) यह एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस है जो स्वाद में मीठा है, जल में विलेय है और ईधर में अविलेय होता है।

(ii) यौगिक में सान्द्र H₂SO₄ डालने पर यह ठण्डे में ही झुलस जाता है।

(iii) लगभग 2mL मूल यौगिक का जलीय विलयन लीजिए और उसमें समान मात्रा में NaOH विलयन मिला दीजिए। मिश्रण को दो भागों में विभाजित कीजिए

(अ) एक भाग में कुछ बून्द कोबाल्ट नाइट्रेट डालकर गरम करने पर बैंगनी रंग प्राप्त होता है

(ब) दूसरे भाग में एक बून्द CuSO₄ विलयन की मिलाने पर नीला रंग प्राप्त होता है।

व्युत्पन्न : स्यूक्रोस ऑक्टाऐसीटेट गलनांक 69°C

4. **लैक्टोस (दुग्धशर्करा) p C₁₂H₂₂O₁₁·H₂O (m.p.203°C)**, गलनांक पर अपघटन होता है।

(i) यह एक सफेद रंग का ठोस है, जो जल में विलेय है तथा ईधर में अविलेय होता है।

(ii) 160°C पर गरम करने पर यह पीले रंग का हो जाता है।

(iii) यौगिक के विलयन में फेलिंग विलयन मिलाइए। मिश्रण को 2 मिनट तक उबलते हुए जल में गरम करने पर लाल रंग का अवक्षेप बनता है।

व्युत्पन्न : ओसाजोन गलनांक 200°C अपघटन ; लैक्टोस ऑक्टाऐसीटेट, गलनांक 152°C

5. **स्टार्च, (C₆H₁₀O₅)_n**, कोई स्पष्ट गलांक नहीं, द्रवित नहीं होता।

(i) श्वेत रंग का अक्रिस्टलीय चूर्ण है। यह जल में अविलेय है।

(ii) मूल पदार्थ की जल में लेई (paste) बना लीजिए और इसे गरम जल में मिलाकर तनु बना दीजिए। इसमें दो बूंद आयोडीन विलयन की मिलाइए। नीला रंग प्राप्त होता है।

(iii) एक शुष्क परखनली में शुष्क चूर्ण लेकर उसे गरम कीजिए। चूर्ण झुलस जाता है तथा इसमें से चमड़े जैसी गंध आती है।

(iv) यौगिक को तनु HCl के साथ कुछ मिनट उबालिए। उबलने के उपरान्त प्राप्त मिश्रण टॉलेन अभिकर्मक तथा फेलिंग विलयन का अपचयन कर देता है।

व्युत्पन्न : ओसाजोन नहीं बनाता है।

(छ) **एस्टर समूह युक्त यौगिक**

निम्नलिखित सूची में कुछ प्रमुख एस्टर के नाम (गलनांक अथवा क्वथनांकों के बढ़ते हुए क्रम में) दिये गए हैं।

द्रव		ठोस	
ऐलिफैटिक	ऐरोमैटिक	ऐलिफैटिक	ऐरोमैटिक

57°C मेथिलऐसीटेट	196°C फेनिलऐसीटेट	54°C मेथिल ऑक्सलेट	42°C फेनिलसैलिसिलेट
77°C एथिलऐसीटेट	199°C मेथिल बेंजोएट		70°C फेनिलबेन्ज़ोएट
186°C डाइएथिलऑक्सलेट	212°C एथिलबेंजोएट		
	223°C मेथिलसैलिसिलेट		

सामान्यतः प्रयोग में लिये जाने वाले कुछ एस्टरों के विशिष्ट परीक्षण (क्रियात्मक समूह के आधार पर) यहाँ दिये जा रहे हैं।

(1) मेथिल ऐसीटेट, $\text{CH}_3\text{COO CH}_3$ (b.p. 57°C)

- यह फलों जैसी गंध वाला, रंगहीन द्रव है जो अपने से तीन गुने में विलेय होता है।
- यौगिक को NaOH के जलीय विलयन के साथ अच्छी तरह गरम कीजिए। इसमें अब एक बूंद जलीय FeCl_3 विलयन की मिलाइए। लाल रंग प्राप्त होता है।

(2) एथिल ऐसीटेट, $\text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5$ (b.p. 77°C)

- यह फलों जैसी गंध युक्त, रंगहीन तथा जल में अल्प विलेय द्रव है।
- यौगिक को NaOH के जलीय विलयन के साथ गरम कीजिए। इसमें एक बूंद जलीय FeCl_3 डालने पर लाल रंग प्राप्त होता है।

(3) डाइएथिल ऑक्सलेट ($\text{COO C}_2\text{H}_5$) (b.p. 186°C)

- यह मीठी गंध युक्त, रंगहीन तथा जल में अल्प विलेय द्रव है।
- डाइएथिल ऑक्सलेट को पहले जल अपघटित करते हैं, फिर जल में अपघटित मिश्रण में ऑक्सैलिक अम्ल का परीक्षण करते हैं। इस हेतु यौगिक को सान्द्र ऐल्कोहॉलिक NaOH के साथ गरम कीजिए तथा मिश्रण को दो भागों में विभाजित कर लीजिए।
 - प्रथम भाग में, CaCl_2 विलयन मिलाइए। सफेद अवक्षेप होता है।
 - दूसरे भाग में तनु KMnO_4 की दो बूंद मिलाइए। KMnO_4 का रंग विलोपित हो जाता है।

8.2.2 C और H युक्त यौगिक

हाइड्रोकार्बन (ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन) : निम्नलिखित सूची में कुछ प्रमुख ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन यौगिक (उनके बढ़ते हुए गलनांकों अथवा क्वथनांकों के क्रम में) दिये गये हैं।

ऐरोमैटिक द्रव	ऐरोमैटिक ठोस
80°C बेंजीन	80°C नैफथेलीन
110°C टॉलूईन	100°C फिनेथ्रीन
136°C एथिलबेंजीन	216°C एन्थ्रीसीन

सामान्यतः प्रयोग में लिये जाने वाले कुछ ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के विशिष्ट परीक्षण :

(1) बेंजीन, C₆H₆ (b.p.80°C)

- (i) यह विशिष्ट गन्ध युक्त, रंगहीन, जल में अविलेय, जल से हल्का तथा अत्यधिक ज्वलनशील द्रव है ।
- (ii) लगभग 2mL यौगिक लीजिए और उसमें 2mL अमोनियामय निकल सायनाइड विलयन मिलाइए । सफेद अवक्षेप, जिसमें बेंगनी झलक होती है, प्राप्त होता है ।
- (iii) यौगिक, सान्द्र HNO₃ तथा सान्द्र H₂SO₄ का समान मात्रा में मिश्रण परखनली में लीजिए तथा इस मिश्रण को 30 से 40°C पर अच्छी प्रकार से हिलाइए । अब इसमें थोड़ा सा जल डालने पर पीले रंग का तैलीय द्रव बनता है, जिसमें कड़वे बादाम जैसी गंध आती है । यह गंध नाइट्रोबेन्जीन बन जाने के कारण आती है।

व्युत्पन्न : m-डाइनाइट्रोबेन्जीन, गलनांक 90°C

(2) नैफथेलीन C₁₀ H₈ (m.p.80°C)

- (i) सफेद ठोस, पट्टिकाओं के रूप में, अरुचिकर गंध युक्त तथा जल में अविलेय ठोस है ।
- (ii) यह शुष्क CHCl₃ तथा शुष्क AlCl₃ के साथ हरा रंग देता है ।
- (iii) मूल यौगिक 1 g लीजिए और उसमें सान्द्र H₂SO₄ तथा बेन्ज़ल क्लोराइड समान मात्रा में (लगभग 1 mL प्रत्येक) मिलाइए । मैज़ेन्ता रंग प्राप्त होता है ।
- (iv) पिक्रिक अन्त के बेन्जीन में बने संतृप्त विलयन के साथ पीले रंग पिक्रेट बनता है। व्युत्पन्न. पिक्रेट, गलनांक 150°C ।

(3) ऐन्थ्रैसीन, C₁₄H₁₀ (m. p. 216°C)

- (i) यह रंगहीन या पीले रंग का क्रिस्टलीय ठोस है, जिसका व्यापारिक नमूना-हरे रंग का होता है । यह जल में अविलेय होता है तथा विशेष प्रकार की गंध युक्त है ।
- (ii) पिक्रिक अम्ल का बेन्जीन में बना हुआ संतृप्त विलयन लीजिए और इसमें चावल के दो दानों जितनी मात्रा मूल यौगिक की मिलाइए । मिलाने पर लाल रंग प्राप्त होता है । विलयन को गरम करने पर चमकदार लाल रंग के कण अर्थात् पिक्रेट बन जाते हैं । व्युत्पन्न : ऐन्थ्रैसीन पिक्रेट, (गलनांक 138°C)

8.2.3 C, H एवं N और C, H, O एवं N युक्त यौगिक

नाइट्रो समूह युक्त यौगिक : विभिन्न नाइट्रो समूह युक्त यौगिकों की सूची यहाँ, उनके बढ़ते हुये गलनाकों अथवा क्वथनाकों के क्रम में दी गई है ।

ऐरोमैटिक द्रव	ऐरोमैटिक ठोस
	54°C p-नाइट्रोटॉलूईन
209°C नाइट्रोबेंजी	61°C α- नाइट्रोटॉलूईन
222°C -o-नाइट्रोटॉलूईन	71°C 2,4-डाइनाइट्रोटॉलूईन
229°C m-नाइट्रोटॉलूईन	90°C m डाइनाइट्रोबेंजीन

सामान्यतः प्रयोग में लिये जाने वाले सामान्य यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण यही दिये गये हैं

(1) **नाइट्रोबेंजीन, C₆H₅NO₂ (b.p.209°C)**

(i) यह हल्के पीले रंग का द्रव है, जिसमें कड़वे बादाम जैसी गन्ध आती है। यह जल में अविलेय है तथा जल से भारी है।

(ii) यौगिक को दानेदार टिन तथा सांद्र HCl के साथ गरम कीजिए। इस मिश्रण को दो भागों में बांटिये।

(अ) **रंजक परीक्षण** : एक भाग को ठण्डा कीजिए और उसमें NaNO₂ के कुछ क्रिस्टल डालिए। (NaNO₂, HCl की उपस्थिति में डाइऐज़ोटिकरण मिश्रण की तरह से कार्य करता है) क्षारकीय β- नेक्थॉल लीजिए और इसकी कुछ बूंद ऊपर बनाये गये मिश्रण में डालिये। लाल रंग का रंजक बनता है।

(ब) **कार्बिलऐमीन परीक्षण** : दूसरे भाग में ऐल्कोहॉलिक NaOH विलयन तथा कुछ बूंद CHCl₃, डालकर गरम कीजिए। फेनिल आइसोसायनाइड की दुर्गंध आती है।

(iii) नाइट्रीकरण करने पर (सान्द्र HNO₃ + सान्द्र H₂SO₄ से 90-100°C पर क्रिया करवाने पर) पीले रंग का ठोस m-डाइनाइट्रोबेंजीन बनता है, जिसका गलनांक 90°C होता है।

व्युत्पन्न : m-डाइनाइट्रोबेंजीन, गलनांक 90°C

(2) **m-डाइनाइट्रोबेंजीन, C₆H₄(NO₂)₂ (m.p. 90°C)**

(i) यह हल्के पीले रंग का क्रिस्टलीय ठोस है। यह जल में अविलेय तथा कार्बनिक विलायकों में विलेय होता है।

(ii) यौगिक को NaOH के साथ उबालने पर लाल भूरा रंग प्राप्त होता है।

(iii) यौगिक को तनु NaOH में विलेय करके उबालिये। इसमें थोड़ी सी मात्रा में ग्लूकोस डालिये। बैंगनी रंग प्राप्त होता है।

(iv) यौगिक को एसीटोन में घोल लीजिए। उसमें कुछ बूंद NaOH विलयन की डालिये। बैंगनी नीला रंग प्राप्त होता है। इसमें ऐसीटिक अम्ल मिलाने पर यह बैंगनी लाल रंग में परिवर्तित हो जाता है।

(v) व्युत्पन्न : m-डाइनाइट्रोऐनिलीन, गलनांक 114°C

8.2.4 C,H और N युक्त यौगिक

ऐमीनो (-NH₂) समूह युक्त यौगिक : विभिन्न ऐमीनों समूह युक्त की सूची, उनके बढ़ते हुये गलनाकों अथवा क्वथनाकों के क्रम में दी गई है।

ऐरोमैटिक द्रव	ऐरोमैटिक ठोस
45°C p-टॉलूडीन	183°C एनिलीन

50°C α - नेफ्थिलऐमीन	185°C बेंजिलऐमीन
112°C β - नेफ्थिलऐमीन	192°C NN-डाइमेथिलऐनिलीन
	200°C o- टॉलूडीन
	203°C m- टॉलूडीन

प्रयोग में लिये जाने वाले सामान्य यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण यहाँ गये हैं:

(1) ऐनिलीन, $C_6H_5NH_2$, (b. p. 183°C)

- यह रंगहीन, विशेष गन्ध युक्त तैलीय द्रव होता है। यह वायु के सम्पर्क में आने पर लाल भूरे रंग का हो जाता है। यह जल में अविलेय है, परन्तु अधिकांश कार्बनिक विलायकों में विलेय होता है। यह जल से भारी है।
- यौगिक (दो या तीन बूंद) को 2mL ईथर में विलेय कीजिए और 1mL जल मिलाइए। इस विलयन में अब 1mL विरंजक चूर्ण (bleaching powder) का तनु विलयन मिलाइए। बैंगनी (नील लोहित) रंग प्राप्त होता है।
- रंजक परीक्षण** : यौगिक का तनु HCl में विलयन बनाइये और उसे ठण्डा कीजिए। इसके पश्चात् उसमें ठोस $NaNO_2$ मिलाइए। इस मिश्रण में क्षारीय β - नेफ्थॉल विलयन मिलाने पर लाल रंग का रंजक प्राप्त होता है।

व्युत्पन्न : ऐसीटैनिमाइड, गलनांक 114°C ; 2,4,6 - ट्राइब्रोमोऐनिलीन, गलनांक 118°C

(2) α -नेफ्थिलऐमीन, $C_{10}H_7NH_2$ (m.p 50°C)

- यह हल्के पीले रंग का क्रिस्टलीय ठोस है जो रखे रहने पर भूरे काले रंग में परिवर्तित हो जाता है। यह अरुचिकर गन्ध युक्त है तथा जल में अविलेय है।
- यौगिक के तनु HCl में घोलिये। इसमें जलीय $FeCl_3$ विलयन की कुछ बूंद मिलाइए। नीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है।
- डाइएजोटिकरण (HCl तथा $NaNO_2$ द्वारा क्रिया) और क्षारीय β - नेफ्थॉल के साथ युग्मन से नारंगी - लाल रंजक प्राप्त होता है।

व्युत्पन्न : पिक्नेट गलनांक 163°C ; ऐसीटिल, गलनांक 160°C

ऐमीडो (-CONH₂) समूह युक्त यौगिक : विभिन्न ऐमीडो समूह युक्त यौगिकों की सूची यहाँ उनके बढ़ते हुए गलनांकों के क्रम में दी गई है -

ऐलिफैटिक ठोस	ऐरोमैटिक ठोस
82°C ऐसीटैमाइड	129°C बेंजैमाइड
132°C यूरिया	

इन यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण यहाँ दिये गये हैं :

(1) ऐसीटैमाइड, CH_3CONH_2 (m. p. 82°C)

- (i) यह रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है, जिससे सड़े चूहे जैसी गंध आती है। यह जल में विलेय है तथा ईथर में अविलेय है। यह प्रस्वेद्य है।
- (ii) यौगिक को NaOH विलयन के साथ गरम करने पर NH_3 की गंध आती है।
- (iii) यौगिक को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गरम करने पर सिरके जैसी गंध आती है।
- (iv) यौगिक को ऐनिलीन के साथ गरम करने पर ऐसीटैनिलाइड (m. p. 114°C) बनता है तथा NH_3 , गैस निकलती है।

व्युत्पन्न : पिक्नेट, गलनांक 107°C

(2) बेंजैमाइड, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$. (m. p. 129°C)

- (i) यह रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है जो गरम जल में विलेय है तथा ठण्डे जल, ऐल्कोहॉल आदि में अल्प विलेय होता है।
- (ii) यौगिक को सोडालाइम या PCl_5 के साथ एक शुष्क परखनली में गरम कीजिए। बेंजोनाइट्राइल बन जाने के कारण कड़वे बादाम जैसी गंध आती है।
- (iii) यौगिक को ऐनिलीन के साथ गरम करने पर बेन्जैनिलाइड बनता है तथा अमोनिया गैस निकलती है।

(iv) व्युत्पन्न : बेंजोइक अम्ल, गलनांक 121°C ; बेंजैनिलाइड, गलनांक 162°C

(3) यूरिया, NH_2CONH_2 (m. p. 132°C)

- (i) यह रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस है, जो जल में शीघ्र विलेय होता है।
- (ii) नाइट्रस अम्ल ($\text{NaNO}_2 + \text{तनु HCl}$) के साथ क्रिया करने पर तीव्र बुदबुदाहट के साथ N_2 गैस निकलती है।
- (iii) **बाइयूरेट परीक्षण** : यौगिक की थोड़ी सी मात्रा को एक परखनली में गरम कीजिए। यौगिक पिघल जाता है और फिर जम जाता है (अमोनिया गैस निकलती है)। परखनली को ठण्डा कीजिए। बचे हुए अवशेष में 2mL जल मिलाकर गरम कीजिए। अब एक बूंद तनु CuSO_4 विलयन की मिलाइए और उसके उपरान्त NaOH विलयन मिलाइए। बैंगनी रंग उत्पन्न होता है।

(iv) व्युत्पन्न : यूरिया नाइट्रेट, गलनांक 163°C ; पिक्नेट, गलनांक 148°C

8.2.5, C,H एवं X (हैलोजन) युक्त यौगिक

C,H एवं Cl युक्त यौगिक : यहाँ विभिन्न क्लोरीन युक्त यौगिकों की सूची बढ़ते हुये गलनांकों अथवा क्वथनांकों के क्रम में दी गयी है।

द्रव		ठोस
ऐलिफैटिक	ऐरोमैटिक	ऐरोमैटिक
61°C क्लोरोफार्म	132°C क्लोरोबेन्जीन	53°C p-डाइक्लोरोबेन्जीन

76°C कार्बनटेट्राक्लोराइड	159°C o-क्लोरोटॉलूईन	67°C 2,4,6-ट्राइक्लोरोफीनॉल
84°C एथिलीनडाइक्लोराइड	162°C m-क्लोरोटॉलूईन	70°C p-क्लोरोएनिलीन
	172°C m-डाइक्लोरोबेन्जीन	
	179°C बेंजिल क्लोराइड	
	259°C α-क्लोरोनैफथली	

प्रयोग में लिये जाने वाले सामान्य यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण यहाँ दिये गये हैं :

(1) क्लोरोफार्म, CHCl_3 (b. p. 61°C)

- यह एक विशिष्ट गन्ध युक्त रंगहीन द्रव है जो जल में अविलेय तथा जल से भारी होता है ।
- आइसोसायनाइड परीक्षण** : मूल यौगिक को एनिलीन तथा ऐल्कोहॉली NaOH या KOH विलयन के साथ गरम कीजिए । आइसोसायनाइड की विशेष प्रकार की अप्रिय गन्ध उत्पन्न होती है ।
- यौगिक को रिसॉर्सिनॉल के कुछ क्रिस्टल तथा 2mL NaOH के जलीय विलयन के साथ गरम करने पर लाल रंग उत्पन्न होता है ।

(2) कार्बनटेट्राक्लोराइड, CCl_4 (b. p. 76°C)

- रंगहीन, विशिष्ट गन्ध युक्त, जल में अविलेय तथा जल से भारी द्रव होता है ।
- यह सकारात्मक (परन्तु CHCl_3 से धीमा) आइसोसायनाइड परीक्षण है ।
- यौगिक को कॉपर चूर्ण तथा क्षारकीय β -नैफथॉल के साथ गरम, पर नीला रंग उत्पन्न होता है।

(3) क्लोरोबेन्जीन $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (b. p. 132°C)

- यह रंगहीन द्रव है जो कि जल में अमिश्रणीय है, तथा इससे भारी है
- 0.5mL मूल यौगिक लीजिए और उसमें 3mL नाइट्रीकरण मिश्रण धीरे धीरे, हिलाते हुए मिलाइए । इस मिश्रण को अब 30 मिनट तक उबालिए और फिर ठण्डा करके इसे 10mL ठण्डे जल में उडेल दीजिए । एक ठोस पदार्थ (2, 4-डाइनाइट्रोक्लोरोबेन्जीन) प्राप्त होता ।

व्युत्पन्न. 2,4-डाइनाइट्रोक्लोरोबेन्जीन, गलनांक 52°C

(4) बेंजिलक्लोराइड $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (b. p. 179°C)

- यह रंगहीन आंसु लाने वाला तथा फफोले डालने वाला द्रव है जो जल में अविलेय होता है ।
- लगभग 1mL मूल यौगिक लीजिए और उसे कुछ क्रिस्टल $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ तथा 0.5mL सान्द्र H_2SO_4 डालकर लगभग 15 मिनट तक उबालिये । मिश्रण को ठण्डा करने पर सफेद रंग के क्रिस्टल (बेन्जोइक अम्ल) प्राप्त होते हैं ।
- व्युत्पन्न : बेन्जोइक अम्ल, गलनांक 121°C

(5) p-डाइक्लोरोबेन्जीन C₆H₄Cl₂ (m. p. 53°C)

- (i) यह विशिष्ट मधुर गन्ध युक्त, सफेद रंग का क्रिस्टलीय ठोस है जो जल में अविलेय होता है।
(ii) सान्द्र HNO₃ तथा सान्द्र H₂SO₄ से नाइट्रीकरण करने पर ठोस 2-नाइट्रो व्युत्पन्न (m.p. 54°C) प्राप्त होता है।

व्युत्पन्न : 2-नाइट्रो व्युत्पन्न, गलनांक 54°C

C, H एवं Br युक्त यौगिक : यहाँ ब्रोमीन युक्त कुछ यौगिकों की सूची बढते हुये गलनांक अथवा क्वथनांक के कम में दी गई है।

