बॉक्साइट के चूर्णित अयस्क को 473-523 K ताप तथा लगभग 35 वायुमण्डलीय दाब पर सान्द्र NaOH विलयन के साथ गर्म कराया जाता है, जिससे विलेयशील 'सोडियम–मेटा–ऐलुमिनेट' बनता है। आधात्री को अविलेय होने के कारण छानकर पृथक कर लेते है।

$$\underset{}{Al_2O_3.2H_2O} + \underset{\text{सांद्र}}{2NaOH} \longrightarrow \underset{\substack{\text{सोडियम एलुमिनेट}\\\text{(विलेय)}}}{2NaAlO_2} + 3H_2O$$

छनित्र विलयन को जल द्वारा तनु करके, इसमें अल्प मात्रा में ताजा बना $Al(OH)_3$ मिलाकर हिलाते है जिससे ऐलुमिनियम हाइड्रोक्साइड का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है। इसे छानकर सुखाकर गर्म करने पर शुद्ध ऐलुमिना प्राप्त होता है।

$$NaAlO_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{ताजा } Al(OH)_3} \underset{\text{श्वेत अवक्षेप}}{Al(OH)_3 \downarrow} + NaOH$$

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{निस्तापन}} \underset{\text{एलुमिना}}{Al_2O_3} + 3H_2O$$

वैकल्पिक विधि– इसमें सोडियम मेटा एलुमिनेट के छनित्र विलयन में CO_2 गैस प्रवाहित कराते है जिससे जलयोजित Al_2O_3 अवक्षेपित हो जाता है। अवक्षेपण शीघ्रता से कराने के लिए इसमें ताजा जलयोजित Al_2O_3 का बीजारोपण (Seeding) कराया जाता है।

$$2NaAlO_2 + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow \underset{\text{जलयोजित ऐलुमिना}}{Al_2O_3.H_2O} + 2NaHCO_3$$

जलयोजित ऐलुमिना को छानकर, सुखाकर गर्म कराने (निस्तापन) पर शुद्ध निर्जल (Al_2O_3) प्राप्त होता है।

$$Al_2O_3.H_2O\,(s) \xrightarrow{1470\text{ K}} Al_2O_3\,(s) + H_2O(g)$$

(2) हॉल की विधि– जब बॉक्साइट अयस्क में Fe_2O_3 की अशुद्धि मुख्य (अधिक मात्रा में) हो तो निक्षालन के लिए हॉल की विधि काम में ली जाती है।

इसमें बॉक्साइट को Na_2CO_3 के साथ संगलित कराया जाता है जिससे सोडियम मेटा ऐलुमिनेट प्राप्त होता है जिससे शुद्ध ऐलुमिना प्राप्त हो जाता है।

$$Al_2O_3.2H_2O + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{संगलित}} 2NaAlO_2 + 2H_2O + CO_2 \uparrow$$

$$2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 \xrightarrow{325\text{K}} 2Al(OH)_3 \downarrow + Na_2CO_3$$

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{निस्तापन}/\Delta} \underset{\substack{\text{शुद्ध निर्जल}\\\text{एलुमिना}}}{Al_2O_3} + 3H_2O$$

(3) सरपेक विधि– जब बॉक्साइट अयस्क में SiO_2 की अशुद्धि मुख्य (अधिक मात्रा में) हो तो यह विधि उपयोगी होती है। इसमें बॉक्साइट अयस्क को कोक एवं N_2 के साथ गर्म करने पर ऐलुमिनियम नाइट्राइड प्राप्त होता है जिसके जल अपघटन से ऐलुमिनियम हाइड्रोक्साइड बनता है। इसके गर्म करने से निर्जल Al_2O_3 प्राप्त होता है। कोक द्वारा सिलिका का Si में अपचयन हो जाता है जो कि वाष्पशील होने के कारण पृथक हो जाता है।

$$AlO_3.2H_2O + \underset{\text{(कोक)}}{3C} + N_2 \xrightarrow{1273K} 2AlN + 3CO_2 + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow 2CO + Si \uparrow \text{(वाष्पशील)}$$

$$AlN + 3H_2O \xrightarrow{\text{जल अपघटन}} Al(OH)_3 + NH_3$$

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{निस्तापन}} Al_2O_3 + 3H_2O$$

(ख) चांदी व सोने के अयस्क का निक्षालन– चांदी के अयस्क अर्जेन्टाइट या सिल्वर ग्लास (Ag_2S) तथा हॉर्न सिल्वर (AgCl) का NaCN या KCN के तनु विलयन द्वारा निक्षालन कराया जाता है।

$$AgCl + 2NaCN(aq.) \longrightarrow Na[Ag(CN)_2] + NaCl$$

अर्जेन्टाइट अयस्क होने पर NaCN एवं वायु की ऑक्सीजन द्वारा निक्षालन होता है।

$$Ag_2S + 4NaCN + \underset{\text{(वायु)}}{2O_2} \longrightarrow \underset{\substack{\text{सोडियम डाइसायनो}\\\text{अर्जेन्टेट संकुल}}}{2Na[Ag(CN)_2]} + Na_2SO_4$$

उपर्युक्त संकुल में Zn धातु मिलाकर प्रतिस्थापन कराया जाता है जिससे Ag धातु प्राप्त हो जाती है।

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2(Zn(CN)_4] + 2Ag \downarrow$$

आयनिक अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$4Ag + 8CN^- + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4[Ag(CN)_2]^- + 4O\overline{H}$$

$$4[Ag(CN)_2]^- + Zn_2 \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Ag \downarrow$$

अवक्षेपण की इस प्रक्रिया को 'सीमेन्टेशन' कहते है।

इसी प्रकार सोने के निक्षालन की अभिक्रियाएं निम्न पदों में सम्पन्न होती है।

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au \downarrow$$

आयनिक अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$4Au + 8C\overset{\ominus}{N} + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4\overline{O}H \quad ...(6.20)$$

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au \downarrow \quad ...(6.21)$$

Ag व Au धातुओं के निक्षालन के इस प्रक्रम में NaCN द्वारा धातु का पहले ऑक्सीकरण होता है जिसका प्रबल अपचायक जिंक धातु द्वारा पुनः विस्थापन कराया जाता है, यह संपूर्ण प्रक्रिया ऑक्सीकरण–अपचयन सिद्धान्त के अनुरूप सम्पन्न होती है। चूंकि इसमें धातु संकुल के जलीय विलयन से धातु का अवक्षेपण होता है अतः इस विधि को जल धातुकर्म (Hydrometa-llurgy) भी कहते है। साथ ही इसके प्रारम्भिक पद में सायनाइड संकुल का निर्माण होता है, अतः इसको सायनाइड प्रक्रम (Cyanide Process) भी कहा जाता है।

6.3.3 सान्द्रित अयस्कों से अशुद्ध धातुओं का निष्कर्षण–

सान्द्रित अयस्कों से मुक्त अवस्था में अशोधित धातु प्राप्त करने की विधि को निष्कर्षण (Extraction) कहते है।

यह प्रक्रम निम्न दो पदों में सम्पन्न होता है–

(क) सान्द्रित अयस्क को धातु ऑक्साइड में परिवर्तित करना

(ख) धातु ऑक्साइड का अशुद्ध धातु में अपचयन

(क) सान्द्रित अयस्क को धातु ऑक्साइड में परिवर्तित करना– इस हेतु निम्न दो विधियाँ काम में ली जाती है–

(i) निस्तापन (Calcination)

(ii) भर्जन (Roasting)

(i) निस्तापन (Calcination)– इस प्रक्रिया में सान्द्रित अयस्क को धातु के गलनांक से नीचे के ताप पर वायु की अनुपस्थिति में परावर्तनी भट्टी में इतना गर्म किया जाता है कि अयस्क पिघले नहीं। इस दौरान जलयोजित ऑक्साइड या हाइड्रोक्साइड या कार्बोनेट अयस्क में उपस्थित नमी (H_2O), CO_2, SO_2 आदि वाष्पशील पदार्थ (अशुद्धियाँ) बाहर निकल जाते हैं तथा सरन्ध्रमय (Porous) धातु ऑक्साइड शेष रहता है जिससे आगे की प्रक्रियाएँ सरल हो जाती है। निस्पान की कुछ अभिक्रियाएँ इस प्रकार है–

$$\underset{\text{लिमोनाइट (भूरा हेमेटाइट)}}{Fe_2O_3.3H_2O} \xrightarrow[\text{निस्तापन}]{\Delta} Al_2O_3 + 2H_2O(g)$$

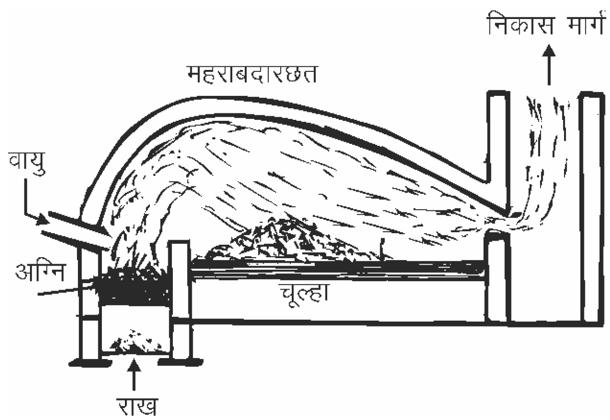
$$\underset{\text{बॉक्साइट)}}{Al_2O_3.2H_2O} \xrightarrow[\text{निस्तापन}]{\Delta} Al_2O_3 + 2H_2O(g)$$

$$\underset{\text{कैलामाइन}}{ZnCO_3} \xrightarrow[\text{निस्तापन}]{\Delta} ZnO + CO_2(g)$$

$$\underset{\text{लाइमस्टोन}}{CaCO_3} \xrightarrow[\text{निस्तापन}]{\Delta} CaO + CO_2(g)$$

$$\underset{\text{कैलामाइन}}{ZnCO_3} \xrightarrow[\text{निस्तापन}]{\Delta} ZnO + CO_2(g)$$

$$\underset{\text{डोलोमाइट}}{CaCO_3.MgCO_3} \xrightarrow[\text{निस्तापन}]{\Delta} CaO + MgO + 2CO_2(g)$$



चित्र 6.4: परावर्तनी भट्टी (निस्तापन/भर्जन)

(ii) भर्जन (Roasting)– इस प्रक्रिया में सान्द्रित अयस्क को परावर्तनी भट्टी में धातु के गलनांक से नीचे के ताप पर वायु के आधिक्य में इतना गर्म करते है कि अयस्क पिघले नहीं। इस दौरान परावर्तनी भट्टी में निम्न परिवर्तन होते है–

(a) फास्फोरस, सल्फर, आर्सेनिक आदि अधातुओं की अशुद्धियाँ उनके वाष्पशील ऑक्साइडों में बदल कर निष्कासित हो जाती है।

$$P_4 + 5O_2 \xrightarrow{\Delta} 2P_2O_5(g)$$

$$S + O_2 \xrightarrow{\Delta} SO_2(g)$$

$$4As + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2As_2O_3(g)$$

(b) धातु सल्फाइड का धातु ऑक्साइड में परिवर्तन होता है–

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2(g)$$

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2(g)$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \rightarrow 2Cu_2 + 2SO_2(g)$$

