इकाई 3

संकुलमितीय अनुमापन

इकाई की रूपरेखा

3.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

3.2 संकुलमितीय अनुमापन

3.3 प्रयोग 3(क): संकुलमिति द्वारा मिश्रण में मैग्नीशियम (या जिंक) आयनों का आकलन

सिद्धांत

आवश्यकताएँ

कार्य–विधि

प्रेक्षण

परिकलन

परिणाम

3.4 प्रयोग 3(ख): संकुलमितीय अनुमापन द्वारा दिए गए जल के प्रतिदर्श में संपूर्ण कठोरता आकलन करना

सिद्धांत

आवश्यकताएँ

कार्य–विधि

प्रेक्षण

परिकलन

परिणाम

3.6 बोध प्रश्नों का उत्तर

3.1 प्रस्तावना

पिछले प्रयोग में आपने अकार्बनिक गुणात्मक विश्लेषण और निकेल व ऐलुमिनियम का गुरूत्वमितीय आकलन किया था। इन प्रयोगों में आप संकुलमिति द्वारा मैग्नीशियम (या जिंक) तथा जल के नमूना का विश्लेषण करके संपूर्ण कठोरता का मापन करेंगे। पिछले रसायन प्रयोगशाला में आपने पदार्थ में विद्यमान एक धनायन का अनुमापन किया। इन प्रयोगों में आप संकुलमितीय अनुमापन करेंगे।

उद्देश्य

दिए गए प्रयोग को करने के बाद, आप :

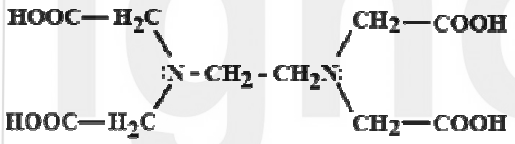
- संकुलमिति द्वारा मैग्नीशियम (या जिंक) आयनों का परिमाण आंकलन करंगे;
- एथिलीनडाइऐमीनटेट्राऐसीटिक अम्ल (EDTA) के साथ धातु आयनों के संकुल बनाने की व्याख्या कर सकेंगे;

- ❖ संकुलमिति अनुमापनों में उभयप्रतिरोधी (बफर) तथा सूचक के योगदान की चर्चा कर सकें;
- ❖ संकुलमितीय अनुमापन का उपयोग करके जल में अस्थायी तथा स्थायी कठोरता का आकलन कर सकेंगे; और
- ❖ जल की क्षारता को परिभाषित कर सकेंगे।

3.2 संकुलमितीय अनुमापन

कुछ कार्बनिक अभिकर्मकों के साथ उनके लवणों के अनुमापन द्वारा विभिन्न धनायनों के अनुमापनीय निर्धारण के लिए कई विधियाँ उपलब्ध हैं जिन्हें पूरक एजेंट या पूरक कहा जाता है– अमीनोकार्बोसिलिक एसिड तृतीयक अमाइन होते हैं जिनमें कार्बोसिलिक एसिड समूह होते हैं जो कई धातु आयनों के साथ उल्लेखनीय रूप से स्थिर केलेट बनाते हैं।

इस अभिकर्मक कुल का सर्वाधिक महत्वपूर्ण सदस्य एथिलीन डाइऐमीन टेट्राऐसीटिक अम्ल है जिसकी संक्षिप्त नाम इ.डी.टी.ए. है। इ.डी.टी.ए. की संरचना चित्र 3.1 में दिखाई गई है।



चित्र 3.1: इ.डी.टी.ए. की संरचना

केंद्रीय धातु आयनों से जुड़ने वाले स्थानों की संख्या पर निर्भर करते हुए सलंग्नों को वर्गीकृत किया जा सकता है। एकदंतुर संलग्नी–जिसमें बंधन का एक स्थान होता है, उदाहरणार्थ–सायनाइड, आन, हैलाइड आयन, जल के अणु तथा अमोनिया। द्विदुंतर (bidentate) संलग्नी–जिसमें बंधन के दो स्थान होते हैं उदाहरणार्थ ऑक्सैलिक अम्ल। बहुदंतुर (polydentate) संलग्नी–जिसमें दो से अधिक बंधन के स्थान होते हैं, उदाहरणार्थ EDTA ।

इ.डी.टी.ए. अनेक धनायनों जैसे क्षारीय मृदा धातु आयनो और Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Zr^{4+} और Hf^{4+} आदि अनेक अलौह धातु आयनों के साथ संकुल बनाता है। अपनी प्रबल संकुलन क्रिया तथा व्यावसायिक उपलब्धता के कारण EDTA का विश्लेषण में अत्यधिक अनुप्रयोग होता है। आइए EDTA की संकलन क्रिया तथा धातु आयन सूचको के कार्य की विस्तार से चर्चा करें।

संकुलन अभिक्रिया

किसी धातु आयन के साथ संकुलन अभिक्रिया में एक या एक से अधिक उपसहसंयोजित (coordinated) विलायक अणुओं का दूसरे नाभिक स्नेही (nucleophilic) ग्रुपों द्वारा प्रतिस्थापिन होता है। केंद्रीय आयन से जुड़ें ग्रुपों की लिंगड (ligands) कहते हैं। जलीय विलयन में इस अभिक्रिया को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाया जा सकता है:

$$M(H_2O)_n + nL \rightarrow mL_n + nH_2O$$

जिसमें L= लिंगड, उदाहरणार्थ, NH_3, CN^-, EDTA

n = धातु आयन की उपसहसंयोजन संख्या तथा यह एकदंतुर (monodenate) लिंगड की अधिकतम संख्या को दर्शाती है जो धातु से बंधन बना सकते हैं।