द्रव		ठोस
ऐलीफैटिक 38°C एथिल ब्रोमाइड	ऐरोमैटिक 156°C ब्रोमोबेन्जीन 280°C α	ऐरोमैटिक 89°C p-डाइब्रोमोबेन्जीन ब्रोमोनैफथेलीन 93°C 2,4,6- ट्राइब्रोमोफिनॉल 119°C 2,4,6-ट्राइब्रोमोएनिलीन

प्रयोग में लिये जाने वाले कुछ सामान्य यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण यहाँ दिये गये हैं :

(1) एथिल ब्रोमाइड. C₂H₅Br (b. p. 38°C)

- (i) यह रुचिकर गन्ध युक्त, रंगहीन द्रव है जो जल से भारी होता है।
(ii) यौगिक को क्षारकीय β - नैफथाल के साथ गरम कीजिए। ठोस यौगिक β - नैफथाल ईथर (m. p. 37°C) प्राप्त होता है।

(2) ब्रोमोबेन्जीन, C₆H₅Br, (b. p. 156°C)

- (i) यह रुचिकर गन्ध युक्त, रंगहीन, जल में अविलेय तथा जल से भारी द्रव है।
(ii) मूल यौगिक का नाइट्रीकरण मिश्रण द्वारा 50°C पर नाइट्रीकरण करवाने पर, 2,4-डाइनाइट्रो व्युत्पन्न (m. p 75°C) प्राप्त होता है।
व्युत्पन्न : 2,4-डाइनाइट्रो व्युत्पन्न, गलनांक 75°C

(3) 2,4,6-ट्राइब्रोमोफिनॉल, C₆H₂ (OH) Br₃ (m. p. 93°C)

- (i) यह विशिष्ट गन्ध युक्त जल में अविलेय ठोस है।
(ii) यह फेरिक क्लोराइड से परीक्षण नहीं देता है।
(iii) व्युत्पन्न : ऐसीटिल व्युत्पन्न, गलनांक 81°C

C, H एवं 1 युक्त यौगिक : कुछ आयोडीन युक्त यौगिकों की सूची निम्न प्रकार है-

ऐलिफैटिक द्रव	ऐरोमैटिक ठोस
42°C मेथिल आयोडाइड	119°C आयोडोफॉर्म
73°C एथिल आयोडाइड	

ये यौगिक सामान्यतः प्रयोग में नहीं लिये जाते हैं । अतः इसके परीक्षणों का यहाँ पर विवरण नहीं दिया गया है ।

8.3 सारांश (Summary)

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप यह जान गये होंगे कि गलनांक एवं क्वथनांक ज्ञात कर लेने के उपरान्त ही कार्बनिक यौगिकों का अभिनिर्धारण किया जाता है । विभिन्न क्रियात्मक समूह इन यौगिकों के विशिष्ट रासायनिक व्यवहार के लिए उत्तरदायी होते हैं तथा इन विशिष्ट परीक्षणों के द्वारा ही इन यौगिकों की पहचान की जाती है । इनकी पहचान की पुष्टि हेतु हम व्युत्पन्नों का विरचन करते हैं जिसकी जानकारी आप अगली इकाई में प्राप्त करेंगे ।

8.4 शब्दावली (Glossary)

- प्रतिदीप्ति (fluorescence) : चमकीले रंग दिखाई देना ।
 - ग्लेशल (glacial) : सान्द्र द्रव जो हवा में धूम देते हैं ।
 - इमल्शन (emulsion) : तेल और जल का अल्प पारदर्शक कोलाइडी मिश्रण ।
 - कार्बोलिक गंध : फिनाइल जैसी गंध ।
 - प्रस्वेद्य : जल वाष्प सोखकर गीला होने वाला पदार्थ ।
-

8.5 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Text Books of Organic Practical Chemistry-A.I. Vogel
2. Comprehensive Practical Organic Chemistry : Quantitative Analysis
-V.K. Ahluwalia and Sunita Dhingra.

इकाई 9

व्युत्पन्नों का विरचन

Preparation of Derivatives

इकाई की रूप रेखा

- 9.0 उद्देश्य
- 9.1 प्रस्तावना
- 9.2 विभिन्न क्रियात्मक समूहों से सामान्यतः बनाये जाने वाले, उपयुक्त की सारणी ।
- 9.3 व्युत्पन्नों का पुनः क्रिस्टल द्वारा शुद्धिकरण ।
- 9.4 व्युत्पन्नों के विरचन की विधियाँ
- 9.5 सारांश
- 9.6 शब्दावली
- 9.7 संदर्भ ग्रंथ

9.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के उपरान्त आप यह जायेंगे कि कार्बनिक यौगिकों के रासायनिक गुण उनमें उपस्थित क्रियात्मक समूहों की अभिलक्षणिक अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करता है । इन यौगिकों के पहचान की पुष्टि इनके व्युत्पन्न बनाकर कि जाती है । व्युत्पन्न किसी यौगिक के वो ठोस उत्पाद हूँ, जिनकी संरचना सामान्यतः मूल पदार्थ जैसी होती है, लेकिन गलनांक व अन्य भौतिक गुण मूल पदार्थ से भिन्न होते हैं ।

9.1 प्रस्तावना (Introduction)

व्युत्पन्नों का किसी कार्बनिक यौगिक की पहचान में अत्यन्त महत्त्वपूर्ण स्थान है । उपयुक्त व्युत्पन्नों का बनना कार्बनिक विश्लेषण का एक महत्त्वपूर्ण पद है, क्योंकि यह उस यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह की संपुष्टि करता है । अतः हम यह कह सकते हैं कि अज्ञात यौगिक तथा उपयुक्त अभिकर्मक की अभिक्रिया ये प्राप्त "ठोस उत्पाद", जिसकी संरचना सामान्यतः मूल पदार्थ जैसी ही होती है, लेकिन गलनांक व अन्य भौतिक गुणों में वह मूल पदार्थ से भिन्न होता है, व्युत्पन्न कहलाता है । किसी यौगिक का कौनसा व्युत्पन्न बनाया जाए, यह व्युत्पन्न की अवस्था, क्वथनांक / गलनांक आदि पर निर्भर करता है । एक उचित व्युत्पन्न बनाते समय हमें निम्नलिखित विशेषताओं का अवश्य ध्यान रखना चाहिए -

- (i) व्युत्पन्न ठोस होना चाहिए ।
- (ii) व्युत्पन्न ऐसा होना चाहिए कि वह प्रचुर मात्रा में सुगमता से प्राप्त हो तथा जिसे शीघ्रता से शुद्ध अवस्था में प्राप्त किया जा सके ।

(iii) इनके गलनांक का मान 50° - 25°C के मध्य होना चाहिए तथा गलनांक शार्प होना चाहिए । व्युत्पन्न के गलनांक तथा जाँच के लिए दिये गये पदार्थ के गलनांक में काफी अंतर होना चाहिए ।

(iv) व्युत्पन्न के भौतिक व रासायनिक गुण मूल यौगिक के गुणों से भिन्न होने चाहिए ।

(v) व्युत्पन्न को तैयार करने के लिए आवश्यक अभिकर्मक प्रयोगशाला में सुगमता से उपलब्ध होने चाहिए ।

उपर्युक्त विशेषताओं को ध्यान में रखकर विभिन्न क्रियात्मक समूहों के जो व्युत्पन्न बनाये जाते हैं उनका विवरण आगे सारणी में दिया गया है ।

9.3 विभिन्न क्रियात्मक समूहों से सामान्यतः बनाये जाने वाले उपयुक्त व्युत्पन्नो की सारणी (Table ऑफ Suitable derivatives generally prepared by different by different functional groups)

क्र.स	क्रियात्मक समूह	व्युत्पन्न(संभावित)
1.	कार्बोक्सिलिक अम्ल (COOH)	ऐमाइड, ऐनिलाइड, टॉलूइडाइड, संगत लवण, एनहाइड्राइड
2.	एल्कोहॉल (OH)	नाइट्रोबेंजोएट, 3, 5-डाई-नाइट्रोबेंजोएट, बेंजॉयल व्युत्पन्न आदि
3.	फीनॉल	ब्रोमो, पिक्रेट, नाइट्रो, बेंजॉयल व्युत्पन्न, 3, 5 डाइनाइट्रो- बेंजोएट, आदि
4.	ऐल्डिहाइड तथा किटोन	2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रोजन, ऑक्सिम, सेमीकार्बजोन, आदि
5.	कार्बोहाइड्रेट	ओसाजोन, ऑक्सिम, ऐसीटिल व्युत्पन्न आदि ।
6.	एस्टर (-COOR)	अम्ल, ऐमाइड आदि।
7.	ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन	पिक्रेट, नाइट्रो व्युत्पन्न।
8.	नाइट्रो (-NO ₂)	डाइ तथा पॉली नाइट्रो व्युत्पन्न
9.	ऐमीनो यौगिक (-NH ₂)	ऐसीटिल, बेंजॉयल, ब्रोमो एवं पिक्रेट व्युत्पन्न
10.	ऐमाइड (-CONH ₂)	ऐनिलाइड, बेंजॉयल, ब्रोमो, पिक्रेट एवं अम्ल व्युत्पन्न
11.	हैलोजेन यौगिक	नाइट्रो व्युत्पन्न

9.4 व्युत्पन्नो का पुनः क्रिस्टल द्वारा शुद्धिकरण

Purification of derivatives by recrystallisation

संश्लेषित किये गये व्युत्पन्नो में प्रायः अशुद्धियाँ होती हैं अतः अशुद्ध व्युत्पन्न का शुद्धिकरण पुनः क्रिस्टलन द्वारा किया जाता है । व्युत्पन्न को उचित विलायक में करके तथा उबालकर उसका संतृप्त विलयन बना लीजिए । अशुद्धियाँ जो विलायक में नहीं होती हैं उन्हें गर्म

विलायक में ही छानकर अलग कर देते हैं तथा छनित द्रव को ठण्डा करने पर व्युत्पन्न के क्रिस्टल शुद्ध रूप में प्राप्त होते हैं, जिन्हें फिल्टर पेपर द्वारा छान लिया जाता है। जो अशुद्धियाँ विलायक में अत्यन्त विलेय होती हैं वो उसी में रह जाती हैं। क्रिस्टल के रूप में प्राप्त शुद्ध व्युत्पन्न का गलनांक ज्ञात कर, मूल कार्बनिक यौगिक की पुष्टि की जाती है।

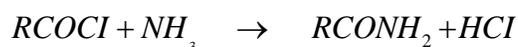
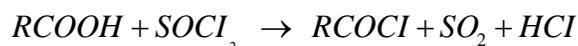
9.5 व्युत्पन्नो के विरचन की विधियाँ

(Methods of Preparation of Derivatives)

विशिष्ट क्रियात्मक समूहों युक्त यौगिकों के सम्भावित -व्युत्पन्न को बनाने की विधियाँ यहाँ दी जा रही हैं -

9.5.1 कार्बोक्सिलिक अम्ल के व्युत्पन्न (-COOH)

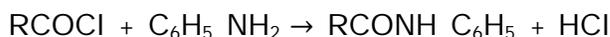
- (i) **एमाइड व्युत्पन्न** : इस अभिक्रिया में अम्ल, PCl_5 या $SOCl_2$ से क्रिया करके ऐसिडक्लोराइड बनाते हैं, जो अमोनिया से क्रिया करके एमाइड व्युत्पन्न बनाते हैं।



(एमाइड)

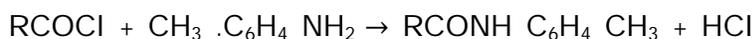
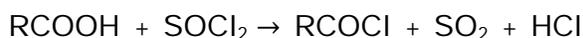
क्रियाविधि - एक गोल पेन्टी के फ्लास्क में 0.5 g (द्रव होने पर mL) पदार्थ लीजिए। इसमें 1-2 1-2 mL थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) मिलाकर 10 मिनट तक सावधानी से गरम कीजिए। इस क्रिया से ऐसिड क्लोराइड बनता है। अब इसमें 10mL ठण्डा सान्द्र अमोनिया विलयन बून्द बून्द करके डालिए। तीव्र अभिक्रिया होती है। इस मिश्रण को बर्फ में रख कर ठण्डा करने पर एमाइड, श्वेत क्रिस्टलीय पदार्थ के रूप में अवक्षेपित हो जाता है। इसे छानकर शुष्क कीजिए तथा जल मिश्रित ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलन कीजिए।

- (i) **ऐनिलाइड व्युत्पन्न** : इस अभिक्रिया में अम्ल थायोनिल क्लोराइड से क्रिया करके ऐसिड क्लोराइड बनाता है जो कि ऐनिलीन से क्रिया करके ऐनिलाइड व्युत्पन्न बनाता है।



(ऐनिलाइड)

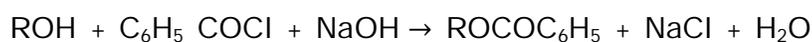
- (ii) **टॉलूडाइड व्युत्पन्न** : p-टॉलूडाइड, ऐनिलाइड के बनाने की विधि द्वारा ही तैयार किया जाता है। इस अभिक्रिया में ऐनिलीन के स्थान पर p- टॉलूडीन प्रयोग में ली जाती है।



(p- टॉलूडीन) (p-टॉलूडाइड)

9.5.2 ऐल्कोहॉल के व्युत्पन्न

- (i) **बेन्जॉयल व्युत्पन्न** : इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल, बेन्जॉयल क्लोराइड के साथ NaOH की उपस्थिति में अभिक्रिया करके बेन्जॉयल व्युत्पन्न देता है ।

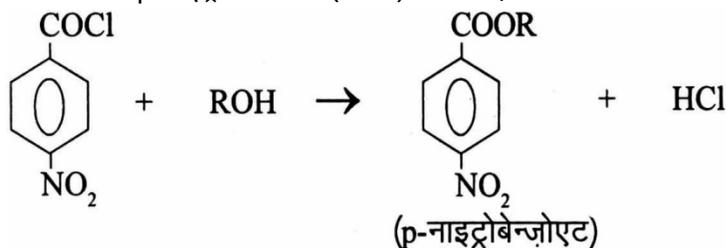


(बेन्जॉयल व्युत्पन्न)

क्रियाविधि - एक डाटदार फ्लॉस्क में 1mL ऐल्कोहॉल तथा 10mLp ऐसीटोन लीजिए । इसमें अब 5mL बेन्जॉयल क्लोराइड डालिये तथा इसके बाद लगभग 50mL NaOH, विलयन निरन्तर हिलाते हुए डालिए । हिलाने पर अवक्षेप प्राप्त होगा । इस मिश्रण को हिमशीत जल युक्त बीकर में उड़ेल दीजिए । अधिक मात्रा में अवक्षेप पृथक् हो जाता है । इसे फिल्टर कीजिए तथा ठंडे जल से धोकर, गरम जल या ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलित कीजिए ।

टिप्पणी - कुछ निम्न ऐलिफैटक ऐल्कोहॉल के बेन्जॉयल व्युत्पन्न द्रव हैं, अतः ऐसी स्थिति में उनके दूसरे व्युत्पन्न बनाने चाहिए ।

- (ii) **नाइट्रोबेन्जोएट व्युत्पन्न** : इस अभिक्रिया में ऐल्कोहॉल, p-नाइट्रोबेन्जॉयल क्लोराइड के साथ क्रिया करके p-नाइट्रोबेन्जोएट (एस्टर) बनाते हैं ।



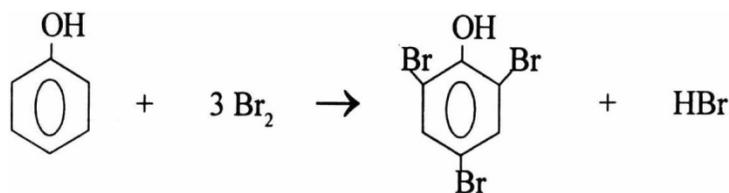
क्रियाविधि - एक बीकर में 1mL ऐल्कोहॉल, 2g p-नाइट्रोबेन्जॉयल क्लोराइड लेकर इसे जल ऊष्मक पर 15-20 मिनट तक गरम कीजिए । जब विलयन पूर्णतः स्वच्छ हो जाए तब इसमें 5% NaHCO₃ का लगभग 10mL विलयन धीरे-धीरे मिलाते हुए हिलाइए । मिश्रण को इसके बाद ठण्डा कीजिए । ठण्डा करने पर ठोस p-नाइट्रोबेन्जोएट प्राप्त होता है, जिसे ठण्डे जल से धोकर ऐल्कोहॉल द्वारा पुनः क्रिस्टलन किया जाता है ।

- (iii) **3,5-डाइनाइट्रोबेन्जोएट व्युत्पन्न** : ऐल्कोहॉल 3,5-डाइनाइट्रोबेन्जॉयल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया करके 3,5-डाइनाइट्रोबेन्जोएट (एस्टर) बनाते हैं ।

क्रियाविधि - उपर्युक्त विधि में यदि हम p-नाइट्रोबेन्जोयल क्लोराइड के स्थान पर 3,5-डाइनाइट्रोबेन्जॉयल क्लोराइड लेंगे तब 3,5-डाइनाइट्रोबेन्जोएट व्युत्पन्न प्राप्त होता है ।

9.5.3 फिनाँल के व्युत्पन्न

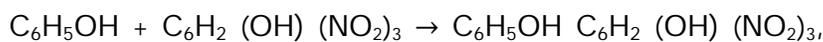
- (i) **ब्रोमो व्युत्पन्न** : फिनाँल, ब्रोमीन जल से अभिक्रिया करके डाइ, ट्राइ अथवा टेट्रा ब्रोमो व्युत्पन्न बनाते हैं



(2, 4, 6-ट्राइब्रोमोफीनॉल)

क्रियाविधि - एक कोनिकल फ्लास्क में 1g फिनॉल (द्रव होने पर लगभग 2mL) पदार्थ लीजिए तथा उसे लगभग 15mL ऐसीटिक अम्ल में विलेय कीजिए । इस विलयन में संतृप्त ब्रोमीन जल अथवा ऐसीटिक अम्ल में बना ब्रोमीन का विलयन हिलाते हुए बूंद बूंद करके तब तक मिलाइए, जब तक विलयन का रंग हल्का पीला न हो जाए । अब इस मिश्रण को जल ऊष्मक पर थोड़ा गरम कीजिए । इसके पश्चात इस अभिक्रिया मिश्रण को 50-100 mL जल में धीरे धीरे डालिए, जिससे ब्रोमो व्युत्पन्न ठोस रूप में पृथक् हो जाए । इसको छानने के उपरान्त ऐल्कोहॉल में पुनः क्रिस्टलन कीजिए ।

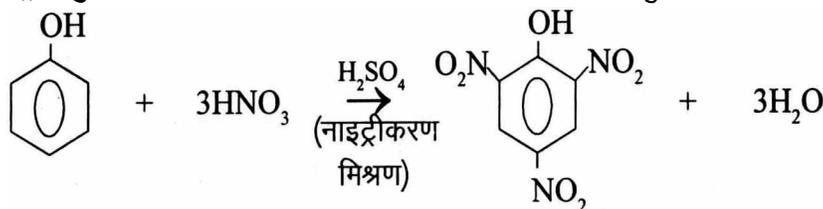
- (ii) **पिक्रेट व्युत्पन्न** : फिनॉल पिक्रिक अम्ल से अभिक्रिया करके पिक्रेट बनाते हैं, जो कि एक योगात्मक उत्पाद है।



पिक्रिक अम्ल पिक्रेट व्युत्पन्न

क्रियाविधि - लगभग 0.5g फिनॉल (द्रव होने पर 1mL) को 1mL बे में विलेय कीजिए तथा इसमें 2mL पिक्रिक अम्ल का बेन्जीन में बना संतृप्त विलयन मिलाकर । पीला ठोस पदार्थ (पिक्रेट) प्राप्त होता है । बेन्जीन को वाष्पित कर पृथक् कीजिए तथा को ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलित कीजिए ।

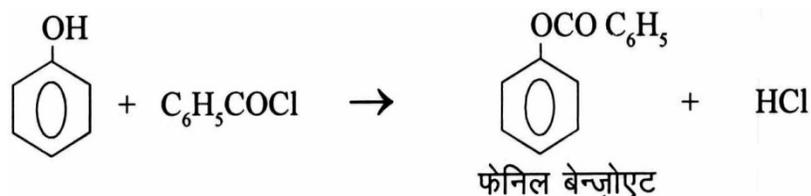
- (iii) **नाइट्रो व्युत्पन्न** : फिनॉल का नाइट्रीकरण करने पर नाइट्रो व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं ।



2,4,6-ट्राइनाइट्रोफीनॉल (पिक्रिक अम्ल)

क्रियाविधि - सर्वप्रथम नाइट्रीकरण मिश्रण तैयार करने हेतु एक शुष्क परखनली में 2mL सान्द्र HNO_3 तथा 2mL सान्द्र H_2SO_4 लीजिए । इन दोनों सान्द्र अम्लो का समान मात्रा में मिश्रण नाइट्रीकरण मिश्रण कहलाता है । एक दूसरी शुष्क परखनली में 0.5g यौगिक (द्रव होने पर, लगभग 1mL) लीजिए और उसमें नाइट्रीकरण मिश्रण बूंद बूंद करके मिलाइए । नाइट्रीकरण मिश्रण डील देने के बाद परखनली को 5 मिनट तक जल ऊष्मक पर गरम कीजिए । ठण्डा करने के उपरान्त इस मिश्रण को ठण्डे, बर्फ युक्त जल में डालिए, जिससे ठोस नाइट्रो व्युत्पन्न पृथक् हो जाता है । छानने के, उपरान्त इसे ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलन कीजिए ।

- (iv) **बेन्जोएट व्युत्पन्न** : फीनॉल यौगिक बेन्जॉयल क्लोराइड के साथ पिरिडीन अथवा NaOH जैसे क्षारों की उपस्थिति में, क्रिया करके फेनिल बेन्जोएट एस्टर बनाते हैं ।



क्रियाविधि - एक छोटे कोनीकल फ्लास्क में 0.5g (द्रव होने पर लगभग 0.5mL) पदार्थ लीजिए । इसमें 2mL ऐसीटोन तथा 20mL NaOH विलयन मिलाइए । इसके उपरान्त इस मिश्रण में 2mL बेन्जॉयल क्लोराइड बूंद बूंद करके मिलाइए तथा इस मिश्रण को 10 मिनट तक खूब हिलाइए । ठण्डा करने पर बेन्जोएट व्युत्पन्न ठोस रूप से पृथक् हो जाता है । फिल्टर करने के उपरांत ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलन कीजिए ।