कॉपर पाइराइट होने पर इसमें कुछ मात्रा में सिलिका (SiO_2) मिलाते है जिससे आयरन सिलिकेट "धातुमल" के रूप में पृथक हो जाता है तथा शेष मिश्रण कॉपर मेट (Cu_2S एवं Cu_2O) कहलाता है।

$$2CuFeS_2 + O_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeS + SO_2$$

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

$$Cu_2O + FeS \longrightarrow Cu_2S + FeO$$

$$FeO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{(धातुमल)}}{FeSiO_3}$$

(c) कभी–कभी धातु सल्फाइड उसके सल्फेट में परिवर्तित होता है–

$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$ZnS + 2O_2 \longrightarrow ZnSO_4$$

(d) कुछ धातु सल्फाइडों का उनके क्लोराइडों में परिवर्तन होता है–

$$Ag_2S + 2NaCl \longrightarrow 2AgCl + Na_2S$$

धातु क्लोराइड की पारे साथ क्रिया से अमलगम बन जाता है।

$$AgCl + 2Hg \longrightarrow Ag - Hg + HgCl$$

(e) कार्बनिक पदार्थ की अशुद्धि का दहन हो जाने से स्वतः नष्ट हो जाती है।

निस्तापन एवं भर्जन में अन्तर–

क्र. सं.	निस्तापन	भर्जन
1.	यह वायु की अनुपस्थिति में होता है।	1. यह वायु के आधिक्य में होता है
2.	इसमें छोटे–छोटे अणुओं जैसे H_2O, CO_2, SO_2 आदि का निष्कासन होता है किन्तु कोई भी रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है।	2. भर्जन में रासायनिक परिवर्तन होता है इस दौरान ऑक्सीकरण, क्लोरीनीकरण आदि क्रियाएं सम्पन्न होती है।

निस्थापन अथवा भर्जन के पश्चात् सम्पूर्ण अयस्क सरन्ध्रमय (porous) हो जाता है जिससे आगे की क्रियाओं में धातु ऑक्साइड का धातु में अपचयन आसानी से हो जाता है।

निस्तापन/भर्जन परावर्तनी भट्टी (चित्र 6.4) में किया जाता है। इसमें घान (सान्द्रित अयस्क एवं अन्य आवश्यक पदार्थ) को भट्टी के तल पर रखा जाता है। भट्टी की छत मेहराबदार (अवतल) होती है। भट्टी में ईंधन को अलग स्थान पर जलाया जाता है जिसका अयस्क से सीधा सम्पर्क नहीं होता है। ईंधन के जलने से निकलने वाली तप्त ज्वालाओं (गर्म हवा) के अवतल छत से टकराने से ये ज्वालायें विवर्तित होकर अयस्क को गर्म कर देती है। वायु प्रवाह को परावर्तनी भट्टी में बने छिद्रों द्वारा नियन्त्रित किया जाता है। निस्तापन के दौरान छिद्रों को बंद रखा जाता है जबकि भर्जन में इन छिद्रों को खुला रखा जाता है।

(ख) धातु ऑक्साइड का अशुद्ध धातु में अपचयन **(Conversion of the oxides of metal to the Metalic form)**– निस्तापन/भर्जन से प्राप्त धातु ऑक्साइड अयस्क का विभिन्न अपचायक तकनीकों द्वारा अशुद्ध धातु में परिवर्तन कराया जाता है। कुछ प्रमुख विधियाँ निम्न है–

(a) कार्बन (कोक) द्वारा अपचयन (पगलन)

(b) ऐलुमिनियम द्वारा अपचयन (ऐलुमिनो–थर्माइट प्रक्रम)

(c) स्वतः अपचयन (वायु में गर्म करने से अपचयन)

(d) वैद्युत अपघटनी अपचयन (इलेक्ट्रो मेटलर्जी)

निस्तापन/भर्जन के पश्चात् कुछ अगलनीय या असंगलित अशुद्धियाँ जो अयस्क में रह जाती है इन्हें आधात्री (गैंग) या मेट्रिक्स कहते है। आधात्री को हटाने के लिए जो पदार्थ इसमें मिलाये जाते है इन्हें गालक या फ्लक्स (Flux) कहते है। गालक के मिलाने से ये अशुद्धियाँ हल्के गलनीय कीट बनाती है जिन्हें धातुमल/स्लेग (Slag) कहते है।

आधात्री (गैंग) + गालक (फ्लक्स) ⟶ धातुमल (स्लेग)
(गलनीय कीट)

धातुमल सामान्यतः धातु सिलिकेट या फॉस्फेट के रूप में गलनीय कीट होते है। धातुमल हल्के होने के कारण अशुद्ध धातु की सतह पर तैरते है जिन्हें समय–समय पर पृथक कर लिया जाता है। इसी कारण भर्जित अयस्क में आधात्री (गैंग) को सीधे पृथक करने की तुलना में धातुमल के रूप में हटाना अपेक्षाकृत अधिक आसान होता है।

अम्लीय आधात्री (अशुद्धि) को हटाने के लिए क्षारीय गालक काम में लिये जाते है, उदारणार्थ–

अम्लीय आधात्री– (SiO_2, P_4O_{10})

क्षारीय गालक– (CaO, MgO)

$$\underset{\text{आधा+}}{SiO_2} + \underset{\text{गालक}}{CaO} \longrightarrow \underset{\text{केल्शियम सिलिकेट (धातुमल)}}{CaSiO_3}$$

$$\underset{\text{आधा+}}{P_4O_{10}} + \underset{\text{गालक}}{6MgO} \longrightarrow \underset{\text{(धातुमल)}}{2Mg_3(PO_4)_2}$$

इसी प्रकार क्षारीय आधात्री (अशुद्धि) को हटाने के लिए अम्लीय गालक काम में लिये जाते है, उदाहरणार्थ

क्षारीय आधात्री– (CaO, MnO, MgO)

अम्लीय गालक– (SiO_2)

$$\underset{\text{आधा+}}{CaO} + \underset{\text{गालक}}{SiO_2} \longrightarrow \underset{\text{(धातुमल)}}{CaSiO_3}$$

$$\underset{\text{आधा+}}{MnO} + \underset{\text{गालक}}{SiO_2} \longrightarrow \underset{\text{धातुमल}}{MnSiO_3}$$

शब्दों में–

भर्जित अयस्क + आधात्री + अपचायक + गालक $\xrightarrow{\Delta}$ अशुद्ध धातु + धातुमल + गैसे

(a) कार्बन (कोक) द्वारा अपचयन (प्रगलन) विधि– कम विद्युत धनी धातुएँ जैसे Pb, Zn, Sn, Fe, Cu आदि के ऑक्साइड, कोक (कोयले) के साथ उच्च ताप पर गर्म करने से अपचयित हो जाते है।

$$MxOy + yC \xrightarrow{\Delta} xM + yCO$$

$$ZnO + C \xrightarrow{\Delta} Zn + CO$$

$$PbO + C \xrightarrow{\Delta} Pb + CO$$

भर्जित अयस्क (धातु ऑक्साइड) को कार्बन (कॉक) के साथ उच्च ताप पर गर्म करने से इसका धातु में अपचयन होता है इसे "प्रगलन" (Smelting) कहते है।

आयरन, कॉपर आदि धातुओं के ऑक्साइडों का अपचयन (प्रगलन) वात्या भट्टी में उच्च ताप पर किया जाता है।

$$Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{\Delta} 2Fe + 3CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{\Delta} 2Fe + 3CO_2$$

धातु ऑक्साइड को अपचायक के साथ उच्च ताप पर तीव्रता से गर्म करके धातु में परिवर्तित करने की प्रक्रिया को उत्ताप धातुकर्म या पाइरोधातु कर्म(Pyrometallurgy) कहते है।

(b) ऐलुमिनियम द्वारा अपचयन (ऐलुमिनो–थर्माइट प्रक्रम)–

इसमें Cr_2O_3, Mn_3O_4 आदि ऑक्साइडों का उच्च विद्युत धनी ऐलुमिनियम धातु द्वारा अपचयन होता है क्योंकि कार्बन या CO द्वारा इनका अपचयन सरलता से नहीं हो पाता है।

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{\Delta \text{ तापीय अपचयन}} 2Cr + Al_2O_3$$

यह प्रक्रिया गोल्ड स्मिट थर्माइट प्रक्रम के नाम से भी जानी जाती है। उपर्युक्त अभिक्रियाओं से स्वाभाविक प्रश्न उठता है कि कार्बन (कोक) द्वारा ZnO तथा Al द्वारा Cr_2O_3 का अपचयन क्यों होता है? जिंक अच्छा अपचायक होते हुए भी अभिक्रिया उत्क्रमणीय नहीं होती है। क्यों? धातु ऑक्साइडों के धातु में अपचयन पर ऊष्मा की आवश्यकता होती है। मानक गिब्स मुक्त ऊर्जा परिवर्तन (ΔG^o) के आधार पर इसकी व्याख्या की जाती है।

(c) स्वतः अपचयन (वायु में गर्म करने से अपचयन)–

कम सक्रिय धातुओं Cu, Pb, Hg आदि के ऑक्साइडों की उच्च ताप पर अस्थायी प्रकृति होती है अतः इनके अपचयन के लिए किसी अन्य अपचायक की आवश्यकता नहीं होती है। उदाहरणार्थ बेसेमर परिवर्तक में होने वाली अभिक्रिया "स्वतः अपचयन" है।

$$2Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{\Delta} 6Cu + SO_2\uparrow \text{ (स्वतः अपचयन)}$$

(d) वैद्युत अपघटनी अपचयन **(Electromtallurgy)–**

उच्च विद्युत धनी प्रकृति वाली धातुएँ जैसे Na, K, Mg, Al, Ca आदि के ऑक्साइडों, हाइड्रोक्साइडो या क्लोराइडों के संगलित अवस्था में वैद्युत अपघटन से कैथोड पर शुद्ध धातु प्राप्त होती है। इसे वैद्युत अपघटनी अपचयन कहते है। यह वैद्युत रासायनिक सिद्धान्त पर आधारित है। समीकरण ΔG^o=-nFE^o के अनुसार किसी निकाय (या सेल) के रेडॉक्स युग्म के इलेक्टॉड विभव का अन्तर धनात्मक होने पर परिणामी ΔG^o का मान ऋणात्मक हो जाता है जिससे अधिक क्रियाशील धातु विलयन में तथा कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर अर्थात् कैथोड पर मुक्त हो जाती है।

उदाहरणार्थ–

$$\underset{\text{(संगलित अवस्था)}}{NaCl} \xrightarrow{\text{वैद्युत अपघटन}} \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$$

कैथोड पर $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$

एनोड पर $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

एलुमिना के वैद्युत अपघटनी अपचयन विधि (हॉल हेराल्ट प्रक्रम) का विस्तृत वर्णन आगे किया गया है।

धातुकर्म का ऊष्मागतिकी सिद्धान्त– किसी प्रक्रम के लिए मानक ताप एवं दाब पर गिब्ज हेल्मोल्ट्ज समीकरण के पदों

को निम्नानुसार लिखा जाता है–

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

[मानक ताप 298K एवं मानक दाब 1 वायुमण्डलीय दाब]

ΔH^o = मानक एन्थैल्पी परिवर्तन

ΔS^o = मानक एन्ट्रोपी परिवर्तन

ΔG^o = मानक गिब्ज मुक्त ऊर्जा परिवर्तन

किसी रासायनिक परिवर्तन या अभिक्रिया के ऊष्मा गतिकी सिद्धान्त के अनुसार स्वतः सम्पन्न होने के लिए ΔG^o का चिन्ह ऋणात्मक होना चाहिए अर्थात् मुक्त ऊर्जा में कमी होनी चाहिए।