इ.डी.टी.ए. पानी में अत्यंत विलेय है किन्तु उसका डाइसोडियम लवण पानी में सुविलेय है। EDTA अनुमापनों में सामान्यतः EDTA का डाइसोडियम लवण, Na_2H_2Y उपयोग में लाया जाता है।

डाइसोडियम लवण का डाइहाइड्रेट 'वर्सेन' अथवा 'ट्राइलॉन–B' ब्रैन्ड नाम से बाजार में अत्यंत शुद्ध अवस्था में पाया जाता है। इसका उपयोग प्राथमिक मानक के रूप में किया जा सकता है। इ.डी.टी.ए. धातु आयनों के साथ 1:1 संकुल बनाता है। अभिक्रियाओं में इ.डी.टी.ए. और उसके डाइसोडियम लवणों को क्रमशः H_4Y और Na_2H_2Y के रूप में निरूपित किया जा सकता है। किसी द्विसंयोजी धनायन के साथ डाइसोडियम लवण की अभिक्रिया को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$Na_2H_2Y \rightarrow 2Na^+ + H_2Y^{2-}$$

$$H_2Y^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

उपयुर्क्त समीकरण से स्पष्ट है कि इ.डी.टी.ए. के ऋणात्मक स्थल प्राप्त करने के लिए विलयन में धातु आयनों और हाइड्रोजन आयनों के बीच प्रतिस्पर्धा होती है। साम्यावस्था का निर्धारण, धातु–आयन और संलग्नी के बीच आबन्ध की प्रबलता तथा धातु आयनों बनाम हाइड्रोजन आयनों की आपेक्षिक द्वारा किया जाता है। दूसरे शब्दों मे हम कह सकते हैं कि धातु– इ.डी.टी.ए. संकुल का स्थायित्व, हाइड्रोजन आयन सान्द्रता अथवा विलयन के pH द्वारा नियंत्रित होता है। कुछ विशिष्ट धातु आयनों के इ.डी.टी.ए. संकुलों के स्थायित्व के लिए न्यूनतम pH मान सारणी 3.1 में दिए गए हैं।

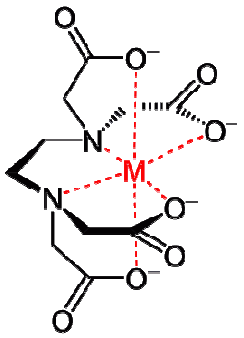
सारणी 3.1: कुछ धातु– इ.डी.टी.ए. सकुलों के pH के सापेक्ष स्थायित्व

न्यूनतम pH जिस पर संकुल स्थायी होता है	धातु आयन
1 - 3	Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, Bi^{3+},
4 - 6	Pb^{2+},Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Sb^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}
8 – 10	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}

सारणी 3.1 से आप देखेंगे कि क्षारीय मृदा धातु आयनों के साथ इ.डी.टी.ए. संकुल साधारण तौर पर क्षारीय विलयन में स्थायी होते हैं जबकि त्रि– और चतुः संयोजी धातु आयनों के साथ इ.डी.टी.ए. संकुल, सान्द्र अम्लीय विलयनों में स्थायी होते हैं।

इ.डी.टी.ए. एक बहुदन्तुद लिंगड है क्योंकि वह इलेक्ट्रॉनों के छः युग्म दे सकता है– दो युग्म दो नाइट्रोजन परमाणुओं से और चार युग्म, COO^- समूहों के चार अंतिम ऑक्सीजन परमाणुओं से। ऐसे बहुदन्तुर लिंगड विशेषतः वलयन के समान संरचनाओं वाले संकुल बनाते हैं। जैसा कि आप जानते हैं कि संकुलों को कीलेट कहते हैं और इन वलयन बनाने वाले लिंगडों को कीलेटन अभिकर्मक कहते हैं।

इ.डी.टी.ए. के साथ किसी द्विसंयोजी धातु आयन के कीलेट की संरचना चित्र 3.2 में दी गई है।



चित्र 3.2 : M^{2+} और इ.डी.टी.ए. के कीलेट की संरचना

जल की कठोरता इसमें उपस्थित कैल्शियम और मैग्नीशियम लवणों के कारण होती है। कठोरता दो प्रकार की होती है:

कठोर जल के कारण बॉयलर के जल की पाइपों तथा अन्य जल प्रानुकूलन (conditioning) उपस्करों में निक्षेप (deposit) अथवा शल्क (scales) बन जाते हैं।

i) **अस्थायी कठोरता:** यह कैल्शियत तथा मैग्नीशियम के बाइकार्बोनेटों के कारण होती है। अस्थायी कठोरता को जल के उबालने से दूर किय जाता है, जिसमें विलेय बाइकार्बोनेट होकर अविलेय कार्बोनेट देते हैं, लेकिन $MgCO_3$ आंशिय रूप में विलेय होता है।