9.5.4 ऐल्डिहाइड तथा किटोन के व्युत्पन्न

- (i) **2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजोन** : ऐल्डिहाइड तथा कीटोन यौगिक 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजिन से संघनित होकर 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजोन बनाते हैं ।

क्रियाविधि : एक फ्लास्क में 1mL यौगिक व 4-5 mL 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजिन लीजिए तथा अब इसमें दो बूंद सान्द्र H_2SO_4 डालकर हल्का गरम कीजिए ।

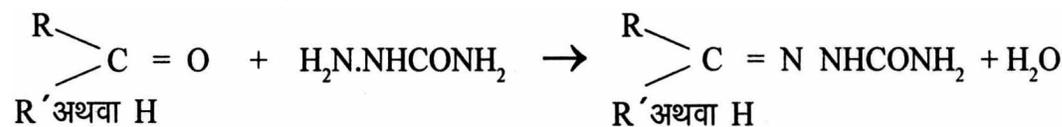
ठण्डा करने पर 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजिन का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है । इसे सुखाकर ऐल्कोहॉल अथवा बेन्जीन से पुनः क्रिस्टलित कर कीजिए ।

- (ii) **ऑक्सिम व्युत्पन्न** :

कार्बोनिल यौगिक हाइड्रॉक्सिलऐमीन से क्रिया करके ऑक्सिम व्युत्पन्न बनाते हैं ।

क्रियाविधि : एक छोटे बीकर में 1g हाइड्रॉक्सिलऐमीन-हाइड्रोक्लोराइड को 3mL जल में घोल लीजिए । इसमें अब 2mL सान्द्र NaOH विलयन मिलाइए । इस मिश्रण में लगभग एक ग्राम पदार्थ डालिए तथा इसे 10-15 मिनट तक वायु संघनित्र लगा कर गरम कीजिए । इसके पश्चात् मिश्रण को बर्फ से ठण्डा कीजिए । अवक्षेप पृथक् हो जाएगा । इसे फिल्टर कीजिए, धोइए तथा अवक्षेप का ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलन कीजिए ।

- (iii) **सेमीकार्बेजोन व्युत्पन्न** : ऐल्डिहाइड या कीटोन, सेमीकार्बेजाइड के साथ अभिक्रिया करके सेमीकार्बेजोन बनाते हैं ।



क्रियाविधि - एक फ्लॉस्क में 0.5 mL सेमीकार्बेजाइड तथा 0.5g सोडियम ऐसीटेट लीजिए । इसमें 3-4 mL जल मिलाइए तथा हिलाइए । इसके पश्चात् इस विलयन में 1 mL यौगिक मिलाइए तथा अच्छी तरह से हिलाकर, जल ऊष्मक पर 5-10 मिनट तक गरम

कीजिए । ठण्डा होने पर श्वेत अवक्षेप (सेमीकार्बोजोन) प्राप्त होता है । छानने के उपरान्त ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित कीजिए ।

9.5.5 कार्बोहाइड्रेट के व्युत्पन्न

(i) **ओसाजोन व्युत्पन्न** : मोनो शर्कराएँ (ग्लूकोस या फ्रक्टोस) फेनिलहाइड्रैजीन से अभिक्रिया करके ओसाजोन व्युत्पन्न बनाती हैं ।

क्रियाविधि : एक फ्लास्क में कार्बोहाइड्रेट का 2mL जलीय विलयन लीजिए । उसमें 2mL फेनिल हाइड्रैजीन तथा 2g सोडियम ऐसीटेट का 10mL जल में बना विलयन मिलाइए । इस मिश्रण को 15-20 मिनट तक जल ऊष्मक में रखिये । हल्के पीले रंग का अवक्षेप (ओसाजोन) प्राप्त होता है । इसे छान कर जल से धोकर, ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।

(iii) **ऑक्सिम व्युत्पन्न** : वह कार्बोहाइड्रेट यौगिक जिनमें ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन (कार्बोनिल) समूह होता है हाइड्रॉक्सिल ऐमीन से क्रिया करके ऑक्सिम बनाते हैं ।

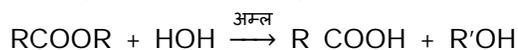
क्रियाविधि : एक फ्लास्क में 1.0mL (एक ग्राम) हाइड्रॉक्सिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड लीजिए । उसमें लगभग 3mL जल, तथा 2mL 10% NaOH विलयन मिलाकर हिलाइए । इसके पश्चात् 1g कार्बनिक यौगिक का जलीय मिश्रण (अथवा द्रव होने पर ऐल्कोहॉल में घोलने के पश्चात्) डालिए । अच्छी तरह से हिलाइए फिर मिश्रण को 10- 15 मिनट तक वायु संघनित्र लगा कर गरम कीजिए । इसके पश्चात् इसे बर्फ से ठंडा कीजिए । अवक्षेप प्राप्त हो जाएगा । फिल्टर कीजिए, धोइए तथा अवक्षेप का ऐल्कोहॉल से पुनः क्रिस्टलन कीजिए ।

(iv) **ऐसीटिल व्युत्पन्न** : कार्बोहाइड्रेट ऐसीटिकऐनहाइड्राइड से अभिक्रिया करके ऐसीटिल व्युत्पन्न बनाता है ।

क्रियाविधि : एक गोल पेन्डे के फ्लास्क में 5mL ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड लीजिए । इसमें 1g कार्बोहाइड्रेट तथा 1 g सोडियम ऐसीटेट धीरे-धीरे हिलाते हुए मिलाइए । इस फ्लास्क पर संघनित्र लगाकर जल ऊष्मक पर 20-25 मिनट तक इसे गरम कीजिए । अब इस मिश्रण को ठण्डा कीजिए तथा एक बीकर जिसमें 100g बर्फ के टुकड़े रखे हुए हैं, उसमें इस मिश्रण को डाल दीजिए । थोड़ी देर हिलाने पर पेन्टाऐसिटिल व्युत्पन्न प्राप्त होता है । इसे छानकर ठण्डे जल से धोइए तथा ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित कीजिए ।

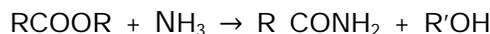
9.5.6 एस्टर के व्युत्पन्न

(i) **अम्ल व्युत्पन्न** : एस्टर क्षारकों की उपस्थिति में जल अपघटित होकर, अपने संगत अम्ल तथा ऐल्कोहॉल में बदल जाते हैं ।



क्रियाविधि : एक फ्लास्क में 1-2 mL एस्टर (ठोस होने पर 1g) । इसमें 20mL 10% NaOH मिलाकर लगभग 30 मिनट तक वायु संघनित्र द्वारा पश्चवाहन (Reflux) कीजिए । अब मिश्रण को ठण्डा कीजिए तथा तनु H₂SO₄ विलयन से इसे अम्लीय कीजिए। ऐसा करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल अवक्षेपित हो जाता है । इसे फिल्टर कीजिए तथा ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित कीजिए ।

(ii) **ऐमाइड व्युत्पन्न** : एस्टर अमोनिया विलयन से अभिक्रिया करके ऐमाइड हैं ।

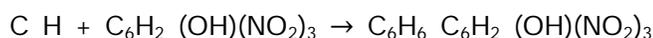


(ऐमाइड)

क्रियाविधि : एक छोटे बीकर में 1g (अथवा द्रव होने पर 1mL) एस्टर तथा उसमें धीरे-धीरे अमोनिया विलयन मिलाए । ठोस पदार्थ बनने तक हिलाए । ठोस (ऐमाइड) को छानकर, ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित कीजिए ।

9.5.7 ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के व्युत्पन्न

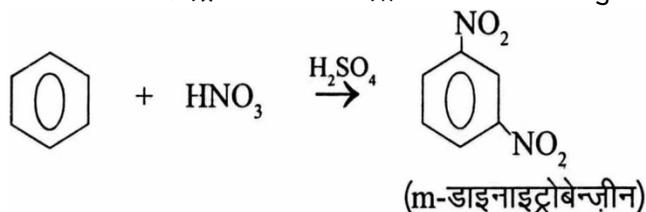
(i) **पिक्रेट व्युत्पन्न** : ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन पिक्रिक अम्ल से अभिक्रिया पिक्रेट बनाते हैं ।



बेंजीन पिक्रिक अम्ल पिक्रेट (योगात्मक)

क्रियाविधि : एक परखनली में 0.5 g (द्रव होने पर, 1mL) यौगिक लीजिए तथा इसमें 2mL पिक्रिक अम्ल मिलाकर हिलाए । ठोस पिक्रेट प्राप्त होता है । इसको फिल्टर कर बेन्जीन से क्रिस्टलित कर लेते हैं ।

(ii) **नाइट्रो व्युत्पन्न** : ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन का नाइट्रीकरण करने पर व्युत्पन्न बनते हैं ।



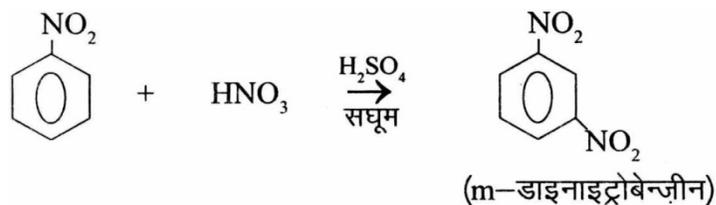
क्रियाविधि : पहले 2mL ठण्डे सान्द्र H_2SO_4 तथा 2mL हिमशीतित सांद्र HNO_3 एक शुष्क परखनली में मिलाकर नाइट्रीकरण मिश्रण तैयार कीजिए । अब एक शुष्क परखनली में H_2SO_4 (10mL) में 0.5 g यौगिक (द्रव होने पर 1 mL यौगिक) सान्द्र H_2SO_4 में लीजिए तथा इसमें हिमशीत किया हुआ नाइट्रीकरण मिश्रण धीरे धीरे मिलाए । ध्यान रहें जब तक नाइट्रीकरण मिश्रण यौगिक में डाला जाता है, तब तक अभिक्रिया का तापमान $0-5^\circ\text{C}$ के बीच में ही रहना चाहिए । नाइट्रीकरण मिश्रण डाल देने के बाद परखनली को 15 मिनट तक जल ऊष्मक पर गरम कीजिए । इसके उपरान्त मिश्रण को बर्फ युक्त ठण्डे जल में डालिए । ऐसा करने से ठोस नाइट्रो व्युत्पन्न पृथक् हो जाता है । इसको फिल्टर कीजिए तथा ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित कीजिए ।

टिप्पणी : यह विधि एक नाइट्रो समूह जोड़ने के लिए काम में ली है, किन्तु एक से अधिक नाइट्रो समूह जोड़ने हेतु सधूम नाइट्रिक अम्ल प्रयोग में लिया जाता ।

9.5.8 ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिकों के व्युत्पन्न

डाइ तथा पीली नाइट्रो व्युत्पन्न : " नाइट्रीकरण" :

नाइट्रो यौगिकों का नाइट्रीकरण करने पर डाइ, ट्राइ आदि नाइट्रो व्युत्पन्न बनते हैं ।

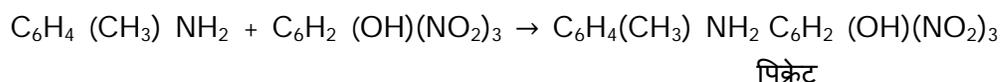


क्रियाविधि : ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के नाइट्रो-व्युत्पन्न बनाने की विधि द्वारा ही यह नाइट्रो व्युत्पन्न बनाये जाते हैं । इनमें ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन के स्थान पर ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक लिए जाते हैं ।

9.5.9 ऐमीनों यौगिकों के व्युत्पन्न

(i) पिक्रेट व्युत्पन्न :

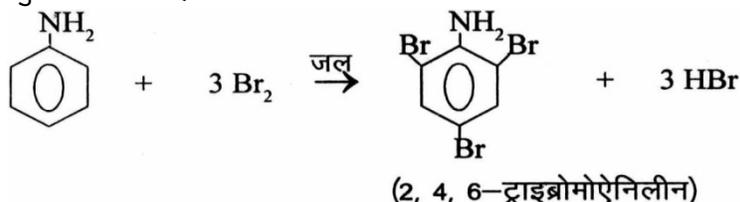
ऐमीन पिक्रिक अम्ल से अभिक्रिया करके पिक्रेट बनाते हैं ।



विधि - फिनाँल के व्युत्पन्न में पिक्रेट व्युत्पन्न बनाने की विधि दी गई है । उस विधि में फिनाँल के स्थान पर ऐमीनो यौगिक को प्रयुक्त करके हम यह व्युत्पन्न बना सकते हैं ।

(ii) ब्रोमो व्युत्पन्न :

ऐरोमैटिक ऐमीन ब्रोमीन जल अथवा ब्रोमीन विलयन (ऐसिटिक अम्ल में बना हुआ) से क्रिया करके ब्रोमो व्युत्पन्न बनाते हैं ।

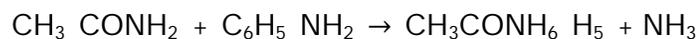


क्रियाविधि : फिनाँल के व्युत्पन्न बनाने के विधि में ब्रोमो व्युत्पन्न बनाने की विधि विस्तार पूर्वक दी गई है । उस विधि में फिनाँल के स्थान पर ऐमीनो यौगिक प्रयुक्त करके उनके ब्रोमो व्युत्पन्न बनाये जाते हैं ।

9.5.10 ऐमाइड यौगिकों के व्युत्पन्न

(i) ऐनिलाइड व्युत्पन्न :

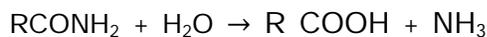
ऐमाइड ऐनिलीन के साथ अभिक्रिया करके ऐनिलाइड बनाते हैं ।



क्रियाविधि : 0.5 g यौगिक में 1mL ऐनिलीन डालकर गरम कीजिए । अमोनिया की गन्ध आती है तथा एक श्वेत अवक्षेप बन जाता है । इसे फिल्टर करके, एल्कोहॉल द्वारा क्रिस्टलित कीजिए।

(ii) जल अपघटन से प्राप्त व्युत्पन्न :

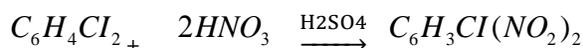
ऐमाइड यौगिक जल अपघटन द्वारा मूल कार्बोक्सिलिक अम्ल तथा क्षार में बदलते हैं ।
(एस्टर के जल अपघटन के समान)



क्रियाविधि : एस्टर के व्युत्पन्न बनाने के विधियों में अम्ल व्युत्पन्न बनाने विधि विस्तार पूर्वक दी गई है । उस विधि में एस्टर के स्थान पर ऐमाइड यौगिक प्रयुक्त करके उनके अम्ल व्युत्पन्न बनाये जाते हैं ।

9.5.11 हैलोजन युक्त यौगिकों के व्युत्पन्न

नाइट्रो व्युत्पन्न : हैलोजन यौगिकों का नाइट्रीकरण करने पर नाइट्रो व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं ।



(2,4 -डानाइट्रो व्युत्पन्न)

क्रियाविधि : एक कोनीकल फ्लास्क में 1mL यौगिक लेकर उसमें 2mL नाइट्रीकरण मिश्रण (सान्द्र HNO_3 व सान्द्र H_2SO_4 का हिमशीत मिश्रण 1 : 1 अनुपात में) बूंद-बूंद करके डालिए । इस दौरान अभिक्रिया का ताप $0-5^\circ C$ से अधिक नहीं होना चाहिए । पूरा नाइट्रीकरण मिश्रण डल जाने के उपरान्त, विलयन को 15 मिनट तक जल ऊष्मक पर गरम कीजिए । फिर मिश्रण को ठण्डा करके बर्फ युक्त जल में इसे डालिए । ठोस नाइट्रो व्युत्पन्न पृथक् हो जाता है । इसे फिल्टर कीजिए । जल से धोइए तथा ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित कीजिए ।

9.6 सारांश (Summary)

- यौगिकों के विशिष्ट परीक्षण इनकी अभिलक्षणिकता को प्रदर्शित करते हैं ।
- यौगिकों के पहचान की पुष्टि इनके व्युत्पन्न बनाकर की जाती है जिसकी संरचना सामान्यतः मूल पदार्थ जैसी होती है लेकिन गलनांक अथवा क्वथनांक एवं अन्य भौतिक गुण, मूल पदार्थ से भिन्न होते हैं ।
- आप विभिन्न क्रियात्मक समूहों से सामान्यतः बनाये जाने वाले उपयुक्त व्युत्पन्नों के विरचन की विधियों से अवगत हो गये होंगे तथा आप यह जान गये होंगे कि क्रिस्टल के रूप से प्राप्त शुद्ध व्युत्पन्न का गलनांक ज्ञात कर मूल कार्बनिक यौगिक की पुष्टि की जाती है ।

9.7 शब्दावली (Glossary)

- **अभिलक्षणिक अभिक्रियाएं** – किसी भी क्रियात्मक समूह द्वारा प्रदर्शित क्रिया गया
- **(Characteristic Reactions)** – विशिष्ट परीक्षण ।

- **व्युत्पन्न (Derivative)** – वह ठोस पदार्थ जिनकी संरचना सामान्यतः मूल पदार्थ जैसी होती है लेकिन गलनांक अथवा क्वथनांक एवं अन्य भौतिक गुण मूल पदार्थ से भिन्न होते हैं ।
 - **संश्लेषण (Synthesis)** – किसी यौगिक अथवा व्युत्पन्न के विरचन की विधि ।
 - **द्विक्षारकीय अम्ल (Di basic acid)** – वो अम्ल जिनमें दो COOH समूह होते हैं ।
-

9.8 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Vogel's Text book of practical Organic Chemistry
2. Vogel's text book of Quantitative Chemical Analysis
3. Advanced Practical Organic Chemistry -N.K. Vishmoi

इकाई 10

संक्रमण ताप

Transition Temperature

इकाई की रूप रेखा

- 10.0 उद्देश्य
- 10.1 प्रस्तावना
- 10.2 सिद्धान्त
- 10.3 संक्रमण ताप का निर्धारण
- 10.4 प्रयोग 1 : तापमितीय विधि से मैंगनीज क्लोराइड का संक्रमण ताप ज्ञात करना ।
- 10.5 प्रयोग 2 : $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ या $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ का तापमितीय विधि से संक्रमण ताप ज्ञात करना ।
- 10.6 प्रयोग 3 : सोडियम सल्फेट का संक्रमण ताप आयतन प्रसारमितीय विधि से ज्ञात करना।
- 10.7 प्रयोग 4 : सोडियम कार्बोनेट का संक्रमण तापप्रसारमितीय विधि से ज्ञात करना ।
- 10.8 प्रयोग 5 : सोडियम सल्फेट का संक्रमण ताप विलेयता के आधार पर ज्ञात करना ।
- 10.9 सावधानियाँ
- 10.10 सारांश
- 10.11 शब्दावली
- 10.12 संदर्भ ग्रंथ

10.0 उद्देश्य (Objectives)

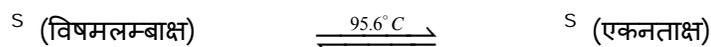
इस इकाई में आप संक्रमण ताप के विषय में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे

- संक्रमण ताप का व्यवहारिक ज्ञान ।
- संक्रमण ताप को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारक ।
- संक्रमण ताप ज्ञात करने के उपकरण ।
- संक्रमण ताप ज्ञात करने की विभिन्न प्रायोगिक विधियाँ ।

10.1 प्रस्तावना (Introduction)

अनेक ठोस पदार्थ एक से अधिक क्रिस्टलीय रूपों में पाए जाते हैं । ऐसे पदार्थों को अपरूप और इनके गुण को अपरूपता कहते हैं । पदार्थों के इन रूपों का स्थायित्व इन पर लगने वाले ताप एवं दाब पर निर्भर करता है । यदि ताप स्थिर रखा जाए तो दाब परिवर्तन से स्थायित्व प्रभावित होता है, जबकि स्थिर दाब (एक वायुमंडल दाब) पर इनका स्थायित्व ताप परिवर्तन से प्रभावित होता है । उदाहरणार्थ : गन्धक के दो क्रिस्टलीय रूप विषमलम्बाक्ष (Rhombic Sulphur) तथा एकनताक्ष (Monoclinic Sulphur) होते हैं । विषमलम्बाक्ष

गन्धक एक वायुमंडलीय दाब एवं 95.6°C पर स्थायी है । इससे अधिक ताप पर यह एकनताक्ष गंधक में परिवर्तित हो जाता है । इसी प्रकार तापक्रम 95.6°C से कम कर देने पर एकनताक्ष गंधक धीरे-धीरे विषमलम्बाक्ष गंधक में बदल जाता है । अर्थात् 95.6°C ताप पर ये दोनों रूप साम्य में रहते हैं ।

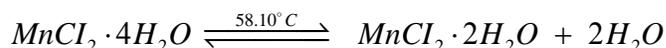


अतः एक वायुमंडल दाब पर वह निश्चित ताप जिस पर किसी पदार्थ के दो क्रिस्टलीय रूप एक दूसरे से साम्य में होते हैं; पदार्थ का संक्रमण ताप कहलाता है । इस प्रकार 95.6°C गंधक का संक्रमण ताप है । इसमें एक प्रावस्था का दूसरी प्रावस्था में परिवर्तन साधारणतया ऊष्मा का उत्सर्जन, अवशोषण तथा आयतन, वाष्पदाब, रंग एवं विलेयता आदि में परिवर्तन के साथ होता है।

10.2 सिद्धान्त (Theory)

किसी पदार्थ के दो अपरूप एक वायुमंडल दाब पर जिस ताप पर साम्य में पाए जाते हैं उस ताप को उस पदार्थ का संक्रमण ताप कहते हैं ।