अभिक्रिया के परिवर्तन को निम्न समीकरण द्वारा भी व्यक्त किया जाता है।

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

यहाँ प्रक्रम के लिए ताप T पर साम्य स्थिरांक K द्वारा प्रदर्शित किया गया है। R गैस स्थिरांक है।

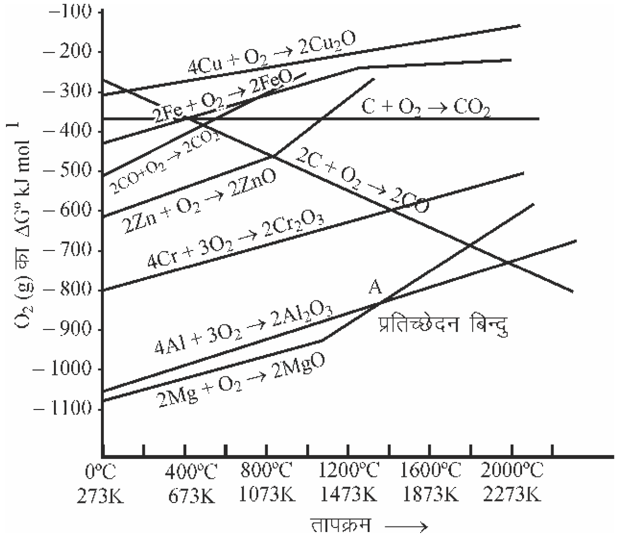
जब अभिक्रिया अग्रदिशा में सम्पन्न होती है तो K का मान धनात्मक तथा ΔG^o का मान ऋणात्मक होता है।

अपचायको के चयन हेतु एलिंघम आरेख (Ellingham Diagram for the Choice of Reducing Agents)–

तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन में मानक गिब्ज मुक्त ऊर्जा के लिए प्रथम आरेख निरूपण एच.जे.टी. एलिंघम द्वारा किया गया था। एक मोल ऑक्सीजन से विभिन्न तत्वों के ऑक्साइडों के निर्माण में उपर्युक्त सूत्र $\Delta G^o = -RT\ln K$ की सहायता से ΔG^o की गणना की गई। इसके आधार पर तत्वों के ऑक्साइडों के विरचन में गिब्ज ऊर्जा (ΔG^o) तथा ताप T के मध्य वक्र खीचें गए। उदाहरणार्थ–

$$2xM(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MxO(s)$$

अभिक्रिया के लिए ताप में वृद्धि पर ΔH^o के मानो में अधिक परिवर्तन नहीं होता है। ठोस अवस्था होने पर एन्ट्रॉपी में कमी अर्थात् धातु ऑक्साइडों के ΔS^o के मान ऋणात्मक होते है। इसी कारण ताप में वृद्धि होने पर $T\Delta S^o$ के मानों के चिन्ह परिवर्तित होकर धनात्मक हो जाते है जिसके परिणामस्वरूप ΔG^o के मान उच्चता की ओर अग्रसर होते है अर्थात् ताप में वृद्धि होने पर ΔG^o में वृद्धि होती है। इसी कारण MxO (s) के निर्माण के लिए अभिक्रियाओं के वक्रों के ढाल धनात्मक होते है।



चित्र 6.5 : तत्वों के ऑक्साइडो के विरचन का एलिंघम आरेख

ऐलिंघम आरेख के सामान्य निष्कर्ष–

(1) समीकरण $\Delta G^o = -RT\ln K$ के अनुसार ΔG^o का मान ऋणात्मक होने पर अभिक्रिया अग्रदिशा में सम्पन्न होगी। किसी निकाय के लिए (ठोस ⟶ द्रव ⟶ गैस) में प्रावस्था परिवर्तन होने पर, निकाय में अस्तव्यस्तता (आण्विक यादृच्छिकता) बढ़ती है जिससे ΔS^o का मान धनात्मक हो जाता है। ऐसी स्थिति में उच्चताप पर $T\Delta S^o$ के मानों में वृद्धि होगी अर्थात् ($\Delta H^o < T\Delta S^o$) जिससे ΔG^o का मान ऋणात्मक होगा।

(2) यदि किसी निाकय में दो अभिक्रियाएं साथ–साथ सम्पन्न हो रही है तो परिणामी ΔG^o का मान ऋणात्मक होने पर समग्र अभिक्रिया अग्र दिशा में सम्पन्न होगी।

(3) धातु ऑक्साइडों के निर्माण में ΔG^o का मान तापक्रम पर निर्भर करता है। अतः किसी अभिक्रिया के लिए वह तापक्रम निर्धारित करता है जिस पर कार्बन या कार्बन मोनो–ऑक्साइड द्वारा अपचयन स्वतः प्रवर्तित होता है।

किसी अयस्क के ऊष्मीय अपचयन की संभावना में एलिंघम आरेख की विवेचना–

(1) यह धातु ऑक्साइडों के धातु में अपचयन हेतु उपयुक्त अपचायक के चयन में सहायक है।

(2) प्रावस्था परिवर्तन (ठोस ⟶ द्रव ⟶ गैस) होने पर एन्ट्रोपी में वृद्धि होगी अर्थात् ΔS^o धनात्मक होगा।

(3) प्रावस्था परिवर्तन (गैस ⟶ द्रव ⟶ ठोस) होने पर अणुओं में अस्तव्यस्तता कम होने के कारण एन्ट्रोपी में कमी होगी अर्थात् ΔS^o ऋणात्मक होगा।

(4) प्रावस्था परिवर्तन को छोड़कर अन्य सभी स्थितियों में वक्र में सीधी रेखा प्राप्त होती है।

(5) आरेख में वह बिन्दु जिसके नीचे ΔG^o का मान ऋणात्मक होता है, धात्विक ऑक्साइड (M_xO) भी स्थायी होता है। इस बिन्दु के ऊपर ΔG^o धनात्मक होने के कारण धातु ऑक्साइडों का स्वतः विघटन हो जाता है। अर्थात् उच्चतर ΔG^o वाले धातु ऑक्साइड की तुलना में निम्नतर ΔG^o वाले धातु ऑक्साइड का स्थायित्व अधिक होता है।

(6) वक्रो के प्रतिच्छेदन बिन्दु पर ΔG^o का मान शून्य हो जाता है। इसके नीचे ΔG^o ऋणात्मक तथा इसके ऊपर ΔG^o धनात्मक होता है। अतः प्रतिच्छेदन बिन्दु से नीचे के तापों पर इस धातु द्वारा बिन्दु से ऊपर स्थित धातु ऑक्साइड का आसानी से अपचयन हो जाता है।

(7) किसी रासायनिक परिवर्तन के ऊष्मागतिकी रूप से संभव होने के लिए ΔG^o का चिन्ह ऋणात्मक होना चाहिए अर्थात् मुक्त ऊर्जा में कमी हो। ΔG^o के धनात्मक चिन्ह होने की दशा में अभिक्रिया नहीं होती है।

(8) धातु ऑक्साइडों के गलनांक या क्वथनांक पर वक्रों के ढाल में अचानक परिवर्तन होता है। इस ताप पर प्रावस्था परिवर्तन (गैस $\rightarrow$ द्रव $\rightarrow$ ठोस) के लिए ΔS^o के अत्याधिक ऋणात्मक हो जाने (एन्ट्रापी में कमी) के परिणाम स्वरूप ΔG^o धनात्मक हो जाता है।

$\Delta G^o = \Delta H^o - [T(-\Delta S^o)]$

$\Delta G^o = \Delta H^o + T\Delta S^o$

$\Delta G^o =$ धनात्मक {उच्च ताप पर}°

(9) अपचयन ताप पर प्राप्त होने वाली धातु के, द्रव अवस्था में होने पर धातु ऑक्साइड (ठोस) का अपचयन आसानी से होता है क्योंकि ठोस से द्रव प्रावस्था परिवर्तन पर ΔS^o धनात्मक होता है (एन्ट्रापी वृद्धि) जिसके फलस्वरूप ΔG^o ऋणात्मक हो जाता है।

$\Delta G^o = \Delta H^o - [T(+\Delta S^o)]$

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

$\Delta G^o =$ ऋणात्मक

एलिंघम आरेख की सीमाएं–

(1) यह आरेख अभिक्रिया की ऊष्मा गतिकी व्याख्या करता है कि, किसी धातु ऑक्साइड का किस ताप पर अपचयन संभव है तथा अपचायक के साथ उसकी अपचयन की प्रवृति को प्रदर्शित करता है। किन्तु यह अपचयन की बलगतिकी अर्थात् अभिक्रिया वेग/तीव्रता के बारे में जानकारी नहीं देता है।

(2) यह आरेख अभिकारक एवं उत्पाद की साम्यावस्था पर ΔG^o के मानो को प्रदर्शित करता है। समीकरण $\Delta G^o = -RT \ln K$ में ΔG^o का मान K पर आधारित हे। {$\because$ K के परिकलन में ठोसों की सक्रिय सान्द्रता को इकाई माना जाता है अतः सम्मिलित नहीं है।]

इसी कारण अभिकारक/उत्पाद के ठोस अवस्था में होने पर यह सदैव सत्य नहीं होता है।

एलिंघम आरेख की सहायता से हेमेटाइट के अपचयन की व्याख्या

एलिंघम आरेख के अनुसार–

(i) ताप 1073K प्रतिछेदन बिन्दु को प्रदर्शित करता है।

(ii) 1073K ताप से नीचे हेमेटाइट का अपचयन कार्बन मोनो ऑक्साइड द्वारा होता है। अर्थात्

$$\Delta G^o(Fe \rightarrow Fe_2O_3) > \Delta G^o(CO \rightarrow CO_2)$$

अभिक्रिया निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है–

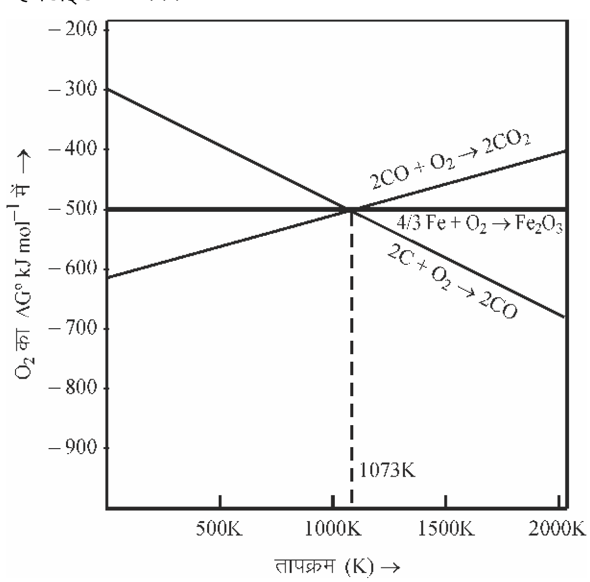
$$Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \xrightarrow{\text{ताप} <1073K} 2Fe(s) + 3CO_2(g)$$

(iii) 1073K ताप से ऊपर हेमेटाइट का अपचयन कोक (या कार्बन) द्वारा होता है। अर्थात्

$$\Delta G^o(Fe \rightarrow Fe_2O_3) > \Delta G^o(C \rightarrow CO)$$

अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$\underset{\text{हेमेटाइट}}{Fe_2O_3(s)} + \underset{\text{कोक}}{C(s)} \xrightarrow{\text{ताप} >1073K} 2Fe(s) + 3CO(g)$$