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O + CO_2$$

(आंशिक रूप में विलेय)

ii) **स्थायी कठोरता:** स्थायी कठोरता को स्थायी इसलिए कहा जाता है क्योंकि यह उबालने से दूर नहीं की जा सकती है। यह कैल्शियम और मैग्नीशियम के क्लोराइडों और सल्फेटों के कारण होती है। अस्थायी तथा स्थायी कठोरता मिलकर संपूर्ण कठोरता कहलाती है।

संपूर्ण कठोरता = अस्थायी कठोरता + स्थायी कठोरता

अस्थायी तथा स्थायी कठोरता को अलग–अलग ज्ञात करना आवश्यक है ताकि जल मृदुलन (softening) के लिए उपयुक्त विधि का पता लग सके।

जल की कठोरता को प्रति डेमी^{3} जल में $CaCO_3$ के मिग्रा अथवा पीपीएम के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है।

ऐरिओक्रोम ब्लैक T के अम्ल–क्षारक गुण होते हैं, जिनको संक्षेप में निम्न प्रकार से दिखाया गया है:

$H_2In^- \rightleftharpoons HIn^{2-} \rightleftharpoons In^{3-}$

(लाल) (नीला) (संतरी)

चूँकि इसके लाल वर्ण के साथ उपयोगी धातु संकुल होते हैं। ऐरिओक्रोम ब्लैक टी केवल परास (pH 8.1-12.4) ही उपयोगी होता है।

धातु आयन सूचक

हम किसी धातु आयन के विलयन का EDTA के मानक विलयन के साथ सीधा अनुमापन कर सकत हैं। अंत्य बिंदु पर धातु आयन की सांद्रता अकस्मात कम हो जाती है। सामान्यतः इसका पता धातु आयन सूचक के वर्ण परिवर्तन द्वारा लगाया जाता है, जो धातु आयन की सांद्रता में परिवर्तन पर अनुक्रिया करता है।

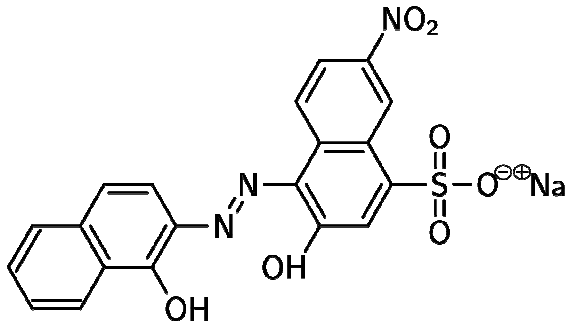
अंत्य बिंदु का निर्धारण चालकतामितीय, वर्णमितीय अथवा कभी–कभी विभवमितीय विधियों द्वारा भी किया जा सकता है। इस प्रयोग में हम धातु आयन सूचकों का उपयोग करेंग तथा हम उनकी संक्षेप में चर्चा करेंगे। धातु आयन सूचक, धातु आयन के साथ एक संकुल बनाता है:

$$M^{2+} + HIn^{2-} \rightarrow MIn^- + H^+$$

यहां HIn^{2-} सूचक को किसी खास pH पर दर्शाता है। फिर भी, धातु आयन–सूचक संकुल सामान्यतः धातु – EDTA संकुल की तुलना में कम स्थायी होते हैं। सूचक अंत्य बिंदु पर धातु आयनों को मुक्त करता है तथा वर्ण में परिवर्तन दर्शाता है।

जल की कठोरता के निर्धारण में हम ऐरिओक्रोम ब्लैक टी अथवा सोलोक्रम ब्लैक को सूचक के रूप में इस्तेमाल करते हैं। ऐरिओक्रोम ब्लैक टी, सोडियम 1–(1–हाइड्रॉक्सी,

2–नैफ्थिलऐज़ो)–6–नाइट्रो–2–नैफ्थॉल–4–सल्फोनेट होता है। इसकी संरचना चित्र 3. 3 में दी गई है।



चित्र 3.3: ऐरिओक्रोम ब्लैक टी की संरचना

धातु आयनों की उपस्थिति में ऐरिओक्रोम ब्लैक टी एक मदिरा रक्त संकुल बनाता है। अंत्य बिंदु पर जब धातु आयन पूरी तरह से EDTA के साथ संकुलित हो जाता है तब विलयन का वर्ण नीला हो जाता है, जो मुक्त सूचक का वर्ण होता है:

$Min^{-} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + HIn^{2-} + H^{+}$
(मदिरा रक्त) (वर्णहीन) (नीला)

जहाँ H_2Y^{2-}, EDTA का डाइसोडियम लवण तथा HIn^{2-}, 10 pH के उभयप्रतिरोधी विलयन में ऐरिओक्रोम ब्लैक टी को दर्शाता है।

जैसा कि आप जानते हैं कि जल जीवन के लिए सबसे महत्वपूर्ण पदार्थों में से एक है। जीवन के प्रत्येक रूप के लिए यह अनिवार्य है। कृषि के लिए आवश्यक होने के अलावा जल के कई औद्योगिक उपयोग हैं।

घरेलु तथ औद्योगिक उपयोग के लिए जल की गुणता के निर्धारण के लिए जल की कठोरता का निर्धारण आवश्यक है।