क्रिस्टलीय अपरूपों के अलावा अनेक जलयोजित लवण ऐसे भी पाए जाते हैं जो एक ताप विशेष पर अपनी संरचना से निश्चित संख्या में क्रिस्टलीय जल के अणुओं का त्याग करते हुए अपने अणु सूत्र में परिवर्तन प्रदर्शित करते हैं । अतः निश्चित ताप एवं दाब पर किसी जलयोजित लवण के एक से अधिक संघटनों (रूपों) का साम्य पाया जाये तो उस दाब पर व्यक्त ताप को उस लवण का संक्रमण ताप है । जैसे MnCl_2 को $4\text{H}_2\text{O}$ जब 58.10°C पर गर्म करते हैं तो यह अपने क्रिस्टलीय जल के चार अणुओं में से दो अणुओं का त्याग करके अपनी दूसरी प्रावस्था में निम्न समीकरण के अनुसार बदल जाता है ।



कुछ जलयोजित लवणों के संक्रमण ताप निम्न प्रकार हैं -

क्र.स.	संक्रमण ताप पर उपस्थित साम्य	संक्रमण ताप
1.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	32.38°
2.	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	61.34°C
3.	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$	50.67°C
4.	$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	89.00°C

10.3 संक्रमण ताप का निर्धारण

(Determination of Transition Temperature)

पदार्थ के वे रूप जो संक्रमण ताप पर एक दूसरे के साम्य में होते हैं अन्य तापों पर अलग-अलग भौतिक गुण (रंग, विलेयता, आयतन, वाष्पदाब आदि) प्रदर्शित करते हैं । अतः ऐसे गुणों के परिवर्तन तथा ताप के बीच आरेख (ग्राफ) खींचा जाता है तो प्राप्त वक्र में संक्रमण

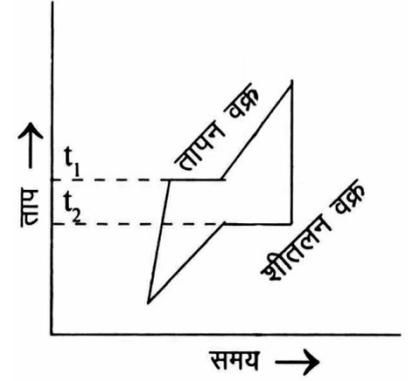
ताप पर अचानक परिवर्तन दिखाई देता है, जिससे इन परिवर्तनों के आधार पर संक्रमण ताप को निम्नलिखित विधियों से निर्धारित करते हैं :

10.3.1 तापमितीय विधि (Thermometric Method)

इस विधि के अनुसार जब कोई पदार्थ एक रूप से दूसरे रूप में परिवर्तित होता है तो वह एक निश्चित ऊष्मा का उत्सर्जन अथवा अवशोषण करता है अर्थात् जब पदार्थ को गर्म करके एक प्रावस्था से दूसरी प्रावस्था में परिवर्तित करते हैं तो समय पर

प्रावस्था परिवर्तन में वह एक निश्चित ऊष्मा का अवशोषण करता है अर्थात् गरम करने के दौरान पदार्थ का ताप जो कि लगातार बढ़ रहा था साम्य पर कुछ देर तक लगभग स्थिर हो जाता है। इस ताप की स्थिति को संक्रमण बिंदु एवं ताप को संक्रमण ताप कहते हैं।

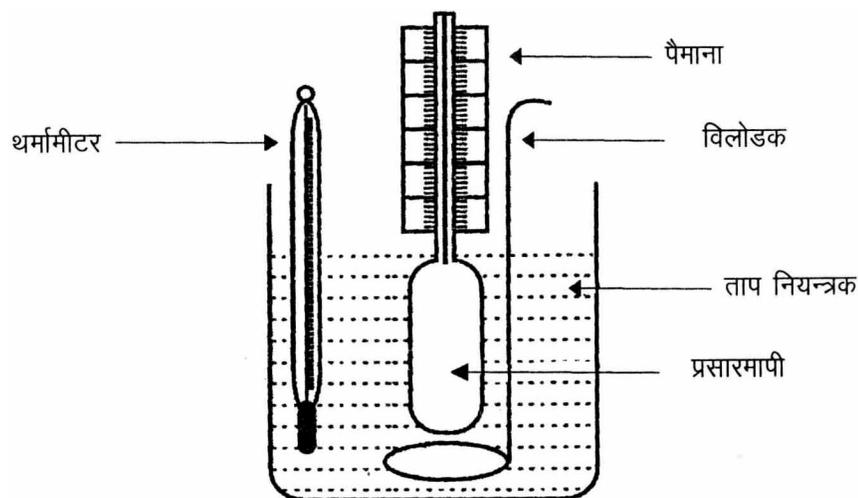
इसी प्रकार जब उच्च ताप से पदार्थ का शीतलन किया जाता है तो इसका ताप लगातार घटता है तथा संक्रमण ताप पर पुनः कुछ समय के लिए ताप परिवर्तन स्थिर हो जाता है। अतः समय तथा के मध्य आरेख खींच कर अलग-अलग संक्रमण ताप T_1 तथा T_2 ज्ञात करते हैं इन दोनों तापों का औसत $\left[t = \frac{t_1 + t_2}{2} \right]$ ही उस क्रिस्टीय ठोस का संक्रमण ताप कहलाता है।



चित्र 10.1 ताप-समय आरेख

10.3.2 आयतन-प्रसारमितीय विधि (Dilatometric Method)

यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि जब एक रूप दूसरे रूप में परिवर्तित होता है तो आयतन में परिवर्तन होता है। आयतन में परिवर्तन पदार्थ के विभिन्न रूपों (प्रावस्थाओं) के घनत्व में अंतर के कारण होता है। निम्न ताप वाले रूप को जब गर्म करते हैं तो पदार्थ के आयतन में वृद्धि होती है। यह क्रम संक्रमण ताप तक बढ़ता है। संक्रमण ताप पर आयतन में बहुत अधिक वृद्धि होती है। अतः ताप के साथ आयतन में परिवर्तन के अध्ययन द्वारा संक्रमण ताप का निर्धारण करते हैं। इसी प्रकार शीतलन पर भी आयतन में संक्रमण ताप तक लगातार कमी होती है। संक्रमण ताप पर आयतन में अधिक कमी होती है। उस ताप को नोट कर लेते हैं। दोनों का औसत मान ही संक्रमण ताप है। आयतन को परिवर्तन में नापने के लिए जिस उपकरण का उपयोग करते हैं, उसे आयतन-प्रसारमापी या विस्फारमापी (dilatometer) कहते हैं।



चित्र 10.2 आयतन-प्रसारमितीय विधि से संक्रमण ताप ज्ञात करना

10.3.3 विलेयता विधि (Solubility Method)

इस विधि का आधार यह है कि किसी पदार्थ के विभिन्न रूपों की किसी दिए हुए विलायक में विलेयता अलग-अलग होती है, लेकिन संक्रमण ताप पर दोनों रूपों की विलेयता समान होती है। अतः प्रायोगिक पदार्थ की अलग तापों पर विलेयता का निर्धारण करके आरेख की सहायता से संक्रमण ताप का निर्धारण करते हैं। इसमें संक्रमण ताप से कम ताप पर एक विलेयता वक्र एवं संक्रमण ताप से उच्च ताप पर दूसरा विलेयता वक्र प्राप्त होता है। इन दोनों वक्रों का कटाव बिंदु ही पदार्थ का संक्रमण ताप कहलाता है।

10.4 प्रयोग 1 : तापमितीय विधि से मैंगनीज क्लोराइड का संक्रमण ताप ज्ञात करना।

आवश्यक उपकरण

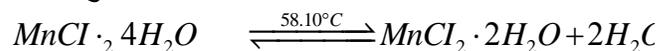
- क्वथन नली, थर्मामीटर (0.1°C तक पढ़ने वाला), दो विलोडक, बीकर।

रसायन

- $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (मैंगनीज क्लोराइड)

सिद्धान्त

- यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि जब पदार्थ का ताप बढ़ाते हैं तो ऊष्मा के अवशोषण से पदार्थ का एक रूप दूसरे रूप में परिवर्तित होता है तथा शीतलन पर ऊष्मा मुक्त होती है।

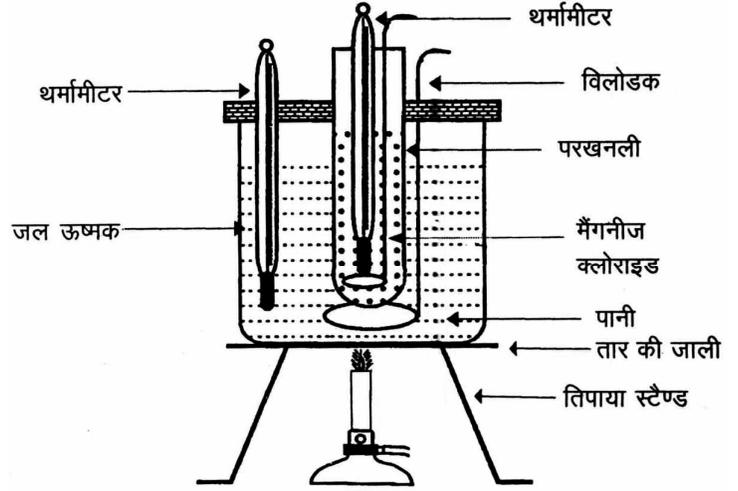


जब मैंगनीज क्लोराइड को गर्म करते हैं तो ताप लगातार बढ़ता है। संक्रमणबिंदु पर ऊष्मा के अवशोषण द्वारा पदार्थ के एक रूप ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) से दूसरे रूप ($MnCl_2 \cdot 2H_2O$) में संक्रमण के कारण ताप की वृद्धि रुक जाती है। जब पदार्थ पूर्ण रूप से $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ में

परिवर्तित हो जाता है तब ताप पुनः बढ़ने लगता है ।
शीतलन में पदार्थ $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ पुनः
 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ में परिवर्तित होता है ।

क्रिया-विधि :

1. चित्र 10.3 के अनुसार उपकरण तैयार करते हैं।
2. अंदर की क्वथन नली में 20-30g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ लेते हैं तथा उसमें एक थर्मामीटर व विलोडक चित्र 10.3 के अनुसार लगा देते हैं ।



चित्र 10.3 संक्रमण ताप ज्ञात करना

3. इस नली को जल से भरे बीकर में लगा देते हैं । बीकर को धीरे-धीरे माइक्रोबर्नर से गर्म करते हैं तथा बीकर में लगे विलोडक से विलोडन करते हैं ।
4. जब बीकर में रखे थर्मामीटर में ताप $53-54^{\circ}C$ हो जाए तब बर्नर की लौ को बहुत कम कर देते हैं ताकि ताप नहीं बढ़े तथा अब इस प्रकार गर्म करते हैं कि करीब 10 मिनट में ताप $1^{\circ}C$ ही बढ़े । प्रत्येक मिनट पर पदार्थ का ताप नोट करते हैं तथा पदार्थ को विलोडित करते रहते हैं । एक स्थिति ऐसी आती है जब पदार्थ में रखे थर्मामीटर का ताप लगभग स्थिर हो जाता है । ऐसा संक्रमण की क्रिया में ऊष्मा के अवशोषण के कारण होता है । कुछ समय बाद ताप फिर बढ़ने लगता है । यह प्रक्रिया तब तक करो तब तक पदार्थ अंशतः द्रवित न हो जाए ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$ के लिए $60^{\circ}C$ तक) ।
5. जब ताप 60 के पास पहुँच जाए तब गर्म करना बंद कर दो तथा इसे ठंडा होने दो । पदार्थ को विलोडित करते हुए प्रत्येक मिनट पर तापक्रम नोट करते हैं । एक स्थिति पर ताप स्थिर हो जाता है क्योंकि ऊष्मा मुक्त होती है । इस ताप पर $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ वापस $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ में परिवर्तित हो जाता है । पदार्थ को $53-54^{\circ}C$ तक ठंडा करते हैं ।
6. समय को X-अक्ष तथा ताप को Y-अक्ष पर आलेखित कर तापन वक्र (Heating Curve) तथा शीतलन वक्र (Cooling Curve) प्राप्त करते हैं ।

7. दोनों वक्रों से स्थिति के संगत ताप t_1 व t_2 निर्धारित कर इनका औसत मान (t) ज्ञात कर लेते हैं ।

प्रेक्षण सारणी -

क्र.स.	समय (मिनट)	ताप°C	
		तापन (Heating)	शीतलन(Cooling)
1.	1		
2.	2		
3.	3		
4.	4		
5.	5		
6.	6		
-	-		
-	-		
-	आदि		

गणना - संक्रमण ताप मापन एवं शीतलन वक्रों के स्थिति परिवर्तन बिन्दुओं का औसत

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

परिणाम- मैंगनीज क्लोराइड, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ का संक्रमण ताप°C है।

10.5 प्रयोग 2 : $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ या $NaBr \cdot 2H_2O$ का तापमितीय विधि से संक्रमण ताप ज्ञात करना ।

उपकरण, सिद्धान्त, क्रिया-विधि, प्रेक्षण एवं गणना सभी प्रयोग-1 के अनुसार हैं ।

10.6 प्रयोग 3 : सोडियम सल्फेट ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) का संक्रमण ताप प्रसारमितीय विधि से ज्ञात करना ।

उपकरण - प्रसारमापी (Dilatometer), थर्मामीटर. विलोडक, बीकर ।

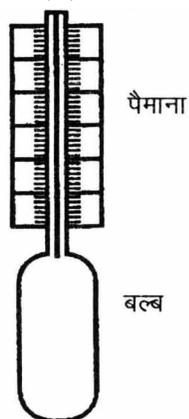
रसायन - शुद्ध सोडियम सल्फेट($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) , मिट्टी का तेल या टॉलूईन ।

सिद्धान्त - यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि जब एक रूप दूसरे रूप में परिवर्तित होता है तो आयतन में परिवर्तन होता है ।

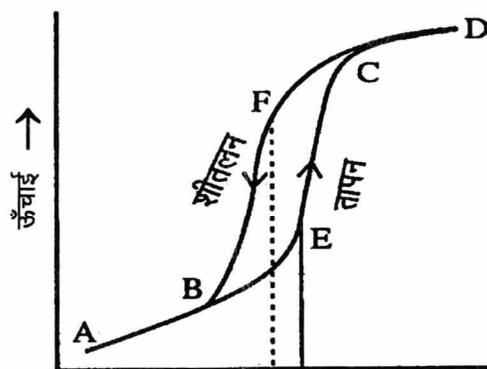
उपकरण - चित्र 10.4 (क) में आयतन-प्रसारमापी दिखाया गया है। इसमें काँच का एक बड़ा बल्ब होता है जिसकी क्षमता 20-30mL होती है। इस बल के ऊपरी सिरे पर नली होती है। केश नली के साथ अंशांकित स्केल लगा रहता है।

क्रिया-विधि :

1. सर्वप्रथम प्रसारमापी को क्रोमिक अम्ल, तत्पश्चात् आसुत जल से धोकर सुखा लेते हैं।
2. करीब 10g सोडियम सल्फेट को अच्छी तरह चूर्ण कर इसे बल में तार की सहायता से डाल देते हैं। यदि बल्ब में पदार्थ आसानी से न जाए तो इसकी मिट्टी का तेल या टॉलूईन में लेई बनाकर केशनली में भरते हैं। अब मिट्टी के तेल (जो सोडियम सल्फेट से क्रिया नहीं करता) से बल को इस प्रकार भरते हैं कि कमरे के ताप पर द्रव का तल स्केल के निचले भाग में रहता है।
3. अब प्रसारमापी को जल से भरे बीकर में इस प्रकार लटकाओ कि उसका बल जल में पूरी तरह डूबा रहे। ऊष्मक में एक थर्मामीटर बल के पास लटका दो तथा ताप नोट कर लो।
4. जल ऊष्मक का ताप धीरे-धीरे इस प्रकार बढ़ाओ जिससे कि ताप प्रति मिनट 0.1°C के करीब ही बढ़े। इस समय केश नली में द्रव की ऊँचाई ज्ञात कर लेते हैं। ताप के प्रत्येक डिग्री की वृद्धि पर केशनली में द्रव की सतह नोट करते हैं। प्रारम्भ में द्रव के आयतन में धीरे-धीरे वृद्धि होती है परंतु संक्रमण ताप पर आयतन में तीव्र गति से परिवर्तन होता है। 35°C तक प्रेक्षण लेते हैं (चूँकि $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ का संक्रमण ताप 32 व 33°C के मध्य है)।
5. जल ऊष्मक को ठण्डा कर 25°C तक प्रत्येक 1°C ताप कम होने पर केशनली में द्रव की ऊँचाई ज्ञात करते हैं।
6. ताप को X-अक्ष पर तथा केशनली में द्रव की ऊँचाई को Y-अक्ष पर आलेखित करने पर दो वक्र प्राप्त होते हैं। इसमें EC क्षेत्र तापन तथा BF क्षेत्र शीतलन को प्रदर्शित करता है।
7. बिंदु E (t_1) तथा F (t_2) के तापक्रम के औसत मान को संक्रमण ताप (t) कहते हैं।



चित्र 10.4(क) प्रसारमापी



चित्र 10.4(ख) तापन तथा शीतलन के लिए प्रसारमितीय आरेख

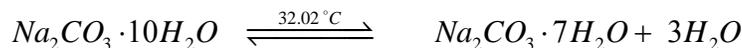
प्रेक्षण सारणी -

क्र.स.	समय (मिनट)	केशनली में द्रव की ऊँचाई(cm)	
		तापन(Heating)	शीतलन(Cooling)
1.	2.5°C		
2.	-		
3.	-		
4.	-		
5.	-		
-	-		
-	-		
-	-		
-	37°C		

गणना - संक्रमण ताप (t) = $\left[\frac{t_1 + t_2}{2} \right] ^\circ\text{C}$

परिणाम - सोडियम सल्फेट का संक्रमण ताप °C है ।

10.7 प्रयोग 4 : सोडियम कार्बोनेट $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ का संक्रमण ताप प्रसारमितीय विधि से ज्ञात करना ।



यहाँ 32.02°C ताप संक्रमण ताप को व्यक्त करता है । उपरोक्त संपूर्ण प्रयोग का प्रयोग-3 की भाँति सम्पन्न करके परिणाम की गणना आरेख से करते हैं ।

10.8 प्रयोग 5 : सोडियम सल्फेट $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ का संक्रमण ताप विलेयता के आधार पर ज्ञात करना ।

रसायन - सोडियम सल्फेट ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

उपकरण - 200mL क्षमता वाला बीकर, जल ऊष्मक, यांत्रिक विलोडक थर्मामीटर (लघुतम माप 0.1°C), 10mL का पिपेट, तथा पॉर्सिलेन की प्याली ।

सिद्धान्त - इस विधि के सिद्धान्त के अनुसार किसी पदार्थ के विभिन्न रूपों की असमान विलेयताएं पायी जाती हैं, जबकि संक्रमण ताप पर दोनों रूप समान विलेयता प्रदर्शित करते हैं ।

क्रिया-विधि :

1. बीकर में लगभग 100mL आसुत जल लेकर इसमें सोडियम सल्फेट डेकाहाइड्रेट, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ के क्रिस्टल अथवा चूर्ण को आधिक्य में मिलाकर इसको 24°C तक जल ऊष्मक अथवा ताप नियंत्रक में लगातार हिलाते हुए गर्म करते हैं ताकि इसका

अति संतृप्त विलयन प्राप्त हो सके । अर्थात् लवण की थोड़ी मात्रा सदैव पेंदे में उपस्थित रहे । यदि ऐसा नहीं है तो ठोस $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ की अधिक मात्रा बीकर में मिलायी जाये ।

2. इस विलयन में से 10mL विलयन एक पहले से तुले हुये 50mL क्षमता के बीकर अथवा पॉर्सिलेन की प्याली ($W_1\text{g}$) में स्थानान्तरित करो तथा इसका भार ($W_2\text{g}$) ज्ञात करते हैं ।
3. इस बीकर अथवा पॉर्सिलेन की प्याली को जल ऊष्मक अथवा ओवन में रखकर सूखने तक गर्म करो तथा बीकर अथवा पॉर्सिलेन की प्याली का भार ($W_3\text{g}$) पुनः ज्ञात करते हैं ताकि इस 10mL विलयन में उपस्थित विलेय का भार ($W_2 - W_1 = W_3$) ज्ञात हो सके । इस भार से इस विलयन में $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ की विलेयता का निर्धारण करते हैं ।
4. जल ऊष्मक अथवा ताप नियंत्रक में रखे हुए $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ के अतिसंतृप्त जलीय विलयन का 2°C और बढ़ाकर इसके नये 10mL विलयन में $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ की विलेयता का निर्धारण करते ।
5. इस प्रकार हर बार 2°C ताप बढ़ा कर 40°C तक $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ की विलेयता ज्ञात करते हैं ।
6. उपरोक्त पाठ्यांकों से विलेयता का निर्धारण करके एक आरेख ताप एवं विलेयता के मध्य खींचा जाता है । इस प्रकार प्राप्त वक्र में जहाँ विच्छेद होगा, वही संक्रमण ताप को प्रदर्शित करता है । जो 32 से 33°C के मध्य प्राप्त होता है

प्रेक्षण सारणी -

क्र.स.	ताप $^\circ\text{C}$	खाली बीकर का भार W_1	बीकर एवं 10 mL विलयन का भार W_2	वाष्पन के बाद एवं अवक्षेप का भार W_3	अवक्षेप का भार ($W_3 - W_1$)	विलायक भार ($W_2 - W_3$)	विलेयता प्रति 100 ग्राम विलायक $\frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_3)} \times 100$
1.	24						
2.	26						
3.	28						
4.	30						
5.	32						
6.	34						
7.	36						
8.	38						

9.	40						
----	----	--	--	--	--	--	--

परिणाम - दिए हुए सोडियम सल्फेट का संक्रमण ताप..... °C प्राप्त होता है ।

10.9 सावधानियाँ (Precautions)

उपरोक्त प्रयोगों में निम्नलिखित सावधानियाँ प्रयुक्त करते हैं-

- (1) संक्रमण ताप के आसपास तापन एवं शीतलन धीरे-धीरे किया जाना चाहिए ताकि t_1 तथा t_2 ताप में न्यूनतम अंतर रहे ।
- (2) आयतन-प्रसारमितीय विधि में काँच का बल 3/4 भाग से ज्यादा नहीं भरा जाएगा ।
- (3) बल्ब में लवण को भरते समय कोई हवा का बुलबुला नहीं रहना चाहिए ।
- (4) द्रव के तल की प्रारम्भिक स्थिति केशनली के नीचे के बिंदु के आसपास रहनी चाहिए ताकि द्रव के प्रसार पर कोई समस्या नहीं रहे ।