चित्र 6.6 : हेमेटाइट के कार्बन अथवा कार्बन मोनोऑक्साइड से अपचयन हेतु ऐलिघम आरेख

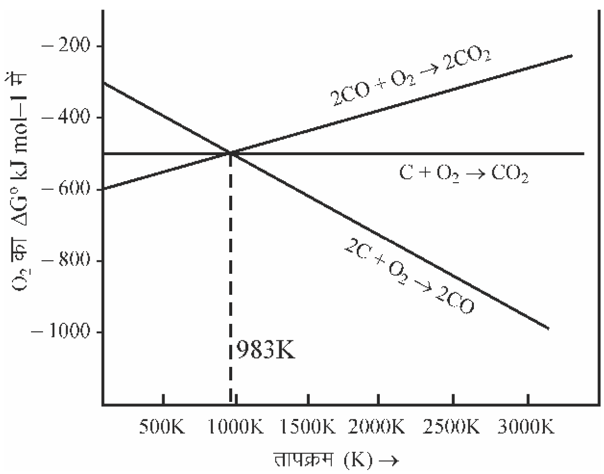
कोक (कार्बन) एवं कार्बन मोनोऑक्साइड की अपचायी प्रकृति–

कोक (कार्बन) को अपचायक के रूप में लेने पर निम्न प्रकार से अपचयन अभिक्रिया संभव हो सकती है–

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad ....(i)$$

सभी (i) के अनुसार आयतन अपरिवर्तित रहता है अतः एन्ट्रॉपी में कोई परिवर्तन नहीं होता है ($\Delta S^o \cong 0$) जिससे ΔG^o का मान लगभग स्थित रहता है।

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) \quad ....(ii)$$



चित्र 6.7 : कोक एवं **CO** की अपचायक प्रकृति हेतु एलिंघम आरेख

सभी (ii) के अनुसार CO के बनने पर आयतन में वृद्धि होती है, ΔS^o धनात्मक (एन्ट्रॉपी में वृद्धि) होने से ΔG^o ऋणात्मक हो जाता है अतः कार्बन द्वारा धातु ऑक्साइड का अपचयन होती है।

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad ....(iii)$$

समीकरण (iii) के अनुसार CO_2 के निर्माण से आयतन में कमी आती है अतः ΔS^o में कमी (एन्ट्रॉपी में कमी) होने से ΔG^o धनात्मक हो जाता है। इस प्रकार कार्बन, कार्बन मोनो ऑक्साइड में परिवर्तित होकर अपचायक का कार्य करता है।

उदाहरणार्थ–

(i) $Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{\Delta} 2Fe + 3CO$

$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{\Delta} 2Fe + 3CO_2$

$FeO + CO \xrightarrow{\Delta} Fe + CO_2$

(ii) $CuO + CO \xrightarrow{\Delta} Cu + CO_2$

(iii) $ZnO + C \xrightarrow{\Delta} Zn + CO$

धातु ऑक्साइड से धातु निष्कर्षण के अनुप्रयोग–

(क) आयरन (या लोहे) का इसके ऑक्साइड अयस्क से निष्कर्षण **(Extraction of Iron from its oxide ore)-**

(1) अयस्क– हेमेटाइट - Fe_2O_3 (मुख्य)

लिमोनाइट - $2Fe_2O_3.3H_2O$

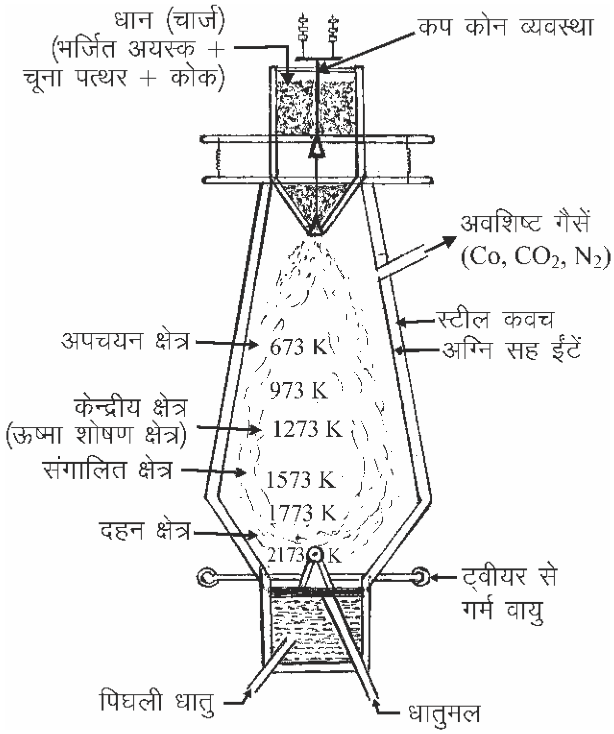
आयरन पाइराइट - FeS_2

(2) प्रक्रम– हेमेटाइट अयस्क को जॉ क्रशर में पीसकर चुम्बकीय पृथक्करण विधि द्वारा सान्द्रण कराया जाता है जिससे आधात्री (अचुम्बकीय प्रकृति) पृथक हो जाती है। यदि अयस्क में आर्द्रता एवं कार्बोनेट आदि अपद्रव्य उपस्थित हो तो पहले इसका निस्तापन कराया जाता है। इसके पश्चात् वायु (ऑक्सीजन) की अधिक मात्रा की उपस्थिति में परावर्तनी भट्टी में भर्जन कराया जाता है। जिससे P, S, As आदि की अशुद्धियाँ उनके वाष्पशील ऑक्साइड के रूप में पृथक हो जाती है। इस दौरान FeO का Fe_2O_3 में परिवर्तन हो जाता है।

$$4\,FeO + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3$$

प्रगलन **(Smelting)** - उपर्युक्त भर्जित अयस्क का वात्या भट्टी में कार्बन द्वारा अपचयन कराया जाता है जिसे प्रगलन कहते है। वात्या भट्टी स्टील से बनी होती है जिसके अन्दर अग्नि सह ईटों (Fire Proof Bricks) का अस्तर लगा होता है। यह बेलनाकार एवं लंबी होती है। इसकी ऊँचाई लगभग 30 मीटर एवं व्यास लगभग 6–8 मीटर तक हो सकता है।

भट्टी के शीर्ष पर कप–कोन (प्याला व शंकु) व्यवस्था होती है जिसके द्वारा घान (चार्ज) डाला जाता है किन्तु इस व्यवस्था के कारण इससे कोई भी गैस बाहर नहीं निकलती है। कोक के जलने से प्राप्त गर्म एवं व्यर्थ गैसों को निकालने के लिए भट्टी के ऊपर की ओर निकास मार्ग होता है। भट्टी में नलों द्वारा गर्म वायु को प्रवाहित कराया जाता है जिन्हें ट्वीयर (Tuyers) कहते है। भट्टी का ताप ऊपर से नीचे की ओर जाने पर बढ़ता है। भट्टी के पैंदे की ओर धातुमल एवं गलित आयरन धातु (कच्चा लोहा/पिग आयरन) के निष्कासन के लिए पृथक–पृथक निकास मार्ग बने होते है।



चित्र 6.8 : भर्जित हेमेटाइट के प्रगलन हेतु वात्या भट्टी

घान (Charge)– निस्तापित व भर्जित अयस्क (8 भाग) + कोक (4 भाग) + चूने का पत्थर (1 भाग)

वात्या भट्टी में होने वाली मुख्य अभिक्रियाएं निम्न प्रकार है–

(i) अपचयन क्षेत्र (673K – 973K लगभग)

673 K पर

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO_2\uparrow$$
$$Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 2\ FeO + CO_2\uparrow$$
$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\ FeO + CO_2\uparrow$$

यह लोहा सरन्ध्र एवं ठोस होता है इसे स्पंजी लोहा (Spongy Iron) कहते है।

(ii) केन्द्रीय क्षेत्र (ऊष्माशोषण क्षेत्र) – (1173 K –1473 K लगभग)

$$CaCO_3 \xrightarrow{1273\,K} CaO + CO_2\uparrow$$
$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2\uparrow$$
$$\underset{\text{गालक}}{CaO} + \underset{\text{आधा}}{SiO_2} \xrightarrow{\text{ताप} > 1073\,K} \underset{\text{(धातुमल)}}{CaSiO_3}$$

(iii) संगालित क्षेत्र – (1373K - 1573K लगभग)

इस क्षेत्र में स्पंजी लोहा पिघलता है तथा C, P, Si आदि का अवशोषण कर लेता है।

$$CO_2 + \underset{\text{कोक}}{C} \longrightarrow 2CO \quad \Delta H = +163\,kJ$$

(iv) दहन क्षेत्र – (1773 K - 2173 K लगभग)

$$\underset{\text{कोक}}{C} + \underset{\text{वायु}}{O_2} \longrightarrow 2CO_2 \quad \Delta H = -395.5\,kJ$$

$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO$$

धातुमल हल्का होने के कारण गलित धातु की सतह पर तैरता है जिसे समय–समय पर पृथक कर लिया जाता है।

वात्या भट्टी से प्राप्त आयरन को कच्चा लोहा या पिग आयरन (pig Iron) कहते हैं। इसमें लगभग 4% कार्बन के अलावा P, S, Si, Mn आदि की अशुद्धियाँ सूक्ष्म मात्रा में विद्यमान रहती है।

ढलवां लोहा (Cast Iron)- गर्म पिघले कच्चे लोहे को रेत से बने सांचों में डालकर ठंडा कराया जाता है–

(i) पिघले लोहे को तेजी से ठंडा कराने पर कार्बन, सीमेन्टाइट (Fe_3C) के रूप में विद्यमान रहता है, इसे सफेद ढलवां लोहा कहते है।

(ii) यदि इसको धीरे–धीरे ठंडा कराया जाता है तो कार्बन, ग्रेफाइट के रूप में विद्यमान रहता है, इसे भूरा ढलवां लोहा कहते है।

ढलवां लोहे में कार्बन की मात्रा लगभग 3% रह जाती है। यह अति कठोर एवं भंगुर होता है। इसके जंग नहीं लगती है।

पिटवां लोहा **(Wrough Iron)–** यह लोहे का शुद्धतम रूप होता है जिसमें कार्बन की प्रतिशत मात्रा 0.2 से 0.5% तक होती है एवं इसमें अन्य धातुओं की अशुद्धियाँ भी बहुत कम होती है।

अशुद्धियों के कारण ढलवां लोहा 1423 K - 1523 K के मध्य पिघलता है जबकि लोहा (पिटवां लोहा) 1823 K पर पिघलता है।

निर्माण विधि– परावर्तनी भट्टी में ढलवां लोहे को हेमेटाइट के साथ गर्म वायु द्वारा ऑक्सीकृत कराते है जिससे कार्बन की अशुद्धि CO के रूप में पृथक हो जाती है। अन्य अशुद्धियाँ (P, S, Si आदि) उनके वाष्पशील ऑक्साइडों के रूप में पृथक हो जाती है। ये गालक के रूप में मिलाये गए चूना पत्थर से धातुमल बना लेते है जिससे रोलर द्वारा पृथक करा

लिया जाता है।

$$\underset{\text{(कार्बन अशुद्धि)}}{3C} + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} 2Fe + 3CO$$

$$6P + 5Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} 10Fe + 3P_2O_5$$

$$P_2O_5 + Fe_2O_3 \longrightarrow \underset{\text{(धातुमल)}}{2FePO_4}$$

(चूंकि इस लेई जैसे लोहे के गोले बनाकर इसे वाष्प चालित हथौड़े से पीटते है जिससे धातुमल बाहर आ जाता है, इसी कारण इसे पिटवां लोहा कहते है।)

