अध्याय–1

आयतनात्मक विश्लेषण
(Volumetric Analysis)

अनुमापन (Titration):

ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सहायता से अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने की विधि को अनुमापन कहते हैं।

(अ) एकल अनुमापन (Single Titration) :

यहाँ अज्ञात व ज्ञात विलयन के मध्य सीधी रासायनिक क्रिया सम्भव है। अतः इनके मध्य सीधी क्रिया करवाकर अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करते हैं। जैसे – सोडियम कार्बोनेट विलयन की सान्द्रता ऑक्सेलिक अम्ल के विलयन की सहायता से ज्ञात करना।

(ब) द्विअनुमापन (Double Titration) :

जब अज्ञात व ज्ञात विलयन के मध्य सीधी रासायनिक क्रिया सम्भव नहीं हो तो माध्यमिक विलयन की सहायता ली जाती है। पहले ज्ञात विलयन से माध्यमिक विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है, फिर माध्यमिक विलयन की सहायता से अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है। जैसे – अज्ञात सोडियम कार्बोनेट की ज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन की सहायता से सान्द्रता ज्ञात करने में माध्यमिक विलयन के रूप में ऑक्सेलिक अम्ल का विलयन प्रयोग में लाया जा सकता है।

अनुमापन में प्रयुक्त कुछ पदों की परिभाषाएँ (Definition of terms used in Titration) :

(अ) अनुमाप्य (Titre) – वह विलयन जिसमें उपस्थित पदार्थ की मात्रा (सान्द्रता) ज्ञात की जाती है, यह अज्ञात विलयन भी कहलाता है। इसे पीपेट द्वारा कोनिकल फ्लास्क में लिया जाता है।

(ब) अनुमापक (Titrant) – वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है। इसे मानक या ज्ञात विलयन भी कहते हैं, इसे ब्यूरेट में लिया जाता है।

(स) मानक विलयन (Standard Solution) या ज्ञात विलयन (Known Solution) – वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात होती है उसे मानक या ज्ञात विलयन कहते हैं।

(द) अज्ञात विलयन (Unknown Solution) – वह विलयन जिसकी सान्द्रता ज्ञात की जाती है उसे अज्ञात विलयन कहते हैं।

(य) माध्यमिक विलयन (Intermediate Solution) – वह विलयन जो अज्ञात व ज्ञात दोनों विलयनों से अभिक्रिया कर सकता है। ज्ञात विलयन की सहायता से माध्यमिक विलयन की सान्द्रता ज्ञात करते हैं तथा माध्यमिक विलयन की सहायता से अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करते हैं।

(र) सूचक (Indicator) – वह विलयन जो रंग परिवर्तन द्वारा अन्तिम बिन्दु की जानकारी देता है उसे सूचक कहते हैं।

(ल) अन्तिम बिन्दु (End Point) – वह बिन्दु (ब्यूरेट का पाठ्यांक) जिस पर सूचक के रंग परिवर्तन द्वारा अभिक्रिया की पूर्णता का पता चलता है, अन्तिम बिन्दु कहलाता है।

(व) तुल्य बिन्दु (Equivalent Point) – वह बिन्दु जिस पर अनुमापक एवं अनुमाप्य की अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है तुल्य बिन्दु अथवा रससमीकरणमितीय बिन्दु (Stoichiometric Point) कहलाता है। यह अन्तिम बिन्दु से एक बूंद पूर्व की स्थिति होती है,इस पर रंग नहीं दिखाई देता है।

मानक पदार्थ (Standard Substance):

अनुमापन में मानक विलयन बनने की दृष्टि से पदार्थों को दो समूहों में बाँटा गया है –

(i) प्राथमिक मानक – वे पदार्थ जिनकी सही मात्रा तोलकर आसुत जल में विलेय करके मानक विलयन बनाया जा सकता है, प्राथमिक मानक कहलाते हैं। उदाहरण के लिए कॉपर सल्फेट, फेरस अमोनियम सल्फेट, सिल्वर नाइट्रेट, ऑक्सेलिक अम्ल, सोडियम कार्बोनेट आदि पदार्थ प्राथमिक मानक है। प्राथमिक मानक पदार्थ में निम्नखित गुण होने चाहिए–