10.10 सारांश (Summary)

- किसी पदार्थ के दो अपररूप एक वायुमण्डल दाब पर जिस ताप पर साम्य में पाए जाते हैं उस ताप को उस पदार्थ का संक्रमण ताप कहते हैं ।
- संक्रमण ताप पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करता है ।
- अपररूपों के अतिरिक्त अनेक जलयोजित लवणों में भी एक प्रावस्था से दूसरी प्रावस्था में परिवर्तन होता है ।
- संक्रमण ताप को अलग-अलग विधियों द्वारा निर्धारित किया जाता है ।

10.11 शब्दावली (Glossary)

- जल योजित लवण (hydrated) – ऐसे लवण जिसके प्रत्येक अणु के साथ जल के कुछ अणु जुड़े रहते हैं, जैसे $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ।
- क्वथन नली (boiling tube) – सामान्य परखनली जैसी, परन्तु अधिक आयतन और उत्तम काँच से बनी नली, जिसमें द्रव को उबाला जा सकता है ।
- विलोडक (stirrer) – धातु की तार का उपकरण जिसे पदार्थों (सामान्यतः द्रवों) को हिलाया जा सकता है अथवा भलि-भाँति मिश्रित किया जा सकता है ।
- क्रोमिक अम्ल – सोडियम या पोटैशियम या क्रोमेट को सांद्र H_2SO_4 में विलेय कर बनाया है ।
- केशनली (capillary tube) – बहुत कम व्यास की नली ।

10.12 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Practical Physical Chemistry - Finlay
2. Practical Physical Chemistry - J.B.Yadav

इकाई 11

प्रावस्था साम्य

Phase Equilibrium

इकाई की रूप रेखा

- 11.0 उद्देश्य
- 11.1 प्रस्तावना
- 11.2 सिद्धांत
- 11.3 प्रयोग 1 : फीनॉल-जल तंत्र के पारस्परिक विलेयता वक्र को प्रदर्शित करते हुए इस तंत्र का क्रांतिक विलयन ताप एवं इस ताप पर विलयन का संघटन ज्ञात करना ।
- 11.4 प्रयोग 2 : फीनॉल-जल तंत्र के क्रांतिक विलयन ताप पर विलेय सोडियम क्लोराइड का प्रभाव एवं तंत्र में सोडियम क्लोराइड की सान्द्रता का निर्धारण करना ।
- 11.5 प्रयोग 3 : फीनॉल-जल तंत्र के क्रांतिक विलयन ताप पर सक्सिनिक अम्ल की सान्द्रता के प्रभाव का अध्ययन करना ।
- 11.6 प्रयोग 4 : डाइफेनिलऐमीन एवं बेंजोफिनॉन के द्विघटकीय तंत्र का प्रावस्था चित्र शीतलन वक्र विधि से ज्ञात करना ।
- 11.7 सावधानियाँ
- 11.8 सारांश
- 11.9 शब्दावली
- 11.10 संदर्भ ग्रंथ

11.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप यह जान जायेंगे कि -

- वह ताप जिस पर दो आशिक रूप से मिश्रणीय द्रव सभी अनुपातों में पूर्ण रूप से मिश्रणीय होते हैं क्रांतिक विलयन ताप या संविलयन ताप कहलाता है ।
- साम्य अवस्था में इन विलयनों को संयुग्मी विलयन कहते हैं ।
- क्रांतिक विलयन ताप से ऊपर के किसी भी ताप पर आशिक रूप से द्रव सभी अनुपातों में पूर्ण रूप से मिश्रणीय होते हैं ।

11.1 प्रस्तावना (Introduction)

जब दो द्रवों को उनके हिमांक एवं क्वथनांक के मध्य किसी ताप पर मिलाया जाता है तो वे या तो एक दूसरे में पूर्णतया विलेय, अविलेय अथवा आशिक विलेय होते हैं । यदि ये दोनों द्रव आशिक रूप से मिश्रणीय हो तो विलोडित करने पर इन द्रवों की कुछ मात्रा एक दूसरे में विलेय हो जाती है तथा अलग-अलग संघटन के दो विलयन दो परतों में पृथक हो जाते हैं । जैसे फीनॉल-जल तंत्र में कमरे के ताप पर एक द्रव में दूसरा द्रव मिलाने पर दो परतें प्राप्त

होती है ऊपर की परत में फीनॉल में जल तथा नीचे की परत में जल में फीनॉल उपस्थित होता है। ताप वृद्धि से दोनों परतों आपस में पूर्णतया मिश्रित होकर एक समांगी मिश्रण प्रदान करती हैं अर्थात् दोनों परतों का संघटन समान हो जाता है।

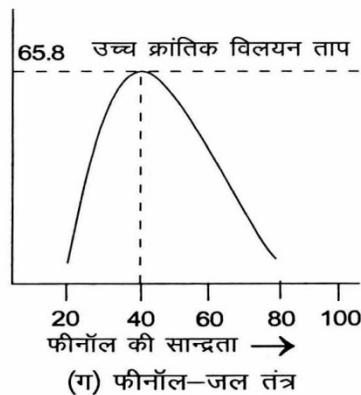
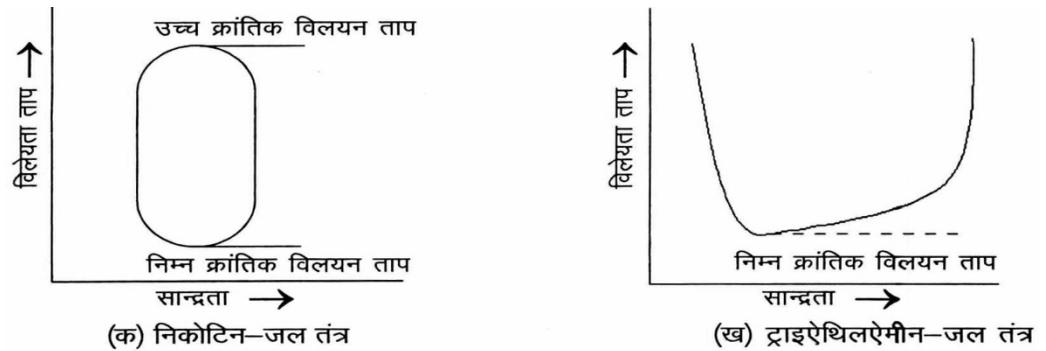
11.2 सिद्धान्त (Theory)

वह ताप जिस पर दो आशिक रूप से मिश्रणीय द्रव सभी अनुपातों में पूर्ण रूप से मिश्रणीय होते हैं क्रांतिक विलयन ताप या संविलयन ताप कहलाता है। क्रांतिक विलयन ताप से ऊपर के किसी भी ताप पर आशिक रूप से मिश्रणीय द्रव सभी अनुपातों में पूर्णरूप से मिश्रणीय होते हैं। इस ताप की सान्द्रता को क्रांतिक विलयन ताप सान्द्रता कहते हैं जबकि क्रांतिक विलयन ताप से कम ताप पर इन द्रवों का मिश्रण दो परतों में विभक्त हो जाता है। इस स्थिति में इन द्रव परतों का संघटन द्रवों की आपेक्षिक सान्द्रता पर निर्भर करता है (क्रांतिक विलयन तापों को दो प्रमुख प्रकारों में वर्गीकृत कर सकते हैं -

(1) निम्न क्रांतिक विलयन ताप

(2) उच्च क्रांतिक विलयन ताप

जो क्रमशः ठंडा एवं गर्म करने के दौरान प्राप्त होते हैं। इन्हें निम्न की सहायता से व्यक्त करते हैं -



चित्र 10.1 आंशिक विलेयता एवं क्रांतिक विलयन ताप

11.3 प्रयोग- 1 : फीनॉल-जल तंत्र के पारस्परिक विलेयता वक्र को करते हुए इस तंत्र का क्रांतिक विलयन ताप एवं इस ताप पर विलयन संघटन ज्ञात करना ।

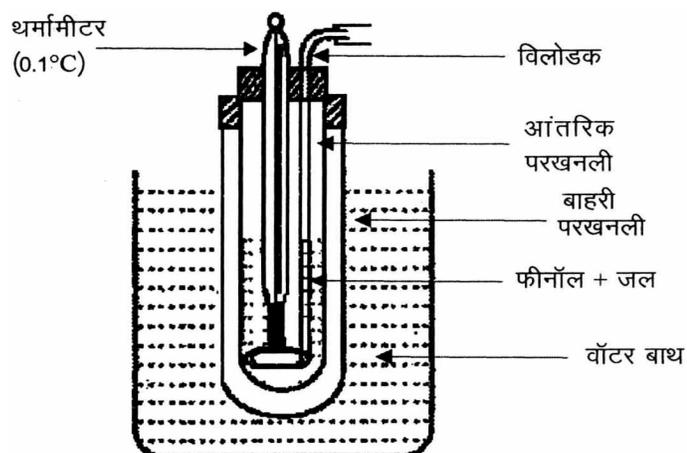
उपकरण - क्वथन नली, थर्मामीटर, विलोडक, बीकर एवं अंशांकित पिपेट, आदि ।

रसायन - शुद्ध फीनॉल एवं आसुत जल ।

सिद्धान्त - जब दो आशिक मिश्रणीय द्रवों की निश्चित मात्राओं को कमरे के ताप पर आपस में मिलाने हैं तो इनसे दो परतों युक्त द्रव मिश्रण प्राप्त होता है जो ताप वृद्धि से आपस में मिश्रित होकर समांगी विलयन बनाता है । अतः गर्म करने के दौरान एक न्यूनतम ताप T_1 पर इनका समांगी विलयन बनता है तथा इस विलयन को धीरे-धीरे करने ठंडा करने पर पुनः विषमांगी विलयन T_2 ताप पर प्राप्त होता है । इन दोनों तापों के औसत ताप $\left[T = \frac{T_1 + T_2}{2} \right]$ को उस द्रव तंत्र का क्रांतिक विलयन ताप कहते हैं । जिसे ग्राफ की सहायता से निर्धारित करते हैं ।

क्रिया-विधि :

1. एक स्वच्छ क्वथन नली लेकर इसमें 8.0g फीनॉल लेते हैं तथा इसमें 2mL जल मिलाकर एक कार्क से जिसमें दो छिद्र होते हैं, ढक देते हैं । कार्क के एक छिद्र में थर्मामीटर तथा दूसरे छिद्र में विलोडक लगाते हैं (चित्र 11.2) इसे जल ऊष्मक पर रखकर गर्म करते हैं तथा लगातार विलोडन करते हुए यह देखते हैं कि किस ताप T_1 पर दोनों द्रवों की आविलता समाप्त होती है उसे नोट करते हैं । इसके बाद ठंडा करते हुए पुनः आविलता आने वाला ताप T_2 नोट करते हैं । दोनों तापों का औसत ताप उस द्रव मिश्रण का क्रांतिक विलयन ताप कहलाता है ।
2. उपरोक्त क्वथन नली में 2mL अतिरिक्त जल और मिलाते हैं तथा उपरोक्त प्रकार से ताप T_1 एवं ताप T_2 नोट करते हैं ।
3. इस प्रकार 1mL पानी हर बार और मिलाकर सारणी के अनुसार इन मिश्रणों के लिए ताप T_1 तथा ताप T_2 नोट करते हैं ।
4. प्राप्त पाठ्यांकों को एक आरेख द्वारा प्रदर्शित करते हैं, जिसमें x अक्ष पर फीनॉल एवं पानी की प्रतिशत मात्रा एवं अक्ष पर मिश्रण का विलेयता ताप दर्शाते हैं जिससे चित्र 11.3अनुसार वक्र प्राप्त होता है । इस वक्र में उच्चतम बिंदु से



चित्र 11.2 क्रांतिक विलयन ताप ज्ञात करना

व्यक्त ताप को क्रांतिक विलयन ताप एवं इस ताप से व्यक्त सान्द्रता को क्रांतिक विलयन ताप सान्द्रता कहते हैं ।

प्रेक्षण -

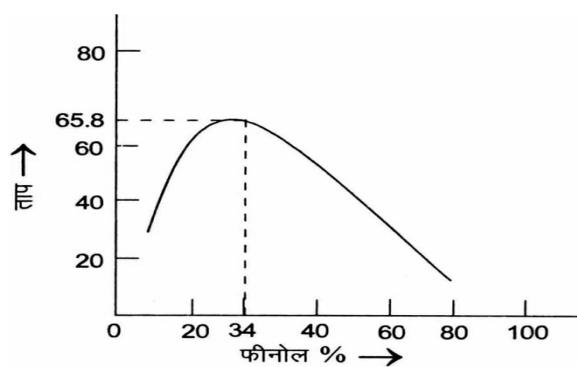
कमरे का ताप =°C

क्वथन नली में फीनॉल का भार = 8 g

आसुत जल का घनत्व = 1 g / mL

प्रेक्षण सारणी -

क्रं. सं.	जल का भार (Wg)	मिश्रण में % $\frac{8}{8+W} \times 100$	मिश्रण में फीनोल का % $\frac{8}{8+W} \times 100$	अविलेयता समाप्त $T_1^\circ\text{C}$	अविलेयता पुनः दिखाई $T_2^\circ\text{C}$	मध्यमान ता $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$
1.	2	$\frac{8}{8+2} \times 100 = 80$				
2.	3	$\frac{8}{11} \times 100 = 72.8$				
3.	4	$\frac{8}{12} \times 100 = 66.6$				
4.	5	$\frac{8}{13} \times 100 = 61.5$				
5.	6	$\frac{8}{14} \times 100 = 57.1$				
6.	7	$\frac{8}{15} \times 100 = 53.3$				
7.	8	$\frac{8}{8+W} \times 100 = 50.0$				
8.	9	$\frac{8}{17} \times 100 = 47.0$				



चित्र 11.3 फीनोल जल तंत्र का पारस्परिक वक्र

परिणाम - (1) फीनॉल-जल तंत्र का क्रांतिक विलयन ताप.....°C है ।

(2) फीनॉल-जल तंत्र की क्रांतिक विलयन ताप पर सान्द्रता = % है ।

11.4 प्रयोग-2 फीनॉल-जल तंत्र के क्रांतिक विलयन ताप पर सोडियम क्लोराइड का प्रभाव एवं तंत्र में सोडियम क्लोराइड की सान्द्रता का निर्धारण करना ।

उपकरण - सात क्वथन नलियाँ, कार्क, एक 100°C वाला थर्मामीटर, बीकर, विलोडक तार, अंशांकित पिपेट, आदि ।

रसायन - फीनॉल, आसुत जल, सोडियम क्लोराइड ।

क्रिया-विधि :

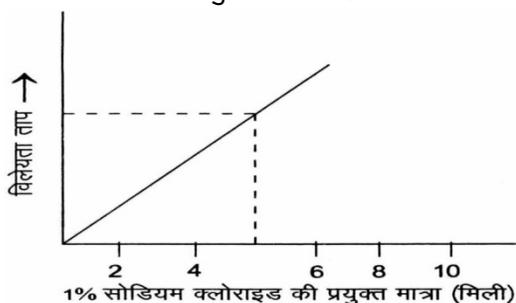
(i) आवश्यक विलयनों को बनाना -

(क) 1% सोडियम क्लोराइड का विलयन - 100mL जल में 1 सोडियम क्लोराइड को विलेय करते हैं ।

(ख) 10mL 0.2, 0.4, 0.6 तथा 0.8% सोडियम क्लोराइड के विलयन - इसके लिए 2,4,6 तथा 8mL 1% सोडियम क्लोराइड का विलयन अलग-अलग परखनलियों में लेकर इनमें क्रमशः 8,6,4 तथा 2mL जल मिलाते हैं ।

(ii) सात क्वथन नलियाँ लेकर इनमें आगे दी गई प्रेक्षण सारणी के अनुसार विलयन बनाकर इनकी आविलता लुप्त होने का ताप नोट करते हैं अर्थात् क्वथन नली संख्या एक में 5mL 80% फीनॉल एवं 5mL जल दूसरी क्वथन नली में 5mL 80% फीनॉल एवं 5mL जल के साथ 10mL 0.2% सोडियम क्लोराइड मिलाते हैं । इस प्रकार 0.2% सोडियम क्लोराइड की सान्द्रता बढ़ा कर 6 विलयन बनाए गए हैं, जबकि सातवें एवं अंतिम विलयन में अज्ञात सान्द्रता युक्त सोडियम क्लोराइड का विलयन मिलाया गया है । सभी को जल ऊष्मक पर गर्म करके इनकी आविलता लुप्त होने के ताप को एवं पुनः आविलता प्रदर्शित होने के ताप को नोट करते हैं ।

(iii) एक ग्राफ में इन विलयनों की आविलता ताप को y अक्ष पर एवं सोडियम क्लोराइड की प्रतिशतता को x अक्ष पर व्यक्त करते हैं । इससे प्राप्त आरेख पर अज्ञात सान्द्रता के विलयन का आविलता ताप T अंकित करके इससे सान्द्रता अक्ष पर लम्ब खींच कर इसकी सान्द्रता का निर्धारण चित्र 11.4 के अनुसार करते हैं ।



चित्र 11.4 द्रवों के क्रान्तिक विलयन ताप से विलेय की सान्द्रता का निर्धारण

प्रेक्षण सारणी -

क्वथन नली का क्रमांक	80% फीनॉल का प्रयुक्त आयतन (mL)	जल का प्रयुक्त आयतन (mL)	प्रयुक्त NaCl विलयन की सान्द्रता %	अविलेयता लुप्त होने का ताप T_1 °C	अविलेयता पुनः प्रदर्शित होने का ताप T_2 °C	औसत ताप का क्रमांक $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$
1	5.0	5.0	0.0			
2	5.0	5.0	0.2			
3	5.0	5.0	0.4			
4	5.0	5.0	0.6			
5	5.0	5.0	0.8			
6	5.0	5.0	0.10			
7	5.0	5.0	अज्ञात सांद्रता			

परिणाम - (1) दिए हुए फीनॉल-जल तंत्र में उपस्थित सोडियम क्लोराइड की सान्द्रता.....है ।

(2) सोडियम क्लोराइड की उपस्थिति के कारण फीनॉल-जल तंत्र का क्रान्तिक विलयन ताप.....है ।

11.5 प्रयोग-3 फीनॉल जल तंत्र के क्रान्तिक विलयन ताप पर विलेय सक्सिनिक अम्ल की सान्द्रता के प्रभाव का अध्ययन करना एवं सक्सिनिक अम्ल की इस तंत्र में सान्द्रता ज्ञात करना ।

इसे प्रयोग-2 के अनुसार करते हैं । इसमें सोडियम क्लोराइड के स्थान पर सक्सिनिक अम्ल का उपयोग करते हैं ।

11.6 प्रयोग-4 डाइफेनिल ऐमीन एवं बेन्जोफीनोन के द्विघटकीय तंत्र का प्रावस्था चित्र शीतलन वक्र विधि से ज्ञात करना ।

उपकरण - 11 परखनलियाँ एक क्वथन नली, एक थर्मामीटर, बीकर, विलोडक, आदि ।

रसायन - डाइफेनिल ऐमीन एवं बेन्जोफीनॉन ।

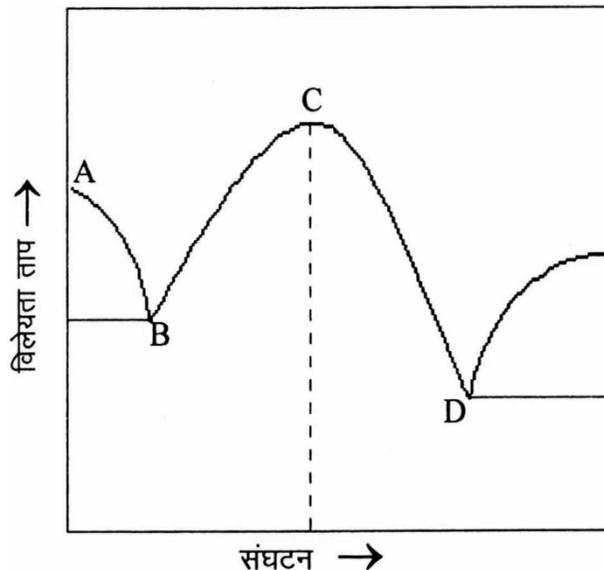
क्रिया-विधि :

(1) 11 परखनलियाँ लेकर उन पर एक से ग्यारह तक की संख्या अंकित करते हैं । इनमें निम्नलिखित संघटन युक्त मिश्रण लेते हैं ।

परखनली क्रमांक	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
डाइफेनिलऐमीन (g)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

बेन्जोफीनॉन (g)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
-----------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

- (2) प्रत्येक परखनली के मुँह को एक छिद्र युक्त कार्क से बंद करते हैं, जिसमें एक थर्मामीटर लगा होता है। इसमें एक विलोडक लगाकर जल ऊष्मक में धीरे-धीरे गर्म करते हैं। दोनों पदार्थों के मिश्रण का गलन ताप T_1 °C नोट करते हैं। इस परखनली को गर्म पानी से बाहर निकाल कर एक अन्य क्वथन नली में रखते हैं, जिसमें ठंडा द्रव अथवा बर्फ के टुकड़े लेते हैं, जो धीरे-धीरे ठंडा करता है। इससे दोनों पदार्थों का द्रव मिश्रण पुनः ठोस रूप प्राप्त होता है इस ताप T_2 °C को नोट करते हैं।
- (3) यही प्रयोग अन्य सभी परखनलियों पर लागू करते हुए गलन ताप एवं पुनः ठोस बनने का ताप नोट करते हैं।
- (4) उपरोक्त तापों से एक आरेख खींचते हैं, जिसमें मिश्रण के संघटन को x अक्ष पर एवं शीतलन ताप को y अक्ष पर व्यक्त करते हुए ग्राफ बनाते हैं। इसमें दो गलन ताप प्राप्त होते हैं एवं एक उच्चतर बिंदु C प्राप्त होता है। इसे अभिन्न गलनांक (congruent melting point) कहते। इसे चित्र 11.5 के अनुसार प्राप्त करते हैं।



चित्र 11.5 डाइफेनिलऐमीन-बेन्जोफीनॉन तंत्र

प्रक्षेप सारणी -

परखनली क्र.	डाइफेनिलऐमीन की मात्रा (ग्राम में)	बेन्जोफीनॉन की मात्रा (ग्राम में)	गलन ताप T_1 °C	हिमांक T_2 °C
1	10	0		
2	9	1		
3	8	2		
4	7	3		
5	6	4		
6	5	5		