जल में मौजूद घुली हुई अशुद्धियों की प्रकृति और उनकी सान्द्रता का पता लगाना महत्वपूर्ण है ताकि यह पता लगाया जा सके कि दिया गया जल का नमूना नगरपालिका या औद्योगिक उपयोग के लिए उपयुक्त है या नहीं। उदाहरण के लिए, मैग्नीशियम का उच्च अंश वाला जल पीने के लिए उपयुक्त नहीं है।

इसके बाद हम समझेंगे कि कैसे भाग 3.3 और 3.4 में दिए गए शीर्षक में जो प्रयोग है उसे कैसे किया जाता है।

3.3 प्रयोग 3(क): संकुलमिति द्वारा मिश्रण में मैग्नीशियम (या जिंक) आयनों का आकलन

इस प्रयोग में आप मैग्नीशियम (या जिंक) आयनों का मापन संकुलमिति द्वारा आकलन करेंगे।

3.3.1 सिद्धांत

मैग्नीशियम या जिंक आयनों का विलयन में उनके संकुलमितीय निर्धारण करने के लिए इ.डी.टी.ए. का उपयोग अनुमापन के रूप में तथा ऐरिओक्रोम ब्लैक (सोलोक्राम ब्लैक T) का उपयोग सूचक के रूप में किया जाता है। जब नीले रंग का सूचक–विलयन मैग्नीशियम या जिंक आयनों के विलयन में मिलाया जाता है तो विभिन्न स्थायित्व वाले मदिरा लाल रंग के धातु आयन–सूचक संकुल प्राप्त होते हैं। क्योंकि pH 7 और 11 के बीच मैग्नीशियम–सूचक संकुल का रंग मदिरा लाल होता है और मुक्त सूचक का रंग नीला होता है। अतः बिन्दु पर विलयन का रंग मदिरा लाल से बदलकर नीला हो जाता है।

इस प्रयोग में pH 10 पर एरियोक्रोम–ब्लैक सूचक का उपयोग करते हुए मैग्नीशियम (या जिंक) आयनां वाले परीक्षण विलयन को एक भाग का इ.डी.टी.ए. के साथ अनुमापन किया जाता है और उपभुक्त आयतन को नोट कर लिया जाता है। इससे मैग्नीशियम (या जिंक) दोनों आयनों के अनुमापन के लिए इ.डी.टी.ए. का आयतन प्राप्त हो जाता है। उसके बाद परीक्षण विलयन का अन्य समान आयतन लिया जाता है किन्तु इस बार माध्यम को प्रबल क्षारीय रखा जाता हैं।

इ.डी.टी.ए. एक प्राथमिक मानक है अतः उसकी मोलरता ज्ञात रहती है। मोलरता समीकरण $M_1V_1=M_2V_2$ का उपयोग करके मैग्नीशियम या जिंक आयनों की मोलरता परिकलित की जा सकती है।

3.3.2 आवश्यकताएँ

इस प्रयोग के लिए निम्नलिखित उपकरणों, रासायनिक द्रव्यों और विलयनों के आवश्यकता होती हैं।

उपकरण		रासायनिक द्रव्य
बीकर (250 cm^3)	1	अमोनिया द्रव्य
ब्यूरेट (50 cm^3)	1	अमोनियम क्लोराइड (AR: 6 *M*)
ब्यूरेट स्टैंड	1	
शंक्वाकार फ्लास्क (250 cm^3)	1	इ.डी.टी.ए. का डाइ–सोडियम लवण
फनेल	1	मैग्नीशियम सल्फेट (या जिंक सल्फेट)
पिपेट (20/25 cm^3)	1	
अंशाकित पिपेट (10 cm^3)	1	सोडियम हाइड्रॉक्साइड
आयतनमापी फ्लास्क (250 cm^3)	1	एरियोक्रोम ब्लैक सूचक
धावन बोतल	1	इथेनॉल
तोल बोतल	1	

उपलब्ध विलयन

विलयन को 50 – 60°C तक गरम करना चाहिए किन्तु किसी भी स्थिति में उसे उबालना चाहिए।

1. **परीक्षण विलयनः** इस बनाने के लिए 2 – 3 g कैल्सिय क्लोराइड और 1 – 2 g $MgSO_4$ ठीक–ठीक तोलकर तनु HCl की न्यूनतम मात्रा में घोला जाता है और आसुत जल मिलकार आयतन 250 cm^3 बना लिया जाता है।

2. **NH_3 – NH_4Cl परीक्षण विलयन, pH 10:** इसे बनाने के लिए आसुत जल में 64 g NH_4Cl घोला जाता है और इसमें 570 cm^3 अमोनिया विलयन (आ. घ. 088) मिलाया जाता है। आसुत जल मिलाकर कुल विलयन 1 dm^3 बना लिया जाता है।

3. **एरियोक्रोम ब्लैक सूचक (0.5% द्रव्यमान/आयतन):** 0.50 g सूचक को तोलकर 100 cm^3 एथेनॉल में घोला जाता है।