स्टील **(Steel)–** इसमें कार्बन की मात्रा लगभग 0.15-1.5% होती है जो ढलवां लोहे (2-3%) एवं पिटवां लोहे (0.2 - 0.5%) के मध्य है।

(ख) कॉपर के अयस्क से कॉपर (तांबा) का निष्कर्षण **(Extraction of Copper from its ore)–**

(1) अयस्क– कॉपर पाइराइट – $CuFeS_2$ (मुख्य)

क्यूप्राइट या रूबी कॉपर – Cu_2O

कॉपर ग्लांस – Cu_2S

मेलेकाइट – $Cu(OH)_2.CuCO_3$

(2) प्रक्रम– कॉपर का मुख्य अयस्क कॉपर पाइराइट है जो कि सल्फाइड अयस्क है। इसे जॉ क्रशर या स्टैंप मिल की सहायता से बारीक पीस लेते है। अब इसका झाग प्लवन विधि द्वारा सान्द्रण कराया जाता है जिससे आधात्री पृथक हो जाते है।

भर्जन– सान्द्रित अयस्क में अल्प मात्रा में सिलिका मिलाकर वायु के आधिक्य में परावर्तनी भट्टी में गर्म कराया जाता है। इस दौरान नमी और अन्य वाष्पशील अपद्रव्य उनके ऑक्साइड के रूप में पृथक हो जाते है। भट्टी में निम्न रासायनिक परिवर्तन होते है–

$$2CuFeS_2 + 2O_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeS + 2SO_2$$

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

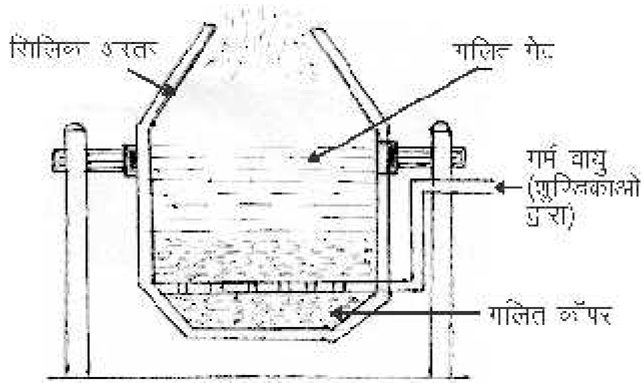
$$\underset{\text{आधात्री}}{FeO} + \underset{\text{गालक}}{SiO_2} \longrightarrow \underset{\text{धातुमल}}{FeSiO_3}$$

एवं $Cu_2O + FeS \longrightarrow Cu_2S + FeO$

प्राप्त Cu_2S एवं Cu_2O का मिश्रण कॉपर मेट कहलाता है।

बेसेमरीकरण (Bessemerisation)–

इसमें कॉपर ऑक्साइड एवं कॉपर सल्फाइड का स्वतः अपचयन होता है। यह बेसेमर परिवर्तक में करया जाता है। बेसेमर परिवर्तक (या परिवर्तित्र) नाशपती के आकार की स्टील से बनी भट्टी होती है जिसके अन्दर अम्लीय SiO_2 या क्षारीय MgO का अस्तर लगा होता है जो गालक का कार्य करते है, यह कॉपर मेट में उपस्थित आधात्री की प्रकृति एवं मात्रा पर निर्भर करता है। इसमें शुण्डिकाओं से गर्म वायु भेजी जाती है जिससे द्रवित धातु नीचे की ओर एकत्र होती है। चित्र 6.9 में बताये अनुसार यह परिवर्तक क्षैतिज अक्ष पर खड़ा होता है जिसको आगे–पीछे झुकाया जा सकता है।



चित्र 6.9 बेसेमर परिवर्तक

बैसेमर परिवर्तक में भर्जित अयस्क (कॉपर मेट) की वायु की ऑक्सीजन एवं सिलिका से निम्न रासायनिक अभिक्रियाएं होती है।

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$

$$\underset{\text{आधात्री}}{FeO} + \underset{\text{गालक}}{SiO_2} \longrightarrow \underset{\text{धातुमल (गलनीय कीट)}}{FeSiO_3}$$

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$

$$Cu_2S + 2Cu_2O \longrightarrow \underset{\text{फफोलेदार कॉपर}}{6Cu} + SO_2 \uparrow \text{(स्वतः अपचयन)}$$

पिघली कॉपर धातु में SO_2 गैसे विलेय होती है जिसे रेत के सांचों में उडेला जाता है। इसे ठंडा करने पर SO_2 गैस बुलबुलों के रूप में बाहर निकलती है जिससे कॉपर की सतह पर फफोल (सतह ऊंची–नीची) पड़ जाते है। इसी कारण इसे फफोलेदार कॉपर (या तांबा) (Blistered Copper) कहते है।

(ग) जिंक ऑक्साइड से जिंक का निष्कर्षण–

अयस्क – जिंक ब्लेण्ड – ZnS (मुख्य)

केलामाइन या जिंक स्पार – $ZnCO_3$

जिंकाइट – ZnO

अपचयन प्रक्रिया द्वारा निष्कर्षण–

(i) सान्द्रण– जिंक ब्लेण्ड अयस्क होने पर चूर्णित अयस्क का सान्द्रण झाग प्लवन विधि से कराया जाता है तथा केलामाइन अयस्क होने पर गुरूत्वीय पृथक्करण विधि काम में ली जाती है।

यदि अयस्क में आयरन ऑक्साइड उपस्थित हो तो बाद में चुम्बकीय पृथक्करण विधि से भी सान्द्रण कराया जाता है।

(ii) भर्जन– सान्द्रित अयस्क को परावर्तनी भट्टी में वायु (ऑक्सीजन) आधिक्य में लगभग 1200 K ताप पर गर्म कराया जाता है जिससे निम्न रासायनिक परिवर्तन होते है–

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnS + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} ZnSO_4$$

पुनः विघटन

$$2ZnSO_4 \xrightarrow{1200\,K} 2ZnO + 2SO_2 + O_2$$

केलामाइन अयस्क होने पर अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$ZnCO_3 \xrightarrow{\Delta} ZnO + CO_2$$

(iii) कोक (कार्बन) द्वारा अपचयन–

भर्जित अयस्क को कोक के साथ 1673 K ताप पर फायरक्ले रिटार्ट में गर्म कराया जाता है जिससे ZnO का Zn में अपचयन हो जाता है।

$$ZnO + \underset{\text{कोक}}{C} \xrightarrow{1673\,K} Zn + CO$$

$$ZnO + CO \longrightarrow Zn + CO_2$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

उपर्युक्त विधि से प्राप्त संगलित धातु में लगभग 97.8% जिंक प्राप्त होता है जिसमें Pb, As आदि की अल्प अशुद्धियाँ होती है। इसे अशुद्ध "जिंक स्पेल्टर" कहते है जिसका आगे शोधन आसवन विधि द्वारा कराया जाता है।

धातुकर्म का वैद्युत रासायनिक सिद्धान्त– ऊष्मा गतिकी सिद्धान्त के अनुसार पायरो धातुकर्म अर्थात् उच्चताप धातु कर्म कम क्रियाशील धातुओं के ऑक्साइडो के अपचयन में उपयोगी होता है किन्तु अधिक क्रियाशील धातुओं जैसे Al, Mg, Na आदि के लिए उपयोगी नहीं होता है क्योंकि ये धातुएं स्वतः प्रबल अपचायक होती है। इनके मानक अपचयन विभव (E^o) के मान उच्च ऋणात्मक होते है अतः ऐसी धातुओं के गलित लवण का अपचयन, वैद्युत अपघटन द्वारा किया जाता है। इसे मानाक गिब्स मुक्त ऊर्जा समीकरण से समझा जा सकता है–

$$\Delta G^o = -\,nFE^o$$

n = अपचयन के दौरान स्थानान्तरित इलेक्ट्रॉनों की संख्या

E^o = निकाय के रेडॉक्स युग्म का इलेक्टॉड विभव

F = प्रवाहित आवेश का परिणाम (1 F = 96500C लगभग)

इन अधिक क्रियाशील धातुओं के इलेक्ट्रॉड विभव (E^o) के उच्च ऋणात्मक मानो के कारण ΔG^o का संगत मान धनात्मक हो जाता है।

अतः उपर्युक्त धातुओं का पृथक्करण कराने के लिए अशुद्ध गलित धातु विलयनों का वैद्युत अपघटनी अपचयन कराया जाता है। विलयन में उपस्थित सक्रिय धातु धनायनों का अपचयन होता है तथा ये कैथोड (ऋणात्मक इलेक्ट्रॉड) पर निक्षेपित (एकत्र) हो जाती है।

$$M^{n+}_{(aq)} + ne^- \longrightarrow M(s) \quad \text{(कैथोड पर)}$$

यह प्रक्रिया वैद्युत धातुकर्म (या इलेक्ट्रोमेटलर्जी) कहलाती है।

उत्पादित या प्राप्त धातु की क्रियाशीलता के आधार पर उपयुक्त पदार्थो के इलेक्ट्रॉड काम में लिये जाते है जिससे कि रेडॉक्स युग्म का इलेक्ट्रॉड विभव (E^o) धनात्मक हो जाये, परिणाम स्वरूप ΔG^o के ऋणात्मक हो जाने से अधिक क्रियाशील धातु विलयन में तथा कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर निकल जाती है। उदाहरणार्थ–

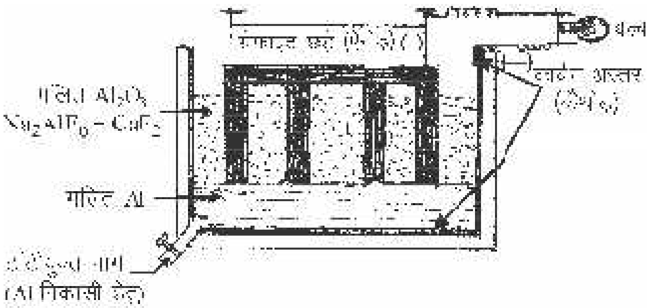
$$Cu_2 + (aq) + Fe\,(s) \longrightarrow Cu\,(s) + Fe^{2+}\,(aq)$$

इसमें गलित पदार्थ को अधिक सुचालक बनाने के लिए उचित गालक मिलाये जाते है।

संगलित ऐलुमिना (Al_2O_3) के वैद्युत अपघटन से ऐलुमिनियम धातु का निष्कर्षण (हॉल–हेराल्ट प्रक्रम)–

शुद्ध ऐलुमिना का गलनांक 2323 K होता है जो कि बहुत उच्च ताप है तथा इसकी गलित अवस्था में वैद्युत की कुचालकता के कारण इसका (Al_2O_3) का वैद्युत अपघटन अत्यधिक कठिन होता है। अतः इसके धातुकर्म में वैद्युत अपघट्य क रूप में संगलित एलुमिना (Al_2O_3) में क्रायोलाइट (Na_3AlF_6) एवं फ्लुओरस्पार (CaF_2) मिलाये जाते है। इनका अनुपात क्रमशः 20%, 60%, व 20% होता है। इससे मिश्रण का गलनांक घटकर लगभग 1173 K हो जाता है तथा चालकता में पर्याप्त