7	4	6		
8	3	7		
9	2	8		
10	1	9		
11	0	10		

परिणाम - डाइफेनिलऐमीन एवं बेन्जोफीनॉन तंत्र का अभिन्न गलनांक°C है ।

11.7 सावधानियाँ

1. फीनॉल विषैला व त्वचा पर फफोले डालने वाला पदार्थ है । अतः इसका उपयोग सावधानी से करना चाहिए ।
2. मिश्रण का ताप धीरे-धीरे बढ़ाना एवं कम करना चाहिए ।
3. मिश्रण को लगातार अच्छी प्रकार हिलाते रहना चाहिए ।

11.8 सारांश (Summary)

- वह ताप जिस पर दो आशिक रूप से मिश्रणीय द्रव सभी अनुपातों में पूर्ण रूप से मिश्रणीय होते हैं क्रांतिक विलयन ताप कहलाता है ।
- इस ताप की सांद्रता को क्रांतिक विलयन ताप सांद्रता कहते हैं ।
- क्रांतिक विलयन ताप से कम ताप पर इन द्रवों का मिश्रण दो परतों में विभक्त हो जाता है ।
- इस स्थिति में इन द्रव परतों का संघटन द्रवों की आपेक्षिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता जबकि तंत्र के ताप पर निर्भर करता है ।

11.9 शब्दावली (Glossary)

- **विलोडक (stirrer)** : तार या काँच की छड़ जिससे पदार्थों को मिश्रित करने हेतु हिलाया जाता है ।
- **समांगी विलयन (homogeneous solution)** : ऐसा विलयन जिसके सभी भागों का संघटन समान होता है ।
- **विषमांगी विलयन (heterogeneous solution)** : ऐसा विलयन जिसके सभी भागों का संघटन समान नहीं होता है।
- **आविलता (turbidity)** : स्वच्छ विलयन या द्रव का कुछ अंश जब ठोस अवस्था में आ जाता है तो विलयन पूर्णतया पारदर्शक नहीं रह जाता । ठोस कण आविलता का कारण बनते हैं । जब दो द्रव आशिक मिश्रणीय होते हैं तब भी आविलता की स्थिति उत्पन्न होती है ।

11.11 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books)

practical Physical Chemistry - Finlay

practical Physical Chemistry - J. B. Yadav

इकाई 12

ऊष्मा रसायन

Thermo-chemistry

इकाई की रूप रेखा

- 12.0 उद्देश्य
- 12.1 प्रस्तावना
- 12.2 सिद्धान्त
- 12.3 प्रयोग-1 : बेंजोइक अम्ल की विलेयता अलग-अलग ताप पर निर्धारित करते हुए इसकी विलेयता की ऊष्मा निर्धारित करना ।
- 12.4 उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करना ।
- 12.5 प्रयोग-2 : दिए गए प्रबल अम्ल HCl तथा प्रबल क्षार NaOH की उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करना ।
- 12.6 प्रयोग-3 : दिए गए प्रबल अम्ल HCl तथा दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करते हुए दुर्बल क्षार की आयनन ऊष्मा की गणना करना ।
- 12.7 प्रयोग-4 : किसी दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं प्रबल क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा का गणना करते हुए CH_3COOH की आयनन ऊष्मा / वियोजन ऊष्मा की गणना करना।
- 12.8 प्रयोग-5 : किसी दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा की गणना करना ।
- 12.9 प्रयोग-6 : कैल्सियम क्लोराइड के विलयन की ऊर्जा परिवर्तन का निर्धारण करना तथा इन मानों से बोर्न हॉबर चक्र द्वारा कैल्सियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा की गणना करना ।
- 12.10 सारांश
- 12.11 शब्दावली
- 12.12 संदर्भ ग्रंथ

12.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप जान जाएंगे कि -

- ऊष्मा रसायन, रसायनिक अभिक्रियाओं तथा भौतिक परिवर्तनों से उत्पन्न ऊष्मा परिवर्तनों से संबंधित है ।
- रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान कुल ऊष्मा में परिवर्तन निम्न कारकों पर निर्भर करता है -
 - (i) अभिकारकों की प्रकृति तथा मात्रा

(ii) अभिकारकों व उत्पादों की भौतिक अवस्था पर जैसे ठोस, द्रव या गैस तथा अपररूप ।

(iii) दाब तथा (iv) ताप

- विलयन ऊष्मा ज्ञात करना ।
- उदासीनीकरण ऊष्मा ज्ञात करना ।

12.1 प्रस्तावना (Introduction)

ऊष्मा रसायन ऊष्मागतिकी के प्रथम नियम का अनुप्रयोग है । यह रासायनिक अभिक्रियाओं तथा भौतिक परिवर्तनों से उत्पन्न ऊष्मा परिवर्तनों से संबंधित है । जिन अभिक्रियाओं में ऊष्मा उत्सर्जन होता है उन्हें ऊष्माक्षेपी (Exothermic) एवं जिनमें ऊष्मा का अवशोषण होता है उन्हें ऊष्माशोषी (Endothermic) अभिक्रियाएं कहते हैं ।

जब किसी तंत्र की ऊर्जा में परिवर्तन निश्चित दाब पर होता है तो उसे पूर्ण ऊष्मा H अथवा एन्थैल्पी से व्यक्त करते हैं तथा ΔH एन्थैल्पी परिवर्तन को प्रदर्शित करता है । जबकि ऊर्जा परिवर्तन निश्चित आयतन पर हो तो उसे आंतरिक ऊर्जा E से प्रदर्शित करते हैं तथा ΔE आंतरिक ऊर्जा परिवर्तन को व्यक्त करता है । विभिन्न रासायनिक परिवर्तनों से संबंधित ऊर्जाओं को परिवर्तनों के नामों के आधार पर निम्नलिखित नामों से व्यक्त करते हैं-

- (1) उदासीनीकरण ऊष्मा (2) अभिक्रिया ऊष्मा (3) विलयन की ऊष्मा
(4) जलयोजन ऊष्मा (5) दहन ऊष्मा (6) संक्रमण ऊष्मा

यहाँ विलयन की ऊष्मा एवं उदासीनीकरण ऊष्मा के प्रायोगिक निर्धारण का उपयोग करेंगे ।

12.2 सिद्धान्त (Theory)

12.1 विलयन की ऊष्मा (Heat of Solution)

किसी पदार्थ के एक ग्राम मोल को जल के अधिक्य में घोलने पर प्राप्त ऊष्मा परिवर्तन को उस पदार्थ की विलयन की ऊष्मा कहते हैं तथा इस विलयन को और अधिक तनु करने पर कोई ऊष्मा परिवर्तन नहीं होना चाहिए । इसे अनन्त तनुता की विलयन की ऊष्मा भी कहते हैं ।

किसी पदार्थ की विलेयता एक लीटर विलयन में उपस्थित विलेय की ग्राम मोल मात्रा को कहते हैं। कभी-कभी 100 ग्राम विलायक में उपस्थित विलेय का ग्राम में भार भी पदार्थ की विलेयता कहलाता है जो उस ताप पर विलयन बनाने के लिए आवश्यक रूप से घुला होता है ।

विलयन की ऊष्मा से विलेय की विलेयता को वान्ट हॉफ आइसोकोर से निम्न प्रकार संबंधित पाते हैं -

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

यहाँ, ΔH = विलयन की ऊष्मा, S = विलेयता तथा T = परमताप

12.2.2 उदासीनीकरण ऊष्मा (Heat of Neutralisation)

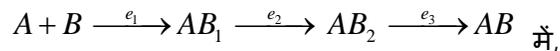
किसी अम्ल की उदासीनीकरण ऊष्मा उसके एक ग्राम तुल्यांक को क्षार से पूर्णतया उदासीन करने पर प्राप्त ऊष्मा की मात्रा को कहते हैं। किसी क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा इस क्षार के एक ग्राम तुल्यांक को अम्ल द्वारा पूर्णतया उदासीन करने पर प्राप्त ऊष्मा को कहते हैं।

12.2.3 समाकल विलयन ऊष्मा (Integral Heat of Solution)

विलेय के एक मोल को विलायक की एक निश्चित मात्रा में घोलने पर पूर्ण ऊष्मा में हुआ परिवर्तन ΔH समाकल विलयन ऊष्मा कहलाती है। अतः इसमें विलायक के मोलों की संख्या को स्पष्ट करते हैं। यही कारण है कि किसी पदार्थ की दो समाकल विलयन ऊष्माओं का अंतर उसकी तनुता की ऊष्मा कहलाता है।

12.2.4 बॉर्न-हेबर चक्र (Born-Habor Cycle)

यह एक ऊष्मा गतिक चक्र है जो किसी रासायनिक अभिक्रिया की ऊष्मा परिवर्तनों को व्यक्त करता है। इसके अनुसार किसी चक्रीय रासायनिक अभिक्रिया का कुल ऊर्जा परिवर्तनों का बीज गणितीय जोड़ शून्य होता है। अर्थात्,



$e_1 + e_2 + e_3 - E = 0$ होगा इस ऊर्जा परिवर्तन पर अभिक्रिया के पथ का कोई प्रभाव नहीं पड़ता अर्थात् अभिक्रिया एक अथवा अनेक पदों में सम्पन्न होने पर भी यह चक्र लागू पाया जाता है।

12.3 प्रयोग-1. बेंजोइक अम्ल की विलेयता अलग-अलग ताप पर निर्धारित करते हुए इसकी विलेयता की ऊष्मा निर्धारित करना।

उपकरण - ताप नियंत्रक, बीकर, विलोडक, थर्मामीटर, 10 व 25mL पिपेट, ब्यूरेट आदि।

रसायन - बेंजोइक अम्ल, NaOH तथा फीनॉलफ्थेलिन आदि।

सिद्धान्त - किसी कार्बनिक अम्ल की विलेयता का निर्धारण निश्चित ताप पर इसका संतृप्त विलयन बनाकर किया जाता है। इस संतृप्त विलयन के एक निश्चित आयतन को क्षार के एक मानक विलयन के साथ अनुमापित करते हैं। इस अनुमापन की सहायता से विलेयता की गणना करते हैं।

विलेयता के ज्ञात मान की सहायता से विलयन की ऊष्मा, ΔH की गणना वान्ट हॉफ आइसोकोर समीकरण से करते हैं, जो निम्न प्रकार है-

$$\frac{d \log_e S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

S = विलेयता मोल प्रति लीटर

ΔH = विलयन की ऊष्मा

उपरोक्त समीकरण को ताप के सापेक्ष समाकलन करने पर -

$$\log_{10} S_2 - \log_{10} S_1 = \frac{\Delta H}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

अतः T_1 तथा T_2 ताप पर बेंजोइक अम्ल की विलेयता S_1 तथा S_2 के मानों को उपरोक्त समीकरण में रखकर ΔH की गणना करते हैं ।

क्रिया-विधि :

- एक बीकर में लगभग 50mL आसुत जल लेकर इसको 70-80°C तक गर्म करते हैं । इसमें बेंजोइक अम्ल को घोलकर इसका संतृप्त विलयन बनाते हैं ।
- उपरोक्त अम्ल के संतृप्त विलयन को धीरे-धीरे ठंडा करते हैं तथा जैसे ही इस विलयन का ताप 50°C आता है, निथरे हुए द्रव का 10mL विलयन पिपेट से नापकर एक दूसरे शंकु आकार के फ्लास्क में स्थानान्तरित करते हैं व उसमें फीनॉलफ्थैलिन सूचक मिलाकर मानक N/50 NaOH विलयन से अनुमापित करते हैं ।
- उपरोक्त प्रयोग को एक बार पुनः दोहराते हैं । अर्थात् 50°C पर इसी विलयन के निथरे हुए द्रव 10mL विलयन लेकर पुनः N/50 NaOH से अनुमापन करते हैं तथा का प्रयुक्त आयतन V_1 mL ज्ञात करते हैं । दो समान पाठ्यांक आने तक अनेक पाठ्यांक लेकर सुसंगत आयतन V_1 mL का निर्धारण करते हैं ।
- बेंजोइक अम्ल का एक अन्य 50mL संतृप्त विलयन कमरे के ताप से कम ताप (20°C) पर उपरोक्त प्रकार से बनाते हैं । इसके लिए बीकर को गर्म करने के बजाए ठंडे पानी के भरे पात्र में रखा जाता है । इस विलयन में से 10mL विलयन लेकर इसको भी मानक N/50 NaOH से अनुमापित करके NaOH का प्रयुक्त आयतन V_2 mL ज्ञात करते हैं । एक से अधिक पाठ्यांक लेकर सुसंगत पाठ्यांक ज्ञात करते

प्रेक्षण सारणी - N/50 NaOH का बेंजोइक अम्ल से अनुमापन

क्र.स.	50°C ताप पर			20°C ताप पर			
	पिपेट से लिए गए अम्ल का आयतन (mL)	ब्यूरेट में NaOH का आयतन (mL)		पिपेट से लिए गए अम्ल का आयतन (mL)	ब्यूरेट में NaOH का आयतन (mL)		NaOH का प्रयुक्त आयतन (mL)
		प्रारम्भिक	अंतिम		प्रारम्भिक	अंतिम	
1.	10			10			
2.	10			10			
3.	10			10			

गणना - 50°C ताप पर विलेयता की गणना करना -

$$N_1 V_1 (\text{बैंजोइक अम्ल}) = N_2 V_2 (\text{NaOH})$$

$$N_1 (10) = \frac{N}{50} \times V_1$$

$$N_1 = \frac{V_1 N}{-}$$

चूँकि बैंजोइक अम्ल एक क्षारकीय अम्ल है अतः इसकी मोलरता एवं नार्मलता समान है।

$$\text{अतः विलेयता, } S_1 = \frac{V_1}{500} \text{ मोल प्रति लीटर}$$

$$\text{या विलेयता } S_1 = \frac{V_1 \times 122}{500} \text{ ग्राम प्रति लीटर (C}_6\text{H}_5\text{COOH का अणुभार = 122)}$$

इसी प्रकार 20°C पर बैंजोइक अम्ल की विलेयता की गणना करते हैं ।

$$\text{विलेयता} = \frac{v_2}{50 \times 10} \text{ मोल प्रति लीटर}$$

$$\text{या विलेयता, } S_2 = \frac{V_2 \times 122}{500} \text{ मोल प्रति लीटर}$$

$$T_1 = 273 + 50 = 323 \text{ K एवं } T_2 = 273 + 20 = 293 \text{ K}$$

$$\text{Log}_{10} S_2 - \text{log}_{10} S_1 = \frac{\Delta H}{2.303 \times 2}$$

मे S_1 , S_2 , T_1 और T_2 , के मान रखकर ΔH की गणना करते हैं ।

परिणाम -1. बैंजोइक अम्ल की विलेयता 50°C पर..... है ।

2. बैंजोइक अम्ल की विलेयता 20°C पर..... है ।

3. विलयन की ऊष्मा $\Delta H = \dots\dots\dots$ किलो कैलोरी या..... किलो जूल ।

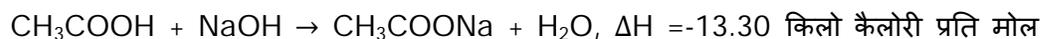
12.4 उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करना (To determine heat of neutralization)

अम्ल-क्षार उदासीनीकरण ऊष्मा उस ऊष्मा की मात्रा को कहते हैं जो एक ग्राम तुल्यांकी अम्ल को एक ग्राम तुल्यांकी क्षार से पूर्णतया उदासीन करने के दौरान इनके H^+ तथा OH^- आयनों के मध्य स्थिर विद्युत आकर्षण के कारण प्राप्त होती है ।



उपरोक्त अभिक्रियाओं की पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन ΔH इन अम्ल-क्षारों की उदासीनीकरण ऊष्मा कहलाती है । इन उदासीन क्रियाओं में प्रयुक्त अम्ल एवं क्षार दोनों प्रबल हों तो इनसे समान मात्रा में H^+ एवं OH^- आयन प्राप्त होने के कारण इनकी उदासीनीकरण ऊष्मा का मान समान (13.70 किलो कैलोरी प्रति मोल) होता है ।

अम्ल अथवा क्षार में एक या दोनों के दुर्बल होने के कारण अर्थात् आयनों की सांद्रता घट जाने के कारण उदासीनीकरण ऊष्मा का मान -13.7 किलो कैलोरी प्रति मोल से कम पाया जाता है । जैसे -



$\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -13.40$ किलो कैलोरी प्रति मोल

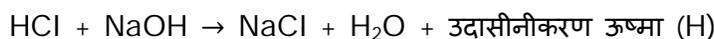
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -12.0$ किलो कैलोरी प्रति मोल

12.5 प्रयोग-2 : दिए गए प्रबल अम्ल HCl तथा प्रबल क्षार NaOH की उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करना ।

उपकरण - बीकर, ब्यूरेट, पिपेट, काँच का विलोडक, नपना जार, थर्मामीटर? (0.1) तथा एक चौड़े मुँह का थर्मस फ्लास्क ।

रसायन - HCl अम्ल, NaOH क्षार, फीनॉलफ्थेलिन सूचक तथा ऑक्सेलिक अम्ल ।

सिद्धान्त एवं प्रयुक्त सूत्र - एक ग्राम तुल्यांकी HCl अम्ल को एक ग्राम तुल्यांकी NaOH क्षार से पूर्णतया उदासीन होने पर प्राप्त ऊष्मा को इनकी उदासीनीकरण ऊष्मा कहते हैं ।



अथवा, $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \Delta H$

अथवा, $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \Delta H$

अतः इस अस्त द्वारा प्रदान H^+ आयनों एवं क्षार द्वारा प्राप्त OH^- आयनों के उदासीनीकरण द्वारा प्राप्त ऊष्मा ही इनकी उदासीनीकरण ऊष्मा कहलाती है ।

सूत्र - दी गई ऊष्मा = ली गई ऊष्मा, के सिद्धान्त के आधार निर्धारित निम्नलिखित सूत्र की सहायता से गणना करते हैं।

$$\text{उदासीनीकरण ऊष्मा} = \frac{(W+V)(T_1 - T_2)1000}{N_1 \times V_1} \text{ कैलोरी प्रति तुल्यांक}$$

जहाँ, W थर्मस फ्लास्क का जल तुल्यांक है, जिसका मान इसके द्रव्यमान एवं विशिष्ट ऊष्मा के गुणनफल के समान होता है ($W = m.s.$) ।

V = थर्मस फ्लास्क में प्रयुक्त किये गए अम्ल एवं क्षार दोनों के मिश्रण का आयतन mL में ।

T_1 अम्ल एवं क्षार का प्रारम्भिक ताप (यदि दोनों के प्रारम्भिक ताप हो तो $T_1 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$

होगा जहाँ θ_1 अम्ल का एवं θ_2 क्षार का प्रारम्भिक ताप हैं।)

T_2 = अम्ल एवं क्षार मिश्रण का अन्तिम ताप ।

V_1 = प्रयुक्त अम्ल का आयतन mL में ।

N_1 = अम्ल की नार्मलता ।

क्रिया-विधि : निम्न पदों में प्रयोग को सम्पन्न करते हैं -

1. **थर्मस फ्लास्क के जल तुल्यांक का निर्धारण करना** - लगभग 500mL क्षमता युक्त एक चौड़े मुँह का थर्मस फ्लास्क लेते हैं, जिसके मुँह पर दो छिद्रों युक्त कार्क लगा होता है । एक छिद्र में विलोडक एवं दूसरे छिद्र में थर्मामीटर लगाया गया है । इस थर्मस फ्लास्क में 100mL $t_1^\circ\text{C}$ ताप का ठंडा पानी एवं 100mL $t_2^\circ\text{C}$ ताप का गर्म पानी मिलाकर अच्छी तरह विलोडन के पश्चात मिश्रण का अन्तिम ताप $t_3^\circ\text{C}$ ज्ञात करते हैं । गर्म पानी का ताप $60-65^\circ\text{C}$ तक होना चाहिए । गणना द्वारा थर्मस फ्लास्क का जल तुल्यांक ज्ञात करते हैं।

2. **N HCl तथा N NaOH विलयनों का बनाना** - HCl और NaOH की यथार्थ मात्रा को जल में घोलकर इनके मानक विलयन नहीं बन पाते हैं। अतः यथार्थ मात्राओं को जल में घोलकर मानक ऑक्सेलिक अम्ल से अनुमापित करके पहले NaOH को मानकीकृत करते हैं इसके बाद NaOH का HCl से अनुमापन करके HCl को मानकीकृत करते हैं।
3. **उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करना** - एक नपना जार से 100mL N HCl अम्ल लेकर इसके ताप θ_1 को नोट करके थर्मस फ्लास्क में स्थानान्तरित करते हैं। इसी प्रकार 100mL N NaOH के ताप θ_2 को नोट करके थर्मस फ्लास्क में स्थानान्तरित करते हैं। थर्मस फ्लास्क का मुँह बंद करके अम्ल-क्षार को अच्छी तरह से विलोडित करके और मिश्रण का अन्तिम ताप T_2 नोट करते हैं। (ध्यान रहे यह ताप वृद्धि बहुत ज्यादा नहीं होती है इसलिए इसे बहुत सावधानीपूर्वक नोट करनी चाहिए।)

प्रेक्षण-

(1) थर्मस फ्लास्क के जल तुल्यांक के लिए -

- (i) ठंडे पानी का आयतन = 100mL
- (ii) ठंडे पानी का तापमान = $t_1^\circ\text{C}$
- (iii) गर्म पानी का तापमान = $t_2^\circ\text{C}$
- (iv) मिश्रण का अन्तिम ताप = $t_3^\circ\text{C}$

(2) उदासीनीकरण ऊष्मा के लिए -

- (i) अम्ल का आयतन = 100 mL
- (ii) क्षार का आयतन = 100 mL
- (iii) एवं दोनों का तापमान $T_1 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$
- (iv) मिश्रण का अन्तिम तापमान = $t_2^\circ\text{C}$