4. **0.1 *M* NaOH विलयनः** 1 dm^3 आसुत जल में 4 g घोलें।

3.3.3 कार्य–विधि

1. **मानक 0.1 *M* इ.डी.टी.ए. विलयन बनानाः** जैसा कि पहले बताया जा चुका है इ. डी.टी.ए. अपने डाइ सोडियम लवण ($Na_2H_2Y.2H_2O$) के डाइहाइड्रेट क रूप में पाया जाता है। अपने परामर्शदाता इ.डी.टी.ए. का शुष्कित डाइसोडियम लवण प्राप्त करें। एक कांच की तोल–बोतल का लगभग द्रव्यमान ज्ञात कर उसमें 9.5 g लवण डालकर ठीक–ठीक तोल लें। एक कांच फनेल की मदद से लवण को एक स्वच्छ और शुष्क 250 cm^3 आयनमापी फ्लास्क में स्थानांतरित करें। लवण को स्थानांतरित करने के बाद बोतल का सही द्रव्यमान ज्ञात कर लें। दो द्रव्यमानों के अंतर से लिए गए लवण का वास्तविक द्रव्यमान ज्ञात हो जाता है। विलयन की वास्तविक सान्द्रता परिकलन करने के लिए उन मानों को अपनी प्रेक्षण–पुस्तिका में रिकार्ड कर लें। अब लवण को विआयनीकृत अथवा आसुत जल में घोल लें। आसुत जल डालकर निशानत तक भर लें और भली प्रकार हिलाकर समांगी विलयन प्राप्त कर लें।

2. **परीक्षण विलयन का अनुमापन**

   i) एक स्वच्छ ब्यूरेट स्टैंड पर लगाएं।

   ii) प्रक्षालित करने के बाद इ.डी.टी.ए. लवण का विलयन भर लें और ब्यूरेट को पुनः स्टैंड पर लगा दें। ब्यूरेट का पठनांक नोट कर लें और उसे प्रेक्षण सारणी I में आरंभिक पठनांक के नीचे रिकार्ड कर लें।

   iii) एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट से उस परीक्षण विलयन के 25 cm^3 डालें जिसमें मैग्नीशियम (या जिंक) दोनों हो। इसमें बफर विलयन (pH = 10) के 5 cm^3 मिलाकर आसुत जल डालें और और कुल आयतन 50 cm^3 बनालें। यह सुनिश्चित कर लें कि अमोनिया की गंध बनी रहे। यदि आवश्यक हो तो अमोनिया द्रव्य की 2–3 बूंदे मिला लें। 3–4 बूंदे एरियोक्रोम ब्लैक सूचक की मिलाकर 50 – 60°C तक गरम कर लें। अब इ.डी.टी.ए. विलयन के साथ अनुमापन करें ताकि विलयन का मदिरा–लाल रंग बदलकर नीला हो जाए। ब्यूरेट का अंतिम

इस अनुमापन में रंग–परिवर्तन कुछ देर से होता है, इसलिए अनुमापन धीरे–धीरे करना चाहिए। यदि आवश्यक हो तो अनुमापन के अंतिम चरण में सूचकी की 2–3 बूँदें और मिला दें। इससे रंग में आवश्यक विपर्यास उत्पन्न होगा।

पठनांक नोट कर लें और प्रेक्षण सारणी I में "अंतिम पठनांक" के नीचे रिकार्ड कर लें। सुसंगत मान प्राप्त करने के लिए अनुमापन को 3–4 बार दोहराएं। इससे कैल्शियम और मैग्नीशियम आयन दोनों के लिए आवश्यक इ.डी.टी.ए. का आयतन (V_2) प्राप्त होता है।

3.3.4 प्रेक्षण

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान = m_1 = ...g

तोल बोतल + इ.डी.टी.ए. लवण का द्रव्यमान = m_2 = ... g
(लवण के स्थानांतरण से पहले)

तोल बोतल का द्रव्यमान = m_3 = ...g
(लवण के स्थानांतरण के बाद)

प्रेक्षण सारणी I

एरियोक्रोम ब्लैक सूचक का उपयोग कर इ.डी.टी.ए. के साथ परीक्षण विलयन का अनुमापन

क्रमांक	परीक्षण विलयन का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट पठनांक	इ.डी.टी.ए. लवण का आयतन (V_1) in cm^3 में (अंतिम - आरंभिक)
1.	25		
2.	25		
3.	25		
4	25		

3.3.5 परिकलन

इ.डी.टी.ए. लवण विलयन की मोलरता

इ.डी.टी.ए. लवण विलयन की मोलरता $(m) = m_2 - m_3 =$ .....g

स्थानांतरित इ.डी.टी.ए. लवण का द्रव्यमान $(M_m) = 372.3\ g\,mol^{-1}$

इ.डी.टी.ए. के सोडियम लवण का मोलर द्रव्यमान $= 250 cm^3$

तैयार किए कए इ.डी.टी.ए. लवण विलयन का आयतन $= M_1 = \frac{m \times 1000}{M_m \times 250} \text{mol dm}^{-3}$