वृद्धि हो जाती है जिससे ऐलुमिना भी सुचालक बन जाता है।



चित्र 6.10 : हॉल–हेराल्ट प्रक्रम से गलित एलुमिना का वैद्युत अपघटन सेल

हॉल–हेराल्ट प्रक्रम में प्रयुक्त विद्युत अपघटनी सेल स्टील से बनी टंकी होती है जिसमें उपर्युक्त गलित मिश्रण लिया जाता है। इस मिश्रण के ऊपर कार्बन (कोक) चूर्ण की परत फैलायी जाती है जो इसको ठंडा होने से बचाती है अर्थात् विकिरण से होने वाली ऊष्मीय हानि (Heat Loss) रूक जाती है। साथ ही इससे कार्बन ऐनोड की खपत भी कम हो जाती है।

स्टील की टंकी की भीतरी सतह पर कार्बन का अस्तर लगा होता है जो स्वयं कैथोड का कार्य करता है। सेल में ग्रेफाइट (या कार्बन) की छड़े लटकी होती है जो ऐनोड का कार्य करती है। इसके समानान्तर क्रम में एक बल्ब लगा होता है। जब सेल में ऐलुमिना की मात्रा कम हो जाती है तो प्रतिरोध में वृद्धि के कारण बल्ब जलने लगता है। ऐसी स्थिति होने पर सेल में ऐलुमिना डाला जाता है जिससे वैद्युत अपघटन निरन्तर होता है।

सेल में होने वाली वैद्युत अपघटनी अभिक्रियाओं के लिए निम्न दो अवधारणाएं प्रचलित है–

(1) प्रथम अवधारणा जो कि अधिक प्रचलित है, के अनुसार पहले 'ऐलुमिना' का आयनन होता है।

कैथोड पर
$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{(गलित)}}{Al_2O_3} \xrightarrow{\text{वैद्युत अपघटन}} 2Al^{3+} + 3O^{2-} \\ Al^{3+} 3e^- \longrightarrow Al\ (l) \end{array}\right\}$$

ऐनोड पर
$$\left\{\begin{array}{l} O^{2-} \longrightarrow O + 2e^- \\ O + O \longrightarrow O_2 \\ 4C + 3O_2 \longrightarrow 2CO + 2CO_2 \end{array}\right\}$$

या
$$\boxed{\begin{array}{c} 2C + O_2 \longrightarrow 2CO \\ 2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \end{array}}$$

अतः इससे ग्रेफाइट छड़ो (एनोड़) का क्षरण (Corrosion) होता है जिन्हें समय–समय पर बदलना पड़ता है। ऐलुमिनियम के एक किलोग्राम उत्पादन पर ऐनोड छड़ (ग्रेफाइट) का 0.5 किलोग्राम कार्बन जल जाता है।

(2) द्वितीय अवधारणा के अनुसार सेल में विद्युत धारा प्रवाहित कराने पर पहले "क्रायोलाइट" का आयनन होता है–

$$\underset{\text{(गलित क्रायोलाइट)}}{Na_3AlF_6} \xrightleftharpoons{\text{वैद्युत अपघटन}} 3NaF + Al\,F_3$$

$$AlF_3 \xrightleftharpoons{\text{वैद्युत अपघटन}} Al^{3+} + 3F^-$$

कैथोड पर $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al\ (l)$

ऐथोड पर $F^- \longrightarrow F + e^-$

$$2Al_2O_3 + 3C \longrightarrow 4Al + 3CO_2$$

ऐनोड पर Al_2O_3 का AlF_3 में परिवर्तन होता है जिसके पुनः आयनन से वैद्युत अपघटन प्रक्रम निरन्तर चलता रहता है।

संपूर्ण अभिक्रिया को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है–

$$2Al_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,Al + 2CO_2$$

प्राप्त ऐलुमिनियम गलित अवस्था में सैल के पैंदे में एकत्र होता है जिसे टोंटी की सहायता से बाहर निकालते है। इससे प्राप्त ऐलुमिनियम धातु लगभग 99.5% तक शुद्ध होती है। संपूर्ण प्रक्रम वैद्युत धातुकर्म(Electrometallurgy) कहलाता है।

रद्दी कॉपर से कॉपर (तांबा) धातु का निष्कर्षण (हाइड्रो धातुकर्म **(Hydrometallurgy)**–

इसमें अशुद्ध धातु अयस्क को उसके विलेय संकुल में परिवर्तित कराते है पुनः किसी प्रबल अपचायक धातु द्वारा विस्थापन कराया जाता है जिससे शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है। इसमें अम्ल द्वारा निक्षालन कराया जाता है तथा हाइड्रोजन गैस प्रवाहित की जाती है अतः इसे जल धातुकर्म या हाइड्रो धातुकर्म कहते है।

निम्न कोटि कॉपर अयस्क अर्थात् अपकृष्ट तांबे में कॉपर की प्रतिशत मात्रा बहुत कम होती है। इसे अम्ल/जीवाणु द्वारा निक्षालन कराया जाता है जिसके कारण कॉपर आयन विलयन में आ जाते है। इस विलयन में रद्दी लोहे की छीलन डालने या हाइड्रोजन गैस प्रवाहित कराने पर कॉपर आयनों का कॉपर धातु में अपचयन हो जाता है।

$$Cu^{2+}(aq) + \underset{\text{छीलन}}{Fe(s)} \longrightarrow Cu(s) + Fe^{2+}(aq)$$

या $Cu^{2+}(aq) + H_2(g) \longrightarrow Cu(s) + 2H^+(aq)$

हम यह जानते है कि वैद्युत रासायनिक सक्रियता श्रेणी में जिंक धातु की क्रियाशीलता आयरन से अधिक होती है। अतः जिंक द्वारा अपचयन अधिक शीघ्रता से होता है किन्तु जिंक धातु, लोहे से अधिक कीमती होने के कारण रद्दी जिंक के स्थान पर रद्दी लोहे का उपयोग अधिक लाभकारी एवं उपयुक्त होता है।

ऑक्सीकरण–अपचयन विधि से तत्वों का निष्कर्षण–

इस विधि से अधातु तत्वों को निष्कर्षण कराया जाता है। उदाहरणार्थ–समुद्री जल या NaCl के सान्द्र जलीय विलयन जिसे "ब्राइन" (Brine) भी कहते है। इसका वैद्युत अपघटन कराने पर क्लोरीन का सरलता से निष्कर्षण हो जाता है। वैद्युत अपघटन की अभिक्रिया निम्न प्रकार से होती है–

$$\underset{\text{ब्राइन}}{NaCl\,(aq)} \xrightleftharpoons{\text{वैद्युत अपघटन}} Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O \xrightleftharpoons{\text{वैद्युत अपघटन}} H^+ + OH^-$$

कैथोड़ पर (अपचयन) $H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$ $\left[\begin{matrix}H^+ \text{ का विभव } (E^o) \\ Na^+ \text{ से अधिक होता है}\end{matrix}\right]$

ऐनोड़ पर (ऑक्सीकरण) $Cl^-_{(aq)} \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

ऐनोड पर यद्यपि जल के विभव (E^o) का मान $Cl^-(aq)$ की तुलना में कम होने के कारण वरीयता मिलनी चाहिए किन्तु ऑक्सीजन के अधिविभव (overvoltage) के कारण ऐनोड पर पहले Cl^- का ऑक्सीकरण हो जाता है। समग्र आयनिक अभिक्रिया इस प्रकार है–

$$2Cl^-(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow 2OH^-\,(aq) + H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \quad \Delta G^o = +\,422\text{ kJ}$$

सूत्र $\Delta G^o = -nFE^o$ की सहायता से इस अभिक्रिया के लिए E^o का मान 2.2 वोल्ट प्राप्त होता है। अतः उपर्युक्त अभिक्रिया में वैद्युत अपघटन के लिए बाह्य विद्युत वाहक बल (emf) का मान 2.2 वोल्ट से अधिक रखना पड़ेगा। अन्य बाधकों की उपस्थिति होने पर अतिरिक्त emf की आवश्यकता होती है।

यदि वैद्युत अपघट्य के रूप में ब्राइन के स्थान पर गलित NaCl लिया जाये तो कैथोड पर Na धातु प्राप्त होती है तथा NaOH नहीं बनता है क्योंकि इसमें जल अनुपस्थित होता है।

$$\underset{\text{(गलित)}}{NaCl} \xrightleftharpoons{\text{वैद्युत अपघटन}} Na^+ + Cl^-$$

कैथोड़ पर (अपचयन) $Na^+ + e^- \longrightarrow Na^o$

ऐनोड़ पर (ऑक्सीकरण) $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$

इसी प्रकार सोने व चांदी के निष्कर्षण में जब इनके अयस्कों का निक्षालन NaCN द्वारा कराया जाता है, तो यह भी एक ऑक्सीकरण अभिक्रिया होती है। इसके पश्चात् जिंक धातु द्वारा विस्थापन (अपचयन) कराया जाता है। इसकी समस्त अभिक्रियाओं का विस्तृत वर्णन पूर्व में किया जा चुका है।

धातु का शोधन या परिष्करण (Purification or Refining of the Metal)–

विभिन्न निष्कर्षण विधियों से प्राप्त धातु अशुद्ध होती है, इसे कच्ची धातु या क्रुड धातु (Crude metal) कहते है। इसमें निम्न अशुद्धियाँ उपस्थित होती है जिन्हें दूर किया जाना आवश्यक है–

(1) धातुओं के अन अपचयित ऑक्साइड

(2) धातुमल तथा गालक

(3) अन्य अनचाही धातुएं

(4) अधातुएं जैसे C, Si, P, S, Asआदि

धातु एवं इनमें उपस्थित अशुद्धियों की प्रकृति/गुण के आधार पर इनके शोधन की कई विधियां प्रयोग में लाई जाती है जिनमें से कुछ निम्न है–

(क) आसवन (Distillation)

(ख) द्रवीकरण (या द्राव गलन परिष्करण) (Liquation)

(ग) दण्ड विलोडन (Poling)

(घ) वैद्युत अपघटनी शोधन (Electrorefining)

(च) क्षेत्र परिशोधन (Zone refining)

(छ) वाष्प प्रावस्था परिष्करण (Vapour Phase Refining)

- (i) मॉण्ड प्रक्रम (Mond's Process)
- (ii) वॉन आरकैल विधि (Van Arkel Method)

(ज) वर्ण लेखिकी (क्रोमेटोग्राफी) (Chromatography) विधि

(क) आसवन (Distillation)– यह कम क्वथनांक वाली धातुओं के शोधन के लिए उपयोगी होती है जिसमें अवाष्पशील अशुद्धियाँ उपस्थित होती है। उदाहरणार्थ जिंक, पारा आदि अशुद्ध धातुओं का शोधन कराने हेतु पहले वाष्पन कराया जाता है इसके पश्चात् ठंडा करने (संघनन) पर शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है।

(ख) द्रवीकरण (या द्राव गलन परिष्करण) (Liquation)– इसके द्वारा कम गलनांक वाली धातुओं जैसे टिन, लैड, बिस्मथ आदि का शोधन कराया जाता है। इस विधि में अशुद्ध धातु को परावर्तनी भट्टी के ढलवे तल पर रखकर कार्बन मोनो ऑक्साइड के अक्रिय वातावरण में गर्म

कराया जाता है। कम गलनांक वाली धातु पिघलकर नीचे की ओर बहती है जिसको पात्र में एकत्र कर लिया जाता है। अलगनीय अशुद्धियाँ तल पर ही रह जाती है।

(ग) दण्ड विलोडन **(Poling)–** यह कॉपर धातु में उपस्थित कॉपर ऑक्साइड की अशुद्धि को दूर करने हेतु उपयोगी विधि है। इसमें पिघली अशुद्ध धातु को पात्र में लेकर हरी लकड़ी के लठ्ठों (दण्डो) से हिलाया जाता है। इस दौरान हरी लकड़ी के दण्डों से निकलने वाली गैसें धातु ऑक्साइड का अपचयन कर देती है। अशुद्धियाँ गैस रूप में SO_2, As_2O_3 आदि या परत (Scum) के रूप में पृथक हो जाती है।