गणना - (1) थर्मस फ्लास्क के जल तुल्यांक की गणना :

$$\begin{aligned} \text{दी गई ऊष्मा} &= \text{ली गई ऊष्मा} \\ \text{(गर्म पानी के द्वारा)} &\quad \text{(ठंडे पानी एवं थर्मस फ्लास्क के द्वारा)} \end{aligned}$$

mst सूत्र की सहायता से ऊष्मा परिवर्तन की गणना करते हैं।

$$\text{अतः, } 100 \times 1 \times (t_1 - t_2) = 100 \times 1 \times (t_3 - t_1) + W (t_3 - t_1)$$

चूँकि पानी की विशिष्ट ऊष्मा का मान 1 एवं $W = \text{द्रव्यमान} \times \text{विशिष्ट ऊष्मा}$ होता है।

$$W = \frac{100(t_2 - t_3) - 100(t_3 - t_1)}{(t_3 - t_1)} \text{ कैलोरी प्रति डिग्री}$$

$$W = \frac{100(t_2 - t_3)}{(t_3 - t_1)} - 100 \text{ कैलोरी प्रति डिग्री}$$

(2) उदासीनीकरण ऊष्मा की गणना -

अम्ल एवं क्षार के मिश्रण का कुल आयतन = 100+100 = 200mL

मिश्रण के ताप में वृद्धि = $(T_2 - T_1)^\circ\text{C}$

कुल मुक्त ऊष्मा = $(200 + W) \times 1 \times (T_2 - T_1)$ कैलोरी (सूत्र mst से)

चूंकि 100 मिली N अम्ल द्वारा प्राप्त ऊष्मा = $(200 + W) \times (T_2 - T_1)$ कैलोरी

अतः, 1 मिली N अम्ल द्वारा प्राप्त ऊष्मा $Q = \frac{(200+W) \times (T_2 - T_1) \times 1000}{100 \times N}$

कैलोरी

(N के लिए नार्मलता 1 एवं N/2 के लिए 1/2 का उपयोग करेंगे)

अतः, उदासीनीकरण ऊष्मा $Q = \frac{(200+W)(T_2 - T_1) \times 1000}{100 \times 1}$ कैलोरी

परिणाम - दिए गए प्रबल अम्ल HCl एवं प्रबल क्षार NaOH की उदासीनीकरण ऊष्मा का मान.....कैलोरी अथवा.....किलो कैलोरी प्राप्त होता है ।

12.6 प्रयोग-3 : दिए गए प्रबल अम्ल HCl तथा दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा का निर्धारण करते हुए दुर्बल क्षार की आयनन ऊष्मा की गणना करना ।

उपकरण एवं रसायन - प्रयोग एक के अनुसार लेते हैं । यहाँ दुर्बल क्षार NH_4OH का उपयोग NaOH के स्थान पर करते हैं ।

सिद्धान्त एवं प्रयुक्त सूत्र - प्रयोग संख्या एक के अनुसार सूत्र का उपयोग करते हैं ।



ΔH इस अम्ल एवं क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा है । प्राप्त ऊष्मा को - Q द्वारा व्यक्त करते हैं ।

दुर्बल क्षार NH_4OH की आयनन ऊष्मा

एक ग्राम तुल्यांक दुर्बल क्षार का पूर्णतया वियोजन होने में अवशोषित ऊष्मा को उस क्षार की आयनन ऊष्मा अथवा वियोजन ऊष्मा कहते हैं ।

चूंकि प्रबल अम्ल या प्रबल क्षार सामान्य स्थिति में ही पूर्णतया वियोजित होते हैं, इसलिये इनके पूर्ण वियोजन में कोई ऊष्मा अवशोषित नहीं होती है इस कारण इनकी आयनन ऊष्मा अथवा वियोजन ऊष्मा का मान शून्य होता है । दुर्बल अम्ल/क्षार की वियोजन अथवा आयनन ऊष्मा का मान $\Delta H = (13.7 - Q)$ किलो कैलोरी से प्राप्त होता है जहाँ Q इन अम्ल-क्षारों की उदासीनीकरण ऊष्मा का मान है । अतः किसी अम्ल-क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा का मान जितना अधिक होगा, उसका उतना ही अधिक आयनन होने के कारण उसकी वियोजन अथवा आयनन ऊष्मा का मान कम होगा ।

क्रिया-विधि तथा गणना: प्रयोग संख्या एक के अनुसार सम्पन्न करते हैं ।

परिणाम-1: दिये हुए प्रबल अम्ल HCl एवं दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा.....किलो कैलोरी है ।

परिणाम-2 : दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा किलो कैलोरी है ।

12.7 प्रयोग-4 : किसी दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं प्रबल क्षार NaOH की उदासीनीकरण ऊष्मा की गणना करते हुए CH_3COOH की आयनन ऊष्मा/वियोजन ऊष्मा की गणना करना ।

इसे प्रयोग संख्या 1 एवं 2 के अनुसार सम्पन्न करते हैं । उदासीनीकरण ऊष्मा Q की गणना करने के बाद इसको व 13.7 किलो कैलोरी में से घटाकर CH_3COOH की वियोजन ऊष्मा या आयनन ऊष्मा का मान प्राप्त करते हैं ।

(कोई दुर्बल अम्ल अथवा क्षार जितना ज्यादा दुर्बल होगा उसकी आयनन ऊष्मा अथवा वियोजन ऊष्मा का मान उतना ही ज्यादा होगा क्योंकि आयनन ऊष्मा (13.7 -Q) किलो कैलोरी होती है ।)

परिणाम-1 : दिये हुए दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं प्रबल क्षार की उदासीनीकरण ऊष्माकिलो कैलोरी है ।

परिणाम-2 : दुर्बल अम्ल CH_3COOH की आयनन ऊष्मा किलो कैलोरी है ।

12.8 प्रयोग-5 : किसी दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा की गणना करना ।

सभी पद उपरोक्त प्रयोगों के अनुरूप सम्पन्न करते हुए इन कम आयनित होने वाले अम्ल तथा क्षार की कम उदासीनीकरण ऊष्मा की गणना करते हैं । इसका मान 13.7 किलो कैलोरी की तुलना में कम प्राप्त होता है । उदासीनीकरण ऊष्मा Q के मान को 13.7 किलो कैलोरी में से घटाकर दोनों दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं दुर्बल क्षार NH_4OH की आयनन अथवा वियोजन ऊष्मा की गणना करते हैं । इनमें यदि किसी एक की आयनन ऊष्मा का मान अलग से ज्ञात हो, तो दूसरे की आयनन ऊष्मा की गणना कर सकते हैं ।

परिणाम-1. दिये गए दुर्बल अम्ल CH_3COOH एवं दुर्बल क्षार NH_4OH की उदासीनीकरण ऊष्मा.....किलो कैलोरी है ।

परिणाम-2 : दुर्बल अम्ल CH_3COOH की आयनन ऊष्मा.....किलो कैलोरी है ।

12.9 प्रयोग-6 : कैल्सियम क्लोराइड के विलयन की ऊर्जा परिवर्तन (Enthalpy) का निर्धारण, करना तथा इन मानों से बोर्न हॉबर चक्र द्वारा कैल्सियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा की गणना करना ।

उपकरण - थर्मस फ्लास्क, रबड़ कॉर्क, थर्मामीटर, विलोडक, आदि ।

सिद्धान्त - किसी विलयन की ऊष्मा अथवा कुल ऊर्जा परिवर्तन (Enthalpy of Solution) ऊष्मा की वह मात्रा है जो विलेय के एक मोल को विलायक में आधिक्य में (दिये गए ताप पर) घोलने पर उत्सर्जित अथवा अवशोषित होती है । इसका मान ऊष्मा के अवशोषित होने पर धनात्मक तथा उत्सर्जित होने पर ऋणात्मक होता है ।



रसायन - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ l, जल

क्रिया-विधि :

- (1) एक थर्मस फ्लास्क में 100mL आसुत जल लेते हैं तथा फ्लास्क के मुँह पर दो छेद वाला कॉर्क लगा देते हैं ।
- (2) फ्लास्क के कॉर्क के एक छिद्र में थर्मामीटर तथा दूसरे में विलोडक लगाते हैं । थर्मामीटर के पारे की घुंटी पानी में डूबी होनी चाहिए ।
- (3) एक वॉच ग्लास में 10.0g कैल्सियम क्लोराइड तोल लेते हैं
- (4) जल का ताप ($t_1^\circ\text{C}$) नाप लेते हैं ।
- (5) फ्लास्क का कॉर्क हटाकर 10.0g कैल्सियम क्लोराइड जल में मिला देते हैं और तुरंत कॉर्क को पुनः लगा देते हैं । मिश्रण को विलोडक की सहायता से हिलाते हैं और कैल्सियम क्लोराइड के घुल जाने पर मिश्रण का ताप ($t_2^\circ\text{C}$) नोट कर लेते हैं ।

प्रेक्षण :

- (i) कैल्सियम क्लोराइड का भार (W) = 10g
- (ii) जल का घनत्व = 1
- (iii) जल का द्रव्यमान (m) = 100g
- (iv) जल का तापमान = $t_1^\circ\text{C}$
- (v) मिश्रण का तापमान = $t_2^\circ\text{C}$

गणना : ताप में अंतर = $(t_2 - t_1)^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \text{घुलने के दौरान उत्सर्जित अथवा} &= \text{जल द्वारा त्यागी अथवा ग्रहण की गई ऊष्मा} \\ \text{अवशोषित ऊष्मा} &= m \times s \times t \\ &= 100 \times 4.2 \times (t_2 - t_1) \end{aligned}$$

$$(s = \text{जल की विशिष्ट ऊष्मा} = 4.2 \text{ J /ग्राम/ }^\circ\text{C})$$

कैल्सियम क्लोराइड के विलेय मोल की संख्या = $\frac{W}{M} = \frac{10}{219}$ (M = CaCl₂ का अणु भार)

ऊष्मा परिवर्तन ($\frac{10}{219}$ मोल के घुलने पर) = $100 \times (4.2) \times (t_2 - t_1)$ J

अतः कैल्सियम क्लोराइड के एक मोल के घुलने पर ऊष्मा परिवर्तन = $100 \times (4.2) \times (t_2 - t_1) \times \frac{219}{10}$ जूल/मोल कैल्सियम क्लोराइड के लिए, $\Delta H = -Q$

यहाँ $-Q$ = संभवन ऊष्मा (heat of Formation)

बॉर्न हॉबर चक्र का अनुप्रयोग - बॉर्न हॉबर चक्र के अनुसार अभिक्रियाओं के ऊर्जा परिवर्तन का बीजीय योग शून्य होता है। अतः इस चक्रीय अभिक्रिया की समस्त अज्ञात अथवा ज्ञात ऊर्जाओं को जोड़कर योगफल को शून्य मानते हैं। किसी एक ऊर्जा का मान अज्ञात होने पर उसे ज्ञात किया जा सकता है।

हेस के अनुसार, $\Delta H = -Q$

बॉर्न हॉबर चक्र के अनुसार,

जालक ऊर्जा (Lattice energy), $U = Q + S + \frac{1}{2} D - E + I$

यहाँ, U = जालक ऊर्जा

Q = Ca²⁺ + 2Cl⁻ बंध की संभवन ऊर्जा

(इसे उपरोक्त वर्णित विधि द्वारा ज्ञात किया जाता है)

S = कैल्सियम की उर्ध्वपातन ऊर्जा (उपलब्ध करायी जाती है)

D = Cl₂ गैस की वियोजन ऊर्जा = 58 कि.कै/मोल

E = Cl परमाणु की इलेक्ट्रॉन बंधुता = 90 कि.कै/मोल

I = Ca परमाणु से दो इलेक्ट्रॉन निकालने के लिए आवश्यक ऊर्जा (I.P. (I) + I.P.(II)) = (141 + 282) = 423 कि.कै/मोल]

इस प्रकार सभी मानों को ऊपर दी गई समीकरण में रखकर जालक ऊर्जा (U) की गणना कर ली जाती है।

परिणाम - कैल्सियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा का मान कि.कै./मोल है।

12.10 सारांश (Summary)

- किसी विलेय के एक ग्राम अणु (या एक मोल) को विलायक के निश्चित भार में विलेय करने पर विलयन की ऊष्मा में जो परिवर्तन होता है, उसे विलयन की सम्पूर्ण विलयन ऊष्मा कहते हैं।
- तनु विलयनों में अम्ल के एक ग्राम तुल्यांक को क्षार के एक ग्राम तुल्यांक से पूर्ण उदासीन करने पर पूर्ण ऊष्मा में जो परिवर्तन होता है उसे उदासीनीकरण ऊष्मा कहते हैं।
- प्रबल अम्ल व प्रबल क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा एक ग्राम तुल्यांक H⁺ आयन तथा एक ग्राम तुल्यांक OH⁻ आयन के संयोग से एक मोल जल हो बनाने की ऊष्मा अर्थात् संभवन ऊष्मा है। .

- एक ग्राम तुल्यांक दुर्बल अम्ल या क्षार के आयनों में पूर्ण वियोजित, होने में अवशोषित ऊष्मा आयनन ऊष्मा अथवा वियोजन ऊष्मा कहलाती है ।
-

12.11 शब्दावली (Glossary)

- **सुसंगत पाठ्यांक (Concurrent readings)** : ऐसे पाठ्यांक जिनके मान समान होते हैं । जैसे 12.5mL और 12.5mL
 - **एक क्षारकीय अम्ल (monobasic acid)** : ऐसा अम्ल जिसकी क्षारकता एक होती है । यह अम्ल जलीय विलयन में एक H^+ आयन प्रति अम्ल अणु देता है ।
 - **मानकीकृत करना (standardise)** : अनुमापन द्वारा विलयन की सही नार्मलता या सांद्रता ज्ञात कर उसे मानक विलयन के रूप में उपयोग लिये जाने योग्य बनाना ।
-

12.12 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books)

1. Practical Physical Chemistry - Finlay
2. Practical Physical Chemistry - J.B. Yadav

कुछ मौखिक प्रश्न और उनके उत्तर

Some Oral Question and their Answers

आपकी सुविधा के लिए कुछ प्रश्न और उनके उत्तर यहाँ दिये जा रहे हैं। प्रायोगिक परीक्षा में परीक्षक द्वारा इसी प्रकार के प्रश्न पूछे जाते हैं। इन प्रश्नों के उत्तर पढ़कर प्रयोगों सम्बन्धी आपकी जानकारी और अधिक स्पष्ट होगी।

(क) इकाई 1 से 4 सम्बन्धी प्रश्न :

1. आपकी प्रयोगशाला में सामान्यतः काँच से बने कौनसे उपकरण प्रयोग में लाये जाते हैं ?
उत्तर : अनुमापी फ्लास्क, ब्यूरेट, पिपेट, मापन जार, बीकर, आदि।

2. काँच के उपकरणों की सफाई हेतु कौनसे रसायन उपयोग में लिये जाते हैं ?

उत्तर : सफाई करने हेतु सोडियम या पोटैशियम डाइक्रोमेट का सांद्र H_2SO_4 में विलयन काम में लाया जाता है, जो काँच की सतह से हर प्रकार की गंदगी हटा देता है।

3. उपकरणों के अंशांकन की आवश्यकता क्यों पढ़ती है ?

उत्तर : काँच के उपकरणों पर ताप का प्रभाव पढ़ता है। हो सकता है जिस ताप पर उपकरणों का अंशांकन किया गया हो वह आपकी प्रयोगशाला के ताप से भिन्न हो अथवा किसी अन्य कारण से अंशांकन में त्रुटि रह सकती है। यदि उपकरण त्रुटिपूर्ण है तो प्रयोगों के परिणाम भी त्रुटि पूर्ण होंगे।

4. सामान्यतः विलयनों की सांद्रता किस इकाई में होती है ?

उत्तर : सामान्यतः विलयनों की सांद्रता ग्राम प्रति लीटर अथवा मोल प्रति लीटर में होती है। इसके अतिरिक्त नार्मलता में भी सांद्रता को व्यक्त करते हैं।

5. नार्मलता ज्ञात करने का सामान्य सूत्र क्या है ?

सांद्रता ग्राम प्रति लीटर

उत्तर : नार्मलता (N) = $\frac{\text{नार्मलता (N)}}{\text{तुल्यांकी भार}}$

6. सोडियम हाइड्रॉक्साइड का 250mL N/5 विलयन बनाने के लिये कितने ग्राम ठोस NaOH की आवश्यकता होगी ?

उत्तर : NaOH का तुल्यांकी भार उसके अणुभार के बराबर है, जो 40 होता है। अतः

$$\text{NaOH का भार} = \frac{40}{5} \times \frac{250}{1000} = 2\text{g}$$

7. आपके पास N/2 सांद्रता का HCl विलयन है। इससे 100mL N/5 सांद्रता का विलयन कैसे बनायेंगे ?

उत्तर : सूत्र $N_1V_1 = N_2V_2$ से N/2 सांद्रता के विलयन की मात्रा ज्ञात कर उसे आसुत जल से तनु कर N/5 सांद्रता का विलयन प्राप्त करेंगे।

$$\frac{N}{2} \times V_1 = \frac{N}{5} \times 100$$

$$V_1 = \frac{2}{5} \times 100 = 40 \text{ mL}$$

अतः 100mL के फ्लास्क में 40mL N/2 HCl लेकर तथा उसमें आसुत जल मिलाकर उसे 100mL तक तनु कर विलयन प्राप्त करेंगे ।

8. आयतनात्मक विश्लेषण किसे कहते हैं ?

उत्तर : जब किसी अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन का आयतन ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन के निश्चित आयतन से मात्रात्मक अभिक्रिया कराके मापा जाता है और उसके सान्द्रता ज्ञात की जाती है, तो वह आयतनात्मक विश्लेषण कहलाता है ।

9. रासायनिक विश्लेषण कितने प्रकार के होते हैं ?

उत्तर. रासायनिक विश्लेषण मुख्यतः दो प्रकार के होते हैं - गुणात्मक एवं मात्रात्मक ।

10. अनुमापन को परिभाषित कीजिए ?

उत्तर. वह विधि जिसमें अनुमाप्य को फ्लास्क में लेकर, ब्यूरेट की सहायता धीरे-धीरे अनुमापक को पूर्ण अभिक्रिया होने तक मिलाया जाता है, अनुमापन कहलाती है ।

11. रासायनिक अभिक्रियाओं के आधार पर अनुमापनों को वर्गीकृत कीजिए।

उत्तर : (i) अम्ल-क्षार अनुमापन, (ii) रेडॉक्स अनुमापन ।
(iii) संकुलमितीय अनुमापन, तथा (iv) अवक्षेपण अनुमापन ।

12. अनुमाप्य एवं अनुमापक को परिभाषित करें ?

उत्तर : ज्ञात सान्द्रता के अभिकर्मक को अनुमापक एवं अनुमापन किए वाले पदार्थ को अनुमाप्य कहते हैं ।

13. सान्द्रता व नार्मलता में संबंध बताए ?

उत्तर : सान्द्रता (ग्राम/लीटर) = नार्मलता × तुल्यांकी भार ।

14. मानक विलयन किसे कहते हैं ?

उत्तर : जिस विलयन की सान्द्रता ज्ञात हो, उसे मानक विलयन कहते हैं ।

15. किस पदार्थ की नार्मलता एवं मोलरता समान होती है ?

उत्तर : जिस पदार्थ का अणुभार व तुल्यांकी भार समान होता है उसकी मोलरता एवं नार्मलता समान होती है।

16. अंत्य बिन्दु से क्या तात्पर्य है ?

उत्तर : अंत्य बिन्दु से तात्पर्य ब्यूरेट के उस पाठ्यांक से है जिस पर अनुमाप्य व अनुमापक में अभिक्रिया पूर्ण होने की जानकारी रंग परिवर्तन से मिलती है ।

17. सूचक क्या होता है ?

उत्तर : सूचक वह रसायन होता है जो रंग परिवर्तन कर अंत्य बिन्दु की सूचना देता है ।

18. तुल्यांकी भार किसे कहते हैं ?

उत्तर : किसी पदार्थ का तुल्यांकी भार उस पदार्थ की वह मात्रा है जो हाइड्रोजन के एक ऑक्सीजन के आठ व क्लोरीन के 35.5 ग्राम से प्रत्यक्ष अथवा अप्रत्यक्ष रूप से किया करें ।

19. नार्मलता किसे कहते हैं ?

उत्तर : पदार्थ के ग्राम तुल्यांकी भार की वह संख्या जो एक लीटर विलयन में विलय होती है, विलयन की नार्मलता कहलाती है ।

20. अम्ल-क्षार अनुमापन का सिद्धान्त बताएं ?

उत्तर : दोनों विलयनों की नार्मलता व आयतन का गुणनफल समान होना चाहिए । यदि एक विलयन की नार्मलता व आयतन N_1 तथा V_1 , है तथा दूसरे की क्रमशः N_2 और V_2 है । तब $N_1 V_1 = N_2 V_2$ होगा । किन्ही तीन का मान ज्ञात होने पर चौथे का मान परिकलित किया जा सकता है ।

21. सूचकों के विभिन्न प्रकार बताएं ?

उत्तर : सूचक मुख्यतः पाँच प्रकार के होते हैं -

आन्तरिक सूचक, बाह्य सूचक, स्वयं सूचक, अधिशोषण सूचक एवं धातु आयन सूचक ।

22. NaOH विलयन प्राथमिक मानक है या द्वितीयक ?

उत्तर : द्वितीयक

23. माध्यमिक विलयन किसे कहते हैं ?

उत्तर : जब मानक विलयन तथा अज्ञात विलयन दोनों एक ही पदार्थ से बने होते हैं तो मानक विलयन की सहायता से अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए एक अन्य पदार्थ के विलयन का उपयोग करते हैं, जो इन दोनों विलयनों से मात्रात्मक रूप से अभिक्रिया कर लेता है । यह माध्यमिक विलयन कहलाता है।

24. रेडोक्स अनुमापन किसे कहते हैं ?

उत्तर : वे अनुमापन जिनमें एक विलयन का ऑक्सीकरण तथा दूसरे का अपचयन होता है रेडॉक्स अनुमापन कहलाता है । उदाहरणार्थ : फेरस अमोनियम सल्फेट तथा पोटैशियम डाइक्रोमेट के अनुमापन में पोटैशियम डाइक्रोमेट का अपचयन तथा फेरस अमोनियम सल्फेट का ऑक्सीकरण होता है।

25. संकुलमितीय अनुमापनों में EDTA का कौन सा लवण उपयोग में लिया जाता है ?