इ.डी.टी.ए. लवण विलयन की मोलरता $= \frac{m \times 4}{372.31} \text{mol dm}^{-3}$

विलयन में मैग्नीशियम (या जिंक) आयनों की सान्द्रता

मैग्नीशियम आयन विलयन का आयतन $= V_2 = 25 cm^3$

मैग्नीशियम विलयन की मोलरता $= M_2 = ?$

मैग्नीशियम आयनों के लिए आवश्यक इ.डी.टी.ए. लवण का विलयन का आयतन $= V_1 cm^3$

इ.डी.टी.ए. लवण विलयन की मोलरता $= M_1 = \frac{m \times 4}{372.31}$

मोलरता समीकरण से हम पाते हैं कि,

$$M_1V_1 = M_2V_2,$$

अथवा

$$M_2 = \frac{M_1V_1}{V_2}$$

$$= \frac{m \times 4 \times V_1}{372.31 \times 25} \text{ g dm}^{-3}$$

इसलिए मैग्नीशियम आयनों की सांद्रता = मोलरता × Mg^{2+} (या Zn^{2+}) जिंक का मोलर द्रव्यमान)

$$= \frac{m \times 4 \times V_1}{372.31 \times 25} \text{ mol dm}^{-3} \times \left(40.08 \text{ g mol}^{-1}\right)$$

$$= \frac{m \times 4 \times V_1 \times 40.08}{372.31 \times 25} \text{ g dm}^{-3}$$

कठोरता को $CaCO_3$ के पीपीएम के रूप में अभिव्यक्त किया जाता है, यद्यपि 9 में इस्तेमाल किए जल की कठोरता मैग्नीशियम अथवा अन्य धनात्मक आयनों के कारण हो सकती है।

कठोरता के लिए उत्तरदायी कुछ सामान्य लवणों के $CaCO_3$ के 100 हिस्से: $Ca(HCO_3)_2$ के 162

$CaCl_2$ के 111

$HgCl_2$ के 95

$CaSO_4$ के 136 तथा $MgSO_4$ के 120 हिस्से के तुल्य होते हैं।

3.3.6 परिणाम

आप परिणाम इस प्रकार लिख सकते हैं

विलयन मे मैग्नीशियम की मात्रा = …….. $g\ dm^{-3}$

या

विलयन मे जिंक की मात्रा = …… $g\ dm^{-3}$

3.4 प्रयोग 3(ख): संकुलमितीय अनुमापन द्वारा दिए गए जल के प्रतिदर्श में संपूर्ण कठोरता आकलन करना

जब हम कठोर जल में (सांश्लेषिक अपमार्जक (detergent) नहीं) डालते हैं तब एक अविलेय पदार्थ प्राप्त होता है जिसे सामान्यतः "साबुन मलफेन" (soap scum) कहते हैं। इसलिए कभी–कभी जल की कठोरता को साबुन उपभोग की क्षमता के रूप में भी परिभाषित किया जाता है।

3.4.1 सिद्धांत

संकुलमितीय अनुमापन में हम EDTA का संकुलन कर्मक (complexing reagent) के रूप में उपयोग करते हैं, जो Ca^{2+} तथा Mg^{2+} जैसे धातु आयनों के साथ विलेय संकुल बनाता है। इस अनुमापन का अंत्य बिंदु ऐरिओक्रोम ब्लैक टी सूचक द्वारा ज्ञात किया जाता है। चूँकि संकुल का स्थायित्व तथा सूचका का वर्ण परिवर्तन, pH परिवर्तन के प्रति सुग्राही (sensitive) होते हैं इसलिए जिस विलयन का अनुमापन करना है उसे pH = 10 के अमोनियम हाइड्रॉक्साइड–अमोनियम क्लोराइड उभयपतिरोधी विलयन द्वारा अच्छी तरह से उभयप्रतिरोधित (buffered) कर लेना चाहिए। आइए EDTA की संकुल किया तथा धातु आयन सूचकों के कार्य की विस्तार से चर्चा करें।

यदि जल अत्यधिक कठोर है तब उभयप्रतिरोधी विलयन डालने के बाद कैल्शियम कार्बोनेट का एक सफेद क्रिस्टलीय अवक्षेप प्राप्त हो सकता है। यह अनुमापन के समय घुल जाना चाहिए। यह धीरे–धीरे भी घुल सकता है, लेकिन अंत्य बिंदु तक पहुँचने से पहले इसे घुल जाना चाहिए।

जब जल के नमूने की क्षारता बहुत अधिक होती है तब जल के नमूने से CO_2 निकालने के लिए इसे HCl की कुछ बूंदों के साथ उबालना चाहिए। इसे ठंडा करके मेथिल रेड की कुछ बूँदें डालकर रक्त वर्ण के समाप्त होने तक NaOH के विलयन के साथ उदासीनीकृत करना चाहिए।

चूँकि Ca/Mg-EDTA संकुल 8 -10 pH पर स्थायी होते हैं इसलिए EDTA अनुमापन द्वारा जल की कठोरता के निर्धारण में अनुमापन के समय उपुयक्त उभयप्रतिरोधी विलयन जैसे, NH_4Cl/OH उपयोग करके pH को 10 के मान पर रखना आवश्यक है। इस अनुमापन में कैल्शियम आयन, ऐरिओक्रोम ब्लैक टी के साथ पर्याप्त संकुल नहीं बनाता है। यदि जल के मैग्नीशियम आयन न हों अथवा अपर्याप्त हों तब फ्लास्क में Mg-EDTA संकुल डाला जाता है ताकि अंत्य बिंदु पर स्पष्ट वर्ण परिवर्तन प्राप्त हो सके। अनुमापन के समय होने वाले रासायनिक परिवर्तनों को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है:

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CaY^{2-} + 2H^+ \quad \ldots(3.1)$$

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + 2H^+ \quad \ldots(3.2)$$

$$Mg^{2+} + HIn^{2-} \longrightarrow MgIn^- + H^+$$

$$MgIn^- + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^+ \text{ (at the end point)}$$