(घ) वैद्युत अपघटनी शोधन **(Electro refining)–** यह एक प्रकार की सेल युक्ति है जिसमें अशुद्ध धातु की मोटी पट्टिका या छड़ को ऐनोड़ के रूप में तथा उसी धातु की शुद्ध पतली पट्टिका को कैथोड़ के रूप में काम लिया जाता है। इसी धातु के उपयुक्त लवण के अम्लीय विलयन को वैद्युत अपघट्य के रूप में प्रयुक्त किया जाता है। वैद्युत अपघटन कराने पर, ऐनोड पर ऑक्सीकरण होता है जिससे धातु आयन विलयन में चले जाते है जो शुद्ध धातु से बने कैथोड़ की ओर गमन करते है। कैथोड़ पर e- ग्रहण कर शुद्ध धातु अवक्षेपित हो जाती है।

तांबा (कॉपर) तथा जस्ता (जिंक) आदि का शोधन वैद्युत अपघटनी विधि से किया जाता है।

उदाहरणार्थ– ताँबे का वैद्युत अपघटनी शोधन

ऐनोड– अशुद्ध Cu धातु की मोटी पट्टिका

कैथोड– शुद्ध Cu धातु की पतली पट्टिका

वैद्युत अपघट्य– कॉपर सल्फेट का अम्लीय विलयन ($CuSO_4$ + तनु H_2SO_4)

ऐनोड पर (ऑक्सीकरण) $\underset{\text{(अशुद्ध कॉपर)}}{Cu(s)} \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

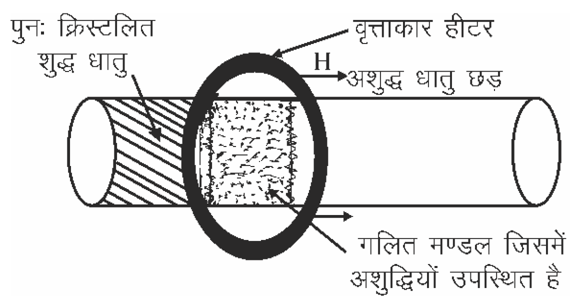
कैथोड पर (अपचयन) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow \underset{\text{(शुद्ध कॉपर)}}{Cu(s)}$

कम क्रियाशील धातुएं जैसे सिल्वर, गोल्ड, प्लेटिनम, सिलीनियम, टेल्युरियम, एन्टीमनी आदि अशुद्धियों के रूप में ऐनोड पर जमा हो जाती है इसे "ऐनोड पंक" (Anode mud) कहते है।

इन बहुमूल्य धातुओं को पुनः प्राप्त करने से शोधन प्रक्रम की लागत कम की जा सकती है।

(च) क्षेत्र परिशोधन (या जोन परिष्करण) (**(Zone refining)–** अर्द्ध चालकों में अतिशुद्ध सिलिकॉन (Si) तथा जर्मेनियम (Ge) की आवश्यकता होती है जिनको शोधित करने के लिए क्षेत्र परिशोधन या जोन परिशोधन विधि काम में ली जाती है। यह इस सिद्धान्त पर आधारित है कि पिघली अवस्था में अशुद्ध धातु को ठंडा करने पर केवल शुद्ध धातु का क्रिस्टलन होता है। अशुद्धियाँ गलित अवस्था में जोन में शेष रह जाती है।

इसमें अशुद्ध धातु की पतली छड़ को वृताकार चलित हीटर में अक्रिय गैस के वातावरण में गर्म कराया जाता है। हीटर क्षेत्र में धातु पिघलती है। हीटर के आगे बढ़ने पर अशुद्धियाँ भी पिघले हुए भाग के साथ आगे बढ़ती है। इस प्रकार अशुद्धियाँ दूसरे छोर पर पहुंच जाती है। प्रक्रम को बार–बार दोहराने से शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है।



चित्र 6.11 : जोन (मण्डल) परिष्करण (**Ge** या **Si** का शोधन)

(छ) वाष्प प्रावस्था परिष्करण **(Vapour Phase Refining)–** यह एक रासायनिक प्रक्रम है जिसमें धातु को उसके वाष्पशील यौगिक में परिवर्तित करके एकत्र कर लिया जाता है। बाद में इस वाष्पशील यौगिक का विघटन कराने पर शुद्ध धातु प्राप्त हो जाती है।

(i) मॉण्ड प्रक्रम (निकैल धातु शोधन)– इसमें अशुद्ध निकैल धातु को कार्बन मोनो ऑक्साइड के साथ 330-350 K ताप पर गर्म कराने पर पहले निकैल टेट्रा कार्बोनिल संकुल प्राप्त होता है। अब इसे ओर अधिक ताप 450-470 K पर गर्म कराने पर विघटन होता है जिससे शुद्ध निकैल धातु प्राप्त हो जाती है।

$$\underset{\text{(अशुद्ध निकैल)}}{Ni} + 4CO \xrightarrow{330-350\,K} [Ni(CO)_4]$$

$$[Ni(CO)_4] \xrightarrow{450-470\,K} \underset{\text{(शुद्ध निकैल)}}{Ni} + 4CO$$

(ii) वॉन आर्केल विधि– यह भी एक रासायनिक विधि है जिसमें जर्कोनियम, टाइटेनियम आदि धातुओं को अतिशुद्ध अवस्था में प्राप्त किया जाता है। इस विधि में अशुद्ध Zr, Ti आदि धातुओं को निर्वात में आयोडीन के साथ गर्म कराने पर पहले कम ताप पर इनके वाष्पशील धातु आयोडाइड यौगिक (अस्थायी) बनते है। इन धातु आयोडाइड यौगिक को टंगस्टन तंतु पर विद्युत धारा द्वारा 1700–1800K ताप पर गर्म विघटन कराने पर शुद्ध धातु तन्तु पर एकत्र हो जाती है।

$$\underset{\text{अशुद्ध}}{Zr} + 2I_2 \xrightarrow{870\,K} ZrI_4$$

$$ZrI_4 \xrightarrow[\text{(टंगस्टन तंतु)}]{1800\,K} \underset{\text{शुद्ध}}{Zr} + 2I_2$$

इसी प्रकार

$$\underset{\text{(अशुद्ध)}}{Ti} + 2I_2 \xrightarrow{500\,K} TiI_4$$

$$TiI_4 \xrightarrow{1700\,K\,\text{(टंगस्टन तंतु)}} \underset{\text{शुद्ध}}{Ti} + 2I_2$$

(ज) वर्ण लेखिकी (क्रोमेटोग्राफी) विधियां–

वे तत्व या पदार्थ जो प्रकृति में अत्यन्त सूक्ष्म मात्रा में पाये जाते है इनके मिश्रण में घटक (तत्व या यौगिक) की पहचान, शोधन तथा पृथक्करण करने के लिए वर्णलेखिकी विधि काम में ली जाती है।

यह अधिशोषण तकनीक है जो मिश्रण की दो प्रावस्थाओं (Phases) के मध्य वितरण पर आधारित है। इसमें एक स्थिर प्रावस्था तथा दूसरी गतिमान प्रावस्था होती है। गतिमान प्रावस्था के रूप में कोई द्रव या गैस होती है जबकि स्थिर प्रावस्था के रूप में ठोस अधिशोषक स्तंभ (Adsorbent Column) या वर्ण लेखिकी पत्र (Chromatographic paper) काम में लिया जाता है।

स्थिर प्रावस्था के रूप में किसी ठोस अधिशोषक पदार्थ का चयन इस सिद्धान्त पर आधारित है कि मिश्रण के विभिन्न घटकों की अधिशोषण क्षमता भिन्न–भिन्न होती है। यह स्थिर एवं गतिमान प्रावस्थाओं की भौतिक अवस्था, प्रकृति गमन के प्रक्रम पर निर्भर होने के कारण तथा इसके बारे में जानकारी प्रदान करती है अतः इसे वर्णलेखिकी कहते है।

अधिशोषण सिद्धान्त के आधार तथा गतिशील व स्थिर प्रावस्थाओं की प्रकृति के आधार पर वर्णलेखिकी को निम्न प्रकार से वर्गीकृत किया गया है–

(i) अधिशोषण वर्ण लेखिकी (Adsorption Chromatography)

(ii) वितरण वर्ण लेखिकी (Partition Chromatography)

(iii) आयन–विनिमय वर्ण लेखिकी (Ion-Exchange Chromatography)

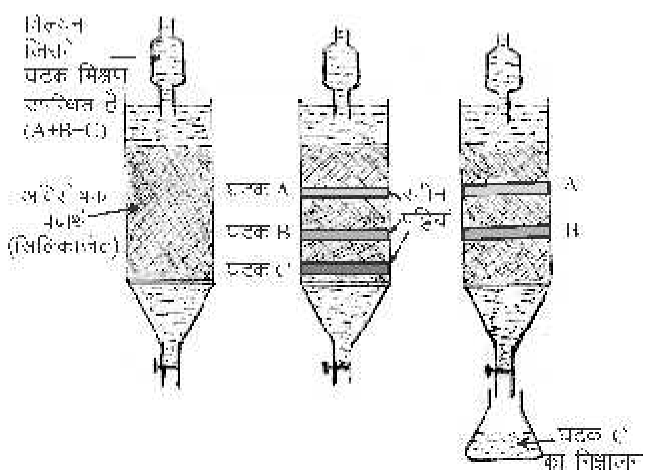
अधिशोषण वर्णलेखिकी में स्तंभ वर्णलेखिकी तथा वितरण वर्णलेखिकी में कागज (पेपर) वर्णलेखिकी आती है।

इनका विस्तृत वर्णन कक्षा XI की पाठ्यपुस्तक में किया गया है।

स्तंभ वर्णलेखिकी (या कॉलम क्रोमेटोग्राफी)–

प्रकृति में सूक्ष्म मात्रा में पाये जाने वाले तत्वों के शुद्धिकरण में यह अधिक उपयोगी विधि है क्योंकि इसमें उपस्थिति अशुद्धियों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता नहीं होती है। इसी कारण स्तंभ वर्णलेखिकी तकनीक सूक्ष्म घटकों की पहचान करने एवं शुद्ध करने में महत्वपूर्ण एवं प्रभावी विधि है।

विधि का वर्णन– इस विधि में बेलनाकार कॉच का स्तंभ या कॉलम (ब्यूरेट भी लिया जा सकता है) लिया जाता है। स्तंभ के नीचे के सिरे पर टोंटी (रोंधनी) लगी होती है। स्तंभ में अधिशोषक पदार्थ को उपयुक्त द्रव के साथ पेस्ट बनाकर भर दिया जाता है। अधिशोषक पदार्थ ऐसा होना चाहिए जो द्रव में अविलेय हो तथा मिश्रण में उपस्थित घटकों जिन्हें पृथक किया जाना हो से कोई रासायनिक क्रिया नहीं करता हो। सामान्यतः अधिशोषक पदार्थ के के रूप में ऐलुमिना, सिलिका जैल, केल्शियम कार्बोनेट, स्टार्च, सेलुलोस आदि में से कोई एक काम में लिया जाता है। घटकों के मिश्रण को, उपयुक्त विलायक या निक्षालक (जो किसी से क्रिया नहीं करें) में विलेय करते है। इस विलयन को स्तंभ के ऊपरी सिरे पर धीरे–धीरे डालते है। विभिन्न घटक उनकी भिन्न–भिन्न अधिशोषण क्षमता के आधार पर भिन्न–भिन्न ऊंचाई पर अधिशोषित होते है। यह प्रक्रिया निक्षालन कहलाती है।