उत्तर : डाइसोडियम लवण काम में लिया जाता है, क्योंकि EDTA का डाइसोडियम लवण शुद्धतम अवस्था में प्राप्त होता है ।

26. आयोडोमिति एवं आयोडीमिति अनुमापनों में अन्तर बताएं ?

उत्तर : आयोडोमिति अनुमापनों में आयोडीन को विलयन में रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा प्राप्त किया जाता है, जबकि आयोडीमिति में आयोडीन विलयन की सीधी अभिक्रिया से अनुमापन किया जाता है ।

27. संकुलमिति अनुमापनों में बफर विलयन क्यों मिलाते हैं ?

उत्तर : बफर विलयन को विलयन की pH निश्चित करने हेतु मिलाते हैं ।

28. आयोडोमिति अनुमापन में कीपर सल्फेट विलयन का उदासीन विलयन काम में लिया जाता है । क्यों ? इसमें HCl या HNO_3 की उपस्थिति वर्जित क्यों मानते हैं ?

उत्तर : अम्लीय माध्यम में Cu_2I_2 , विलेय हो जाता है तथा क्षारीय माध्यम में आयोडाइड बन जाते हैं। अतः विलयन उदासीन ही होना चाहिए।

29. जल की पूर्ण कठोरता की गणना किस प्रकार करेंगे ?

उत्तर : जल की पूर्ण कठोरता = $\frac{\text{EDTA की मोलरता} \times \text{EDTA का आयतन}}{\text{जल का आयतन}} \times 100\%$

30. EDTA से कितनी प्रकार के अनुमापन संभव हैं ?

उत्तर : धातु आयनों के प्रकार के आधार पर EDTA से अनुमापन कई प्रकार से किया जा सकता है - (i) प्रत्यक्ष अनुमापन, (ii) पश्च अनुमापन, एवं (iii) प्रतिस्थापन अनुमापन

31. भारात्मक विश्लेषण किसे कहते हैं ?

उत्तर : किसी पदार्थ का विश्लेषण उसके ज्ञात संघटन का अवक्षेप बनाकर तथा अवक्षेप को तोलकर करने की विधि को भारात्मक विश्लेषण कहते हैं।

32. भारात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त पद कौनसे हैं ?

उत्तर : 1. पदार्थ को तोलकर उसका विलयन बनाना।
2. विलयन से पदार्थ को उचित रूप में अवक्षेपित करना।
3. क्रुसिबल को साफ कर तोलना।
4. अवक्षेप को फिल्टर करना।
5. अवक्षेप को धोना।
6. अवक्षेप को सुखाना अथवा जलाना।
7. अवक्षेप को तोलना।

33. मात्रात्मक विश्लेषण की अवक्षेपण विधि क्या है ?

उत्तर : इस विधि ने विलयन में अवक्षेपक अभिकर्मक मिलाकर तत्व या मूलक को उसके यौगिक के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। अवक्षेप को धोकर, सुखाकर, तथा जलाकर निश्चित रासायनिक संघटन का निर्जल यौगिक प्राप्त किया जाता है। फिर उस यौगिक का भार ज्ञात कर गणना द्वारा उस तत्व या मूलक (अवयव) का भार ज्ञात कर लिया जाता है।

34. अवक्षेपण को परिभाषित करें ?

उत्तर : जिस विलेय पदार्थ का आकलन करना होता है, अवक्षेपण में उसे अविलेय पदार्थ में परिवर्तित कर लिया जाता है। यही अवक्षेपण है।

35. अवक्षेपण की प्रमुख शर्तें क्या हैं ?

उत्तर : 1. विलयन आदर्श रूप से तनु होना चाहिए।
2. अवक्षेप उच्च विलेयता युक्त होना चाहिए।
3. अवक्षेप कणों के आकार बड़े एवं समान होने चाहिए।
4. अवक्षेपक को लगातार बूंद-बूंद करके मिलाना चाहिए।
5. अवक्षेपक मिलाते समय विलयन को कांच की छड़ से हिलाते रहना चाहिए।

6. सामान्यतः विलयन की प्रकृति अम्लीय होनी चाहिए ।

36. अवक्षेपण के दौरान विलयन को तनु रखने का क्या कारण है ?

उत्तर : इससे सह-अवक्षेपण पर नियन्त्रण रहता है ।

37. सह-अवक्षेपण किसे कहते हैं?

उत्तर : प्रायोगिक विलयन से मूल अवक्षेप के अवक्षेपित होने के दौरान अशुद्धियों का अवक्षेपण होना-सह अवक्षेपण कहलाता है ।

उदाहरणार्थ : BaCl_2 के जलीय विलयन से BaSO_4 का अवक्षेपण करते समय यदि BaCl_2 के जलीय विलयन में $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ की अशुद्धियाँ मिली हों तो बेरियम नाइट्रेट का अवक्षेपण सह-अवक्षेपण कहलाता है ।

38. पश्च अवक्षेपण किसे कहते हैं ? भारात्मक विश्लेषण में इसकी महत्ता बताइये ?

उत्तर : प्रायोगिक विलयन से मूल अवक्षेप को अवक्षेपित होने के बाद इसे बिना छाने मातृ द्रव के सम्पर्क में लम्बे समय तक रखने से मातृ द्रव में उपस्थित अशुद्धियाँ भी अवक्षेपित हो जाती हैं जिन्हें पश्च अवक्षेपण कहते हैं । इस प्रकार आने वाली अशुद्धियों का भार मूल अवक्षेप के भार को बढ़ा देता है और परिणाम त्रुटिपूर्ण प्राप्त होता है ।

39. पश्च अवक्षेपण को नियंत्रित कैसे करते हैं ?

उत्तर : अवक्षेप को पूरी रात या अगले दिन तक बिना छाने मातृ द्रव के सम्पर्क में नहीं रखना चाहिए । इसे एक घण्टे के बाद छान लेना चाहिए ।

40. अवक्षेपक अभिकर्मक को बूंद-बूंद एवं हिलाकर मिलाने का क्या कारण है ?

उत्तर : प्रारम्भ में बने अवक्षेप के कण विलयन में जब तक घुलते रहते हैं जब तक मूल विलयन अति संतृप्तता की स्थिति तक नहीं आ जाता है । इसके बाद मूल विलयन से बनने वाले अवक्षेप के कण आकार में समान, बड़े एवं शुद्ध होते हैं ।

41. अवक्षेपक को मिलाते समय मूल विलयन को लगातार हिलाने का क्या फायदा है ?

उत्तर : मूल विलयन को लगातार हिलाने से इसमें प्रारम्भ में बने अवक्षेप के कण तेजी से विलेय हो जाते, हैं तथा अतिसंतृप्तता की स्थिति में आने के बाद बनने वाले अवक्षेप के कण बड़े आकार युक्त एवं शुद्ध होते हैं ।

42. गरम एवं तनु विलयन में अवक्षेपण करने के क्या लाभ हैं ?

उत्तर : उच्च ताप पर अवक्षेप के छोटे कण जो प्रारम्भ में प्राप्त होते हैं तेजी से विलेय हो जाते हैं । इसके बाद मूल विलयन में अति संतृप्तता की स्थिति आ जाने के बाद प्राप्त अवक्षेप के कण बड़े आकार के एवं शुद्ध प्राप्त होते हैं । इसके अवक्षेपण का वेग भी बढ़ता है । तनु विलयनों में अवक्षेपण से सह-अवक्षेपण की मात्रा घटती है ।

43. कॉपर का कॉपर थायोसायनेट के रूप में भारात्मक विश्लेषण करते समय प्रयुक्त कॉपर सल्फेट का विलयन थोड़ा अम्लीय रखते हैं, क्यों ?

49. R_f का मान किन कारकों पर निर्भर करता है ?

उत्तर : R_f का मान कई कारकों पर निर्भर करता है, जैसे-

(i) ताप (ii) विलयन की सान्द्रता (iii) परत की मोटाई (iv) विकासन जार की सान्द्रता (v) सम्पूर्ण प्रयोग में आने वाले विभिन्न पदों की विधियाँ जैसे, नमूने की प्लेट अथवा पेपर पर लगाने की प्रक्रिया, शुष्कन, इत्यादि ।

(vi) विकासन की विधि (vii) अधिशोषक की गुणवत्ता तथा उसमें उपस्थित अशुद्धियाँ, इत्यादि

51. पेपर क्रोमेटोग्राफी के विकासन क्रिया कितने प्रकार की होती है ?

उत्तर : पेपर क्रोमेटोग्राफी के विकासन की क्रिया तीन प्रकार की होती है ।-

(i) आरोही विकासन (ii) अवरोही विकासन तथा (iii) त्रैज्य अथवा वृत्ताकार विकासन।

52. विभाजन क्रोमेटोग्राफी क्या है ?

उत्तर : जिस तकनीक में मिश्रण के विभिन्न अवयवों का दो प्रावस्थाओं (एवं गतिशील प्रावस्था) में विभाजन गुणनांक भिन्न होने के कारण विभाजन हो जाता हो, विभाजन क्रोमेटोग्राफी कहलाती है ।

53. क्रोमेटोग्राम किसे कहते हैं ?

उत्तर : पतली परत क्रोमेटोग्राफी पेपर क्रोमेटोग्राफी व स्तम्भ क्रोमेटोग्राफी में विकसित किये गये रिकॉर्ड को क्रोमेटोग्राम कहते हैं । इससे विभिन्न घटकों की स्थिति ज्ञात की जाती है ।

54. स्थापक अभिकर्मक (locating reagents) से क्या तात्पर्य है ?

उत्तर : रंगहीन अवयवों का पता लगाने के लिए उन्हें किसी रासायनिक अभिकर्मक द्वारा रंगीन किया जाता है । ये रासायनिक अभिकर्मक स्थापक अभिकर्मक कहलाते हैं ।

55. पेपर क्रोमेटोग्राफी की मूलभूत आवश्यकताएं क्या हैं ?

उत्तर : पेपर क्रोमेटोग्राफी की तीन मूलभूत आवश्यकताएं होती हैं -

(अ) आधार (ब) उपयुक्त विलायक में पृथक् किए जाने वाले पदार्थों का मिश्रण, तथा (स) निक्षालक विलायक

56. व्युत्पन्न किसे कहते हैं ?

उत्तर : वह ठोस पदार्थ जिनकी संरचना सामान्यतः मूल पदार्थ जैसी होती है लेकिन गलनांक अथवा क्वथनांक एवं अन्य भौतिक गुण मूल पदार्थ से भिन्न होते हैं, व्युत्पन्न कहलाते हैं ।

57. पुनः क्रिस्टलन क्या है ?

उत्तर : वह प्रक्रिया, जिसके द्वारा अशुद्ध व्युत्पन्न को शुद्ध किया जाता है, पुनः क्रिस्टलन कहलाती है ।

58. फेरिक क्लोराइड का उदासीन विलयन किस प्रकार बनाया जाता है ?

उत्तर : फेरिक क्लोराइड विलयन अम्लीय प्रकृति का होता है । इसमें बूंद बूंद करके अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन तब तक मिलाते हैं जब तक कि हल्का गंदलापन (turbidity) ना आ जाये । इस प्रकार प्राप्त विलयन उदासीन फेरिक क्लोराइड होता है ।

59. लेंसे विलयन क्यों बनाया जाता है ?

उत्तर : कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित तत्व परस्पर सहसंयोजक बन्धों द्वारा जुड़े रहते हैं । सरल परीक्षणों द्वारा इनकी पहचान करना कठिन होता है । अतः इन तत्वों को आयनिक यौगिकों में परिवर्तित करना आवश्यक है । इस कारण से लेंसे विलयन तैयार किया जाता है । लेंसे विलयन बनाने हेतु कार्बनिक यौगिक की उच्च ताप पर सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया कराई जाती है, जिससे यौगिक में उपस्थित तत्व (N, S एवं हैलोजेन) आयनिक यौगिकों (क्रमशः सायनाइड, सल्फाइड एवं हैलाइड) में परिवर्तित हो जाते हैं ।

60. मॉलिश अभिकर्मक क्या है ?

उत्तर : नैफ्थॉल का 10% एल्कोहॉली विलयन मॉलिश अभिकर्मक कहलाता है ।

61. टॉलेन अभिकर्मक क्या है ?

उत्तर : अमोनियाकृत सिल्वर नाइट्रेट विलयन टॉलेन अभिकर्मक होता है ।

62. सोडियम धातु को किस द्रव में रखा जाता है ?

उत्तर : कैरोसीन तेल में ।

63. किसी ठोस यौगिक में अशुद्धि मिलाने पर उसका गलनांक किस प्रकार परिवर्तित होता है ?

उत्तर : अशुद्धि मिलाने पर यौगिक के गलनांक में कमी आती है ।

64. नाइट्रोजन के परीक्षण में हरा नीला रंग आने के लिए कौन सा यौगिक उत्तरदायी है ?

उत्तर : फेरिक फैंरोसायनाइड, $Fe_4 [Fe(CN_6)]_3$ ।

(ग) इकाई 10 से 12 सम्बन्धी प्रश्न :

65. अभिक्रिया ऊष्मा किसे कहते हैं ?

उत्तर : निश्चित ताप एवं दाब पर अभिक्रिया में उत्पादों की कुल ऊष्मा अभिकारकों की कुल ऊष्मा में अन्तर को उस अभिक्रिया की अभिक्रिया ऊष्मा कहते हैं ।

66. अभिक्रिया ऊष्मा को प्रभावित करने वाले प्रमुख कारक क्या हैं ?

उत्तर : अभिक्रिया का ताप, दाब एवं अभिक्रिया में उपस्थित क्रिया कारक एवं उत्पादों की भौतिक अवस्था अभिक्रिया ऊष्मा को प्रभावित करती हैं ।

67. उदासीनीकरण ऊष्मा किसे कहते हैं ?

उत्तर : एक ग्राम तुल्यांकी अम्ल को एक ग्राम तुल्यांकी क्षार से पूर्णतया उदासीन करने पर इनके H^+ एवं OH^- आयनों के मध्य आकर्षण से प्राप्त कुल ऊष्मा को उस अम्ल-क्षार की उदासीनीकरण ऊष्मा कहते हैं ।

68. थर्मस फ्लास्क का जल तुल्यांक क्या होता है ?

उत्तर : थर्मस फ्लास्क के ताप को 1°C बढ़ाने के लिए आवश्यक ऊष्मा इसका जल तुल्यांक कहलाता है। इसका मान mst सूत्र से ज्ञात करते हैं जहाँ $t = 1^{\circ}\text{C}$ होने के कारण जल तुल्यांक का मान द्रव्यमान एवं विशिष्ट ऊष्मा के गुणनफल के समान होता है। अर्थात् $w = ms$ होता है

69. अम्ल अथवा क्षार की प्रबलता में परिवर्तन से इनकी उदासीनीकरण ऊष्मा पर क्या प्रभाव पड़ता है?

उत्तर : एक अथवा दोनों के दुर्बलतम होने पर उदासीनीकरण ऊष्मा घट जाती है। जिनके मान - 13.7 किलो कैलोरी प्रति मोल से कम होते हैं।

70. विलयन ऊष्मा (Heat of solution) किसे कहते हैं ?

उत्तर : किसी पदार्थ की विलयन ऊष्मा का वह परिवर्तन है जो उसके एक मील पदार्थ को इतने ज्यादा जल में घोलने पर होता है कि और अधिक तनुकरण करने पर कोई ऊष्मा परिवर्तन नहीं होता है।

71. दहन ऊष्मा एवं मानक दहन ऊष्मा में क्या अन्तर है ?

उत्तर : जब ऊष्मा परिवर्तन को 25°C पर अथवा 298 K पर एवं एक वायुमण्डल दाब पर अध्ययन करते हैं तो इसे मानक दहन ऊष्मा कहते हैं। दहन ऊष्मा को ΔH से एवं मानक दहन ऊष्मा को ΔH° से व्यक्त करते हैं।

72. जब ΔH ऋणात्मक होता है तो अभिक्रिया की प्रकृति क्या होती है ?

उत्तर : ऊष्माक्षेपी।

73. क्या संक्रमण ताप केवल जलयोजित लवणों में ही संभव है ?

उत्तर : जलयोजित लवणों के अतिरिक्त अनेक और पदार्थ भी हैं जिनके संक्रमण ताप पाए जाते हैं जैसे गंधक, फॉस्फोरस, मर्क्यूरिक आयोडाइड आदि।

74. प्रावस्था नियम किसे कहते हैं ?

उत्तर : किस विषमांगी साम्य में प्रावस्था, घटक एवं स्वतंत्रता की कोटि के मध्य सम्बन्ध व्यक्त करने वाला समीकरण प्रावस्था नियम समीकरण कहलाता है।

$$\text{एक घटकीय तंत्र के लिए, } P + F = C + 2$$

$$\text{संघनित द्विघटकीय तंत्र के लिए, } P + F = C + 1$$

75. घटक किसे कहते हैं ?

उत्तर : विषमांगी साम्य के घटक (components) प्रावस्थाओं की उस न्यूनतम संख्या को कहते हैं जिनकी सहायता से उस तंत्र की हर प्रावस्था को व्यक्त करना सम्भव है। जैसे जल तंत्र में बर्फ, पानी एवं जल वाष्प तीनों को एक सूत्र (H_2O) से व्यक्त कर सकते हैं, जो जल के एक घटकीय होने को व्यक्त करता है।

76. शून्य स्वतंत्रता की कोटि से क्या तात्पर्य है ?

उत्तर : किसी विषमांगी साम्य में उस स्थिति को शून्य स्वतंत्रता की कोटि युक्त कहते हैं जिस पर तन्त्र के चरों की संख्या शून्य होती है अर्थात् ताप, दाब या सान्द्रता में से किसी भी चर को उस स्थिति में बदला जाना सम्भव नहीं है । इस स्थिति में तंत्र अचरीय कहलाता है ।

77. क्रांतिक विलयन ताप किसे कहते हैं ?

उत्तर : द्विघटकीय द्रव-द्रव तन्त्र में उस न्यूनतम ताप को क्रांतिक विलयन ताप t_c कहते हैं जिस पर वे दोनों अमिश्रणीय द्रव हर सान्द्रता में आपस में पूर्णतया मिश्रित पाये जाते हैं । इस ताप को संविलयन ताप भी कहते हैं । इस ताप की सान्द्रता को क्रांतिक विलयन ताप सान्द्रता कहते हैं । जैसे फीनोल-जल तन्त्र के लिये यह ताप 65.80°C होता है ।

78. टाई रेखा किसे कहते हैं ?

उत्तर : द्विघटकीय संघनित तन्त्रों में उस रेखा को टाई रेखा कहते हैं जो सान्द्रता अक्ष के समान्तर होती है एवं उस बिन्दु से गुजरती है जिस पर दो प्रावस्थाओं की आपेक्षिक सान्द्रताओं का अनुपात ज्ञात करना है । यहाँ दूरियों के अनुपात से सान्द्रता का अनुपात ज्ञात किया जाता है ।

79. संघनित तंत्र किसे कहते हैं ?

उत्तर : उन द्विघटकीय तंत्रों को संघनित तंत्र कहते हैं जो खुले पात्र में एक वायुमण्डल दाब पर अध्ययन किये जाते हैं । अतः गैस रहित सभी द्विघटकीय तंत्र संघनित तंत्र कहलाते हैं । जैसे ठोस-ठोस तंत्र, ठोस-द्रव तंत्र एवं द्रव-द्रव तंत्र संघनित तंत्र कहलाते हैं ।

80. जालक ऊर्जा किसे कहते हैं ?

उत्तर : एक मोल आयनिक क्रिस्टल को इसके घनायनों एवं ऋणायनों से प्राप्त करने में उदासीनकरण क्रिया के द्वारा प्राप्त कुल ऊष्मा को उस आयनिक क्रिस्टल की जालक ऊष्मा कहते हैं । इसे कैलोरी प्रति मोल में व्यक्त करते हैं ।

81. किसी पदार्थ की विलयन की ऊष्मा, ΔH घनात्मक होती है तथा उसका क्या तात्पर्य है?

उत्तर : NH_4Cl , KCl , KNO_3 एवं NH_4NO_3 आदि ऐसे लवण हैं जो जल में घुलने पर ऊष्मा का अवशोषण करते हैं । ऐसे पदार्थों के घुलने की क्रिया इनके आयनित होने एवं इनके क्रिस्टल जालकों के टूटने के साथ होती है अर्थात् विलयन का प्रक्रम ऊष्मा के शोषण के साथ होता है ।

82. बोर्न-हेबर चक्र किसे कहते हैं ?

उत्तर : यह एक ऊष्मा गतिज चक्र है जो अभिक्रिया के दौरान हुये ऊष्मा परिवर्तनों की व्याख्या करता है । इसके अनुसार, एक चक्रीय रासायनिक अभिक्रिया के ऊष्मा परिवर्तनों का बीज गणितीय जोड़ शून्य होता है तथा यह ऊर्जा परिवर्तन क्रिया के पथ पर निर्भर नहीं करता है ।

परिशिष्ट - 2

(क) कुछ जलयोजित लवणों के एक वायुमण्डल दाब पर संक्रमण ताप

क्र.सं.	लवण का साम्य	संक्रमण ताप°C में
1.	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	58.10
2.	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	61.33
3.	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32.38
4.	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	32.00
5.	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$	50.67
6.	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	19.53
7.	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	45.30
8.	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	29.8
9.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	102.0
10.	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	25.9

(ख) कुछ द्विअंगी निकायों के क्रांतिक विलयन ताप संविलयन ताप

क्र.सं.	निकाय	क्रांतिक ताप °C में	क्रांतिक ताप पर प्रतिशतसंघटन (भार से)
1.	जल फीनॉल	65.9	66
2.	एनीलीन-हेक्सेन	59.6	-
3.	एनीलीन-जल	16.7	85
4.	आइसोपेन्टेन-फीनॉल	63.5	51
5.	मेथिल ऐल्कोहॉल-साइक्लोहेक्सेन	49.1	29
6.	कार्बन डाइसल्फाइड- मेथिल ऐल्कोहॉल	40.5	80

(ग) 25°C पर उदासीनीकरण ऊष्माओं के मान

क्र.सं.	उदासीनीकरण अभिक्रिया	उदासीनीकरण ऊष्मा ΔH किलो कैलोरी प्रतिग्राम तुल्यांकी
1.	$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-13.84

2.	$\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	-13.76
3.	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$	-13.42
4.	$\text{HCl} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	-12.76
5.	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-12.04