(मदिरा रक्त) (वर्णहीन) (वर्णहीन) (नीला)

समीकरण 3.1 तथा 3.2 से यह स्पष्ट है कि EDTA के डाइसोडियम लवण का एक मोल Ca^{2+}/Mg^{2+} आयनों के एक मोल से अभिक्रिया करता है। इसलिए मोलरताओं के निम्न समीकरण द्वारा संबंधित किया जाता है:

$$\frac{M_1V_1}{M_2V_2} = \frac{1}{1} \quad \ldots(3.3)$$

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

जहां M_1 तथा M_2 क्रमशः EDTA लवण तथा धातु आयन की मोलरताएँ हैं, V_1 तथा V_2 क्रमशः EDTA लवण तथा धातु–आयन विलयनों के आयतन हैं।

अगले भाग में हम आपकों जल के संपूर्ण कठोरता के निर्धारण के लिए विस्तरित प्रायोगिक विधि तथा परिकलन की विधि बताएंगे। इससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्नों को हल कीजिए:

3.4.2 आवश्यकताएँ

उपकरण		रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (50 cm^3) -1	1	EDTA-का डाइसोडियम लवण
पिपेट (20 cm^3) -1	1	
शंक्वाकार फ्लास्क (250 cm^3) -2	1	
तोल बोतल -1	1	
आयतनमापी फ्लास्क (250 cm^3)-1	1	
कीप-1	1	
ब्यूरेट स्टैंड क्लैंप के साथ-1	1	

यदि जल अत्यधिक कठोर है तब उभयप्रतिरोधी विलयन डालने के बाद कैल्शियम कार्बोनेट का एक सफेद क्रिस्टलीय अवक्षेप प्राप्त हो सकता है अनुमापन के समय घुल जाना चाहिए। यह धीरे–धीरे भी घुल सकता है, लेकिन अंत्य बिंदु तक पहुंचने से पहले इसे घुल जाना चाहिए।

जब जल के नमूने की क्षारता बहुत अधिक होती है तब जल के नमूने से CO_2 निकालने के लिए इसे HCl की कुछ बूंदों के साथ उबालना चाहिए। इसे ठंडा करके मेथिल रेड की कुछ बूंदें डालकर रक्त वर्ण के समाप्त होने तक NaOH के विलयन के साथ उदासीनीकृत करना चाहिए।

दिए गए विलयन

जल का नमूना

NH_3 – NH_4Cl उभयप्रतिरोधी विलयन, pH 10

इस विलयन को तैयार करने के लिए 64 g को आसुत जल में घोलकर उसमे अमोनिया विलयन (आपेक्षिक घनत्व 0.88) का 570 cm^3 डालने के बाद और आसुत जल डालकर 1 dm^3 तक तनु कर लिया जाता है।

ऐरिओक्रोम ब्लैक टी (0.5 प्रतिशत द्रव्यमान/आयतन)

0.50 ग्राम सूचक को तोलकर 100 cm^3 एथानॉल में घोल लिया जाता है।

Mg-EDTA संकुल (0.005 *M*)

यह विलयन 0.01 *M* EDTA के डाइसोडियम लवण तथा 0.01 *M* $MgCl_2$ को रससमीकरणीय मात्राओं में मिलाकर बनाया जाता है। Mg-EDTA विलयन के एक हिस्से में pH 10 पर ऐरओक्रोम ब्लैक टी की कुछ बूँदें डालने से मदिरा रक्त वर्ण आना चाहिए जिसे 0.01 *M* EDTA विलयन की एक बूंकद डालने से शुद्ध नीला तथा 0.01 *M* $MgCl_2$ का एक बूंद डालने से मदिरा रक्त वर्ण में परिवर्तित हो जाना चाहिए।

3.4.3 कार्य–विधि

प्रायोगिक कार्य–विधि के निम्न चरण होते हैं:

1) मानक 0.01 *M* EDTA विलयन बनाने की विधि

जैसा कि पहले बताया गया है कि EDTA अपने डाइसोडियम हाइहाइड्रेट लवण ($Na_2H_2Y.2H_2O$) के रूप में उपलब्ध होता है। सबसे पहले आप अपने परामर्शदाता से पूर्व–निर्जलित EDTA का डाइसोडियम लवण लें। एक कांच की तोल बोतल का लगभग

द्रव्यमान ले लें और लवण का लगभग 0.95 g बोतल में डालकर उसे सही–सही तोल लें। लवण को कीप की सहायता से एक 250 cm^3 की साफ आयतनी फ्लास्क में डाल दें। लवण को फ्लास्क में डालने के बाद तोल बोतल का सही–सही द्रव्यमान ज्ञात कर लें। दो द्रव्यमानों के अंतर से EDTA लवण की वास्तविक मात्रा प्राप्त होगी। इन मानों को अपनी अभ्यास पुस्तिका में लिखें जिससे EDTA के लिए द्रव्यमान द्वारा इसकी सही–सही सांद्रता ज्ञात की जा सके। अब लवण को विआयनित या आसुत जल में घोल लें। और अधिक आसुत जल डालकर विलयन को चिन्ह तक पूरा कर लें तथा फ्लास्क को अच्छी तरह हिलाकर समांगी विलयन प्राप्त कर लें।