चित्र 6.12 : अधिशोषण वर्ण लेखिकी (प्रायोगिक विधि)

सबसे अधिक अधिशोषित होने वाला घटक स्तंभ के ऊपरी सिरे के अधिक निकट रहता है तथा सबसे कम अधिशोषित होने वाला घटक स्तंभ में तेजी से गति करता हुआ सबसे नीचे की ओर अधिशोषित होता है। इस प्रकार विभिन्न घटक स्तंभ में बैण्डों या पट्टियों के रूप में पृथक हो जाते है। इन बैंण्डों की पहचान भिन्न–भिन्न रंगों अथवा पराबैंगनी प्रकाश द्वारा की जाती है। इन बैण्डों को स्तंभ से बाहर निकालते है तथा काटकर पृथक कर लिया जाता है। प्रत्येक घटक को निरूपित करने वाली बैण्ड को उपयुक्त विलायक में घोल कर निष्कर्षण कराते है। इस विलयन का सान्द्रण एवं क्रिस्टलन कराने पर शुद्ध पदार्थ (घटक) प्राप्त होता है।

एल्युमिनियम, कॉपर, जिंक एवं आयरन के अनुप्रयोग (उपयोगिता)

(A) एलुमिनियम के अनुप्रयोग (उपयोगिता)–

(i) वेल्डिंग कार्य में अपचायक के रूप में।

(ii) सिगरेट, चॉकलेट आदि के रेपर (पतली पन्नी) के रूप में

(iii) बिजली के तारों, मोटर व डायनमों में कोइल निर्माण

(iv) क्रोमियम एवं मैंग्नीज धातु के निष्कर्षण में

(v) ऐलुमिनियम चूर्ण का उपयोग पेन्ट (प्रलेप) के रूप में– उदाहरणार्थ फोटोग्राफी में बल्ब में चमक उत्पन्न करने में।

[B] कॉपर के अनुप्रयोग–

(i) विद्युत का सुचालक होने के कारण कॉपर प्लेट, कैलोरी मापी, विद्युत केबलों (तारों) एवं उपकरणों के निर्माण में।

(ii) सोने एवं चांदी के आभूषणों को कठोर बनाने में।

(iii) कवक नाशी (Fungicides) के रूप में– $CuSO_4$

[C] जिंक के अनुप्रयोग–

1. बैटरियों में
2. गोल्ड एवं सिल्वर धातु निष्कर्षण में (साइनाइड विधि)
3. लोहे के गैल्वेनीकरण (जंग से बचाने) में
4. मिश्र धातु निर्माण (पीतल, जर्मन सिल्वर आदि)
5. जिंक चूर्ण को अपचायक के रूप में।

[D] आयरन (लोहा) के अनुप्रयोग–

1. ढलवां लोहे की उपयोगिता– रेलवे में स्लीपर कोच, गटर पाइप, खिलौने, स्टोव आदि निर्माण
2. पिटवा लोहे की उपयोगिता– तारों, चेनों, कीले, बोल्टो, लंगर, कृषि उपकरण, भवन आदि के निर्माण में

3. इस्पात (स्टील) की उपयोगिता–

क्र.सं.	नाम	संघटन	उपयोग
1	स्टेन लैस स्टील	(73% Fe + 18%Cr +8%Ni + C)	ऑटो मोबाइल कलपुर्जे, बर्तन, साइकिल, ब्लैड, घड़ियों के केस निर्माण
2.	निकल स्टील	(97% Fe + 2.5% Ni + 0.5%C)	वायुयान के पुर्जे, गियर, तारों, ड्रिलिंग मशीनरी निर्माण
3.	इन्वार	(64%Fe + 36% Ni)	पेंडूलम, मापक यंत्र, मीटर स्केल निर्माण
4.	टंगस्टन स्टील	(94%Fe + 5% W + C)	उच्चदाब पर काटने वाले औजार निर्माण
5.	मैंगनीज स्टील	(86%Fe + 13% Mn + C)	मजबूत तिजोरी, रेलवे लाइनों के निर्माण
6.	क्रोम स्टील	(98%Fe + 2% Cr)	बेयरिंग, काटने की रेती आदि के निर्माण में

अभ्यास के प्रश्न–

1. ऐलुमिनियम एवं आयरन के ऑक्साइड अयस्क का नाम एवं रासायनिक सूत्र लिखिए।
2. धातुमल किसे कहते है? एक उदाहरण से समझाइये।
3. कॉपर के सल्फाइड व ऑक्साइड अयस्क का नाम एवं रासायनिक सूत्र लिखिए।
4. प्रकृति में मुक्त अवस्था में पायी जाने वाली किन्ही दो धातुओं के नाम लिखिए।
5. भूपर्पटी में सर्वाधिक मात्रा में उपस्थित धातु का नाम लिखिए।
6. जिंक के सल्फाइड व ऑक्साइड अयस्क का नाम एवं रासायनिक सूत्र लिखिए।
7. खनिज एवं अयस्क में क्या अन्तर होता है? स्पष्ट कीजिए।
8. ढलवां लोहा एवं पिटवां लोहा में कार्बन की प्रतिशतता

कितनी होती है?

9. जर्मन सिल्वर का संघटन बताइये।

10. ऐनोड पंक किसे कहते है?

11. फेन प्लवन विधि में संग्राही एवं फेन स्थायीकारक के नाम व भूमिका दीजिए।

12. बॉक्साइट अयस्क में उपस्थित किन्दी दो अशुद्धियों के नाम लिखिए।

13. निकल धातु शोधन के मॉण्ड प्रक्रम से संबंधित रासायनिक अभिक्रियाएँ लिखिए।

14. सिल्वर एवं गोल्ड का वैद्युत लेपन करने हेतु इनके कौनसे संकुल आयनों का उपयोग करते है।

15. झाग प्लवन विधि में अवनमक की क्या भूमिका है?

16. नीलम एवं रूबी रत्न प्रस्तर किसके अशुद्ध रूप है?

17. धातु के वैद्युत शोधन में ऐनोड एवं कैथोड़ किस धातु के बने होते है?

18. ऐलुमिनो थर्माइट प्रक्रम में क्रोमियम ऑक्साइड के अपचयन की रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

19. अम्लीय एवं क्षारीय गालक के एक–एक उदाहरण का नाम व सूत्र लिखिए।

20. Al धातु के निष्कर्षण में निक्षालन (Leaching) का क्या महत्व है?

21. निस्तापन एवं भर्जन को उदाहरण सहित समझाइये।

22. मण्डल परिष्करण प्रक्रम का नामांकित चित्र बनाइये। यह विधि मुख्य रूप से किसमें उपयोगी है?

23. एलुमिनियम के निष्कर्षण के लिए वैद्युत अपघटनी सेल का नामांकित चित्र बनाइए तथा इसमें होने वाली संपूर्ण अभिक्रिया लिखिए।

24. विद्युत अपघटनी विधि से तांबे का शोधन कैसे किया जाता है, आवश्यक समीकरण की सहायता से समझाइये।

25. एलिंघम आरेख की सहायता से हेमेटाइट अयस्क के अपचयन में ऊष्मा गतिकी सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए।

26. झाग प्लवन विधि में प्रयुक्त निम्न पदों के उदाहरण दीजिए।

    (i) झाग कारक
    (ii) प्लवनकारक / संग्राही
    (iii) फेन स्थायीकारक
    (iii) सक्रिय कारक
    (v) अवनमक (डिप्रेशर)

27. ऐलुमिनियम के धातुकर्म में निम्न की उपयोगिता बताइये।

    (i) क्रायोलाइट (ii) कार्बन या कोक चूर्ण
    (iii) ग्रेफाइट छड़

28. हॉल हेराल्ट विधि द्वारा बॉक्साइट अयस्क से ऐलुमिना प्राप्त करने में होने वाली रासायनिक अभिक्रियाएं लिखिए। इसके वैद्युत अपघटनी सेल का नामांकित चित्र बनाइए।

29. निम्न के उदाहरण देते हुए संक्षिप्त टिप्पणी कीजिए।

    (i) उताप धातुकर्म (पाइरोमेटलर्जी)
    (ii) वैद्युत धातुकर्म (इलेक्ट्रोमेटलर्जी)
    (iii) जल धातुकर्म (हाइड्रोमेटलर्जी)

30. कॉपर ऑक्साइड के अपचयन में बेसेमर परिवर्तक में सिलिका का अस्तर क्यों लगाया जाता है? इसमें होने वाली अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए। परिवर्तक का नामांकित चित्र बनाइए।

31. (a) सिल्वर के धातुकर्म में सिल्वर धातु के निक्षालन के लिए वायु की उपस्थिति में किस विलयन का उपयोग किया जाता है, इसमें होने वाली अभिक्रिया का समीकरण लिखिए।

(b) आयरन ऑक्साइड से आयरन प्राप्त करने के लिए वात्या भट्टी में कम ताप परास (ताप $<1073K$) पर C एवं CO में से कौन अच्छा अपचायक होता है? क्यों?

32. कॉपर अयस्क (या रद्दी कॉपर) जिसमें कॉपर की मात्रा कम होती है, के निक्षलन से कॉपर निष्कर्षण हेतु किस अपचायक का उपयोग किया जाता है? समझाइये।

33. धातुओं के शोधन में निम्न विधियों के सिद्धान्तों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए–

    (i) वैद्युत अपघटनी शोधन
    (ii) वॉन आरकैल विधि
    (iii) वर्ण लेखिकी
    (iv) द्रवीकरण (या द्राव गलन परिष्करण)

34. लोहे के धातुकर्म में वात्या भट्टी में विभिन्न क्षेत्रों में होने वाली अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए। वात्या भट्टी का नामांकित चित्र बनाइए।

35. झाग प्लवन विधि से किन धातु अयस्कों का सान्द्रण किया जाता है? इस विधि का संक्षिप्त वर्णन कीजिए एवं नामांकित चित्र बनाइए।

36. कॉपर अयस्क के धातुकर्म में परावर्तनी भट्टी में होने वाली अभिक्रिओं के समीकरण दीजिए। परावर्तनी भट्टी का नामांकित चित्र बनाइए।

37. निम्न पर टिप्पणी लिखिए–
(i) आधात्री (गैंग)/मेट्रिक्स
(ii) गालक
(iii) धातुमल

38. निम्नलिखित विधियों द्वारा धातु शोधन का संक्षिप्त वर्णन कीजिए।
(i) दण्ड विलोडन (ii) क्षेत्र (जोन) परिशोधन

39. Cr_2O_3 निर्माण के लिए ΔG^o का मान -540 $kJmol^{-1}$ है तथा Al_2O_3 निर्माण के लिए ΔG^o का मान -827 $kJmol^{-1}$ है। क्या Al धातु द्वारा Cr_2O_3 का अपचयन संभव है?

40. निम्न अभिक्रियाओं को पूर्ण संतुलित कीजिए–
(i) $2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow$ .... + ...
(ii) $Ag_2S + NaCN \longrightarrow$ .... + ...
(iii) $Al_2O_3 + NaOH \longrightarrow$ .... + ...
(iv) $CuFeS_2 + O_2 \longrightarrow$ .... + ...+ SO_2
(v) Cu_2S + ... $\longrightarrow Cu + SO_2$

❑❑❑