2) जल के नमूने का अनुमापन

i) ब्यूरैट को EDTA लवण के विलयन से खंगालकर उसमें वह विलयन भरें और ब्यूरेट को स्टैंड पर क्लैंप की सहायता से खड़ा करके लंबन पत्र (parallax card) लगा दें। ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी 1 में "प्रारंभिक पाठ्यांक" कॉलम के अंतर्गत लिख लें।

ii) 20 सेमी^{3} की पिपेट की सहायता से जल के नमूने का 60 cm^3 की शंक्वाकार फ्लास्क में लें। उसमें 2 cm^3 उभयप्रतिरोधी विलयन, (0.5 cm^3 ..... संकुल विलयन–अनिवार्य) तथा 5 बूंदें ऐरिओक्रोम ब्लैक टी सूचक की डाल दें। इस अवस्था में मिश्रण का वर्ण रक्त होना चाहिए।

iii) ब्यूरेट में 0.01 *M* EDTA के साथ अनुमापन शुरू कीजिए और साथ–साथ फ्लास्क को हिलाते रहें। अत्यंत बिंदु पर मदिरा रक्त वर्ण बैंगनी से होते हुए स्पष्ट नीले वर्ण में परिवर्तित हो जाएगा। विलयन को अच्छी प्रकार हिलाते रहना चाहिए तथा अंत्य बिंदु के करीब अनुमापक की थोड़ी–थोड़ी मात्रा डालनी चाहिए।

iv) ब्यूरेट पाठ्यांक को प्रेक्षण सारणी 1 में अंतिम पाठ्यांक कॉलम के अंतर्गत के लिख लीजिए। दो पाठ्यांकों का अंतर अनुमापन में प्रयुक्त EDTA लवण के विलयन का आयतन देता है। इस अनुमापन को कम से कम दो सुसंगत फ्लांकों के प्राप्त होने तक दोहराएं।

3.4.4 प्रेक्षण

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान = m_1 = ...g

तोल बोतल + EDTA का द्रव्यमान = m_2 = ... g

(लवण के स्थानांतरण से पहले)

तोल बोतल का द्रव्यमान = m_3 = ...g

(लवण के स्थानांतरण के बाद)

EDTA की तोली गई मात्रा $(m) = m_2 - m_3$ = ...g

EDTA के सोडियम लवण का

मोलर द्रव्यमान $(M_m) = 372.3\,\text{g mol}^{-1}$

लवण के विलयन का आयतन $= 250\,\text{cm}^3$

लवण के विलयन की मोलरता $= M_1 = \dfrac{m \times 1000}{M_m \times 250}\,\text{mol dm}^{-3}$

$$= \frac{\text{m} \times 4}{372.31}\,\text{mol dm}^{-3}$$

प्रेक्षण सारणी I

जल के नमूने तथा EDTA लवण के विलयन के बीच अनुमापन

क्रमांक	जल के नमूने का आयतन (सेमी³)	ब्यूरेट पठनांक		**EDTA** लवण के विलयन का आयतन (सेमी³) (अंतिम-आरंभिक)
		प्रारंभिक	अंतिम	
1.	60			
2.	60			
3.	60			

3.4.5 परिकलन

जल के नमूने की संपूर्ण कठोरता का आकलन

EDTA लवण के विलयन की मोलरता $= M_1 = m \times 4/372.3 =$……….mol dm^{-3}

EDTA लवण के विलयन का प्रयुक्त आयतन $= V_1 =$……….cm^3

(From Table I)

जल के नमूने के आयतन $= V_2 = 60\ \text{cm}^3$……….g

जल के नमूने में Ca^{2+}/Mg^{2+} की मोलरता $= M_2 = ?$

समीकरण 3.3 का उपयोग करके

$M_1V_1 = M_2V_2$

जल के नमूने में Ca^{2+}/Mg^{2+} की मोलरता

$$M_2 = \frac{M_1V_1 \times 1000}{V_2}\,\text{mol dm}^{-3}$$

=…..mol dm^{-3}

दिए गए जल के प्रतिदर्श में 1 dm^3 जल में $CaCO_3$ के mg के रूप में संपूर्ण कठोरता

= M_2× $CaCO_3$ का मोलर द्रव्यमान ×1000

$CaCO_3$ का मोलर द्रव्यमान =100.09

व्यावहारिक तौर पर $CaCO_3$ का मोलर द्रव्यमान 100.00 लेते हैं। इससे परिकलन सरल हो जाता है। अब दिए गए जल के प्रतिदर्श में संपूर्ण कठोरता

= M_2×100×1000 =…….ppm of $CaCO_3$.

3.4.6 परिणाम

दिए गए जल के प्रतिदर्श में संपूर्ण कठोरता = $CaCO_3$ के ..... ppm। यदि जल की कठोरता $CaCO_3$ के 300-500 mg dm^{-3} से अधिक हो तो यह जल संभवरण (supply) के लिए ठीक नहीं है तथा इससे साबुन की अधिक खपत होती है। यह गर्म करने के पात्रों और पाइपों के लिए भी उपयुक्त नहीं होता है। इन सब बातों को ध्यान में रखते हुए यह चर्चा कीजिए कि जो जल का नमूना आपको दिया गया है, वह उपयुक्त है अथवा नहीं।

ignou THE PEOPLE'S UNIVERSITY