(अ) पदार्थ उच्च स्तर की शुद्धता में सुगमता से उपलब्ध होना चाहिए।

(ब) पदार्थ आर्द्रताग्राही एवं उत्फुल्ल नहीं होना चाहिए।

(स) पदार्थ का तुल्यांकी भार उच्च होना चाहिए जिससे तोलने में थोड़ी त्रुटि रह जाने पर भी परिणाम में अधिक अन्तर नहीं पडे।

(द) पदार्थ आसुत जल में पूर्णतः विलेय होना चाहिए तथा विलयन को रखने पर उसका विघटन नहीं होना चाहिए।

(य) किसी एक मानक विलयन के साथ पदार्थ की क्रिया तात्क्षणिक एवं रससमीकरणमितिक होनी चाहिए।

(ii) द्वितीयक मानक – वे पदार्थ जिनमें उपर्युक्त गुण नहीं पाये जाते हैं तथा जिनकी तुली हुई मात्रा को आसुत जल में विलय करके मानक विलयन नहीं बनाया जा सकता है, द्वितीयक मानक कहलाते हैं। जैसे– सोडियम हाइड्रॉक्साइड, पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड, सोडियम थायोसल्फेट, पोटेशियम परमैंगनेट, सल्फ्यूरिक अम्ल, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल आदि। ऐसे पदार्थों का मानक विलयन बनाने के लिए पहले इनका इच्छित सान्द्रता से कुछ अधिक सान्द्रता का विलयन बनाकर उसका मानकीकरण प्राथमिक मानक द्वारा करते हैं। जैसे सोडियम हाइड्रॉक्साइड का मानकीकरण ऑक्सेलिक अम्ल विलयन से और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन का मानकीकरण सोडियम कार्बोनेट विलयन से करते हैं।

द्विअनुमापन की कार्यविधि :

1. ज्ञात विलयन (मानक विलयन) तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन – मानक विलयन द्वारा माध्यमिक विलयन का मानकीकरण करने हेतु द्विअनुमापन के प्रथम चरण में मानक विलयन तथा माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन किया जाता है।

प्रयोग हेतु उपकरण समायोजित कर, पीपेट तथा कॉनिकल फ्लास्क को मानक विलयन की थोड़ी मात्रा लेकर प्रक्षालित किया जाता है। ब्यूरेट में माध्यमिक विलयन लिया जाता है। पीपेट की सहायता से मानक विलयन की निश्चित मात्रा कॉनिकल फ्लास्क में लेकर आवश्यकता होने पर उचित सूचक की चार–पाँच बूँद मिलाकर फ्लास्क को हिलाते हैं। ब्यूरेट से माध्यमिक विलयन धीरे–धीरे फ्लास्क में रखे मानक विलयन में तुल्य बिन्दु आने तक मिलाते हैं। ब्यूरेट में इस बिन्दु का पाठ्यांक (V_2) पढ़ लिया जाता है। आरम्भ में ज्ञात विलयन का आयतन V_1 ज्ञात होता है। इसकी सहायता से माध्यमिक विलयन की नार्मलता N_2 ज्ञात कर ली जाती है।

2. अज्ञात विलयन व माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन – मानकीकृत माध्यमिक विलयन द्वारा अज्ञात सान्द्रता के विलयन का अनुमापन उपरोक्त विधि द्वारा किया जाता है जिससे अज्ञात विलयन

आयतन V_3 तथा माध्यमिक विलयन का आयतन V_4 ज्ञात कर लिया जाता है। निम्नलिखित प्रकार की गणना द्वारा अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात कर ली जाती है।

अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करने हेतु गणना :

(अ) नामर्लता के आधार पर

(a) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) व माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन

यहाँ

N_1 = ज्ञात विलयन की नार्मलता

V_1 = ज्ञात विलयन का आयतन (mLया cm^3 में)

N_2 = माध्यमिक विलयन की नार्मलता

V_2 = माध्यमिक विलयन का आयतन (mLया cm^3 में)

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

$$N_2 \quad \frac{N_1V_1}{V_2(\text{ज्ञात})} \qquad \text{....... (1)}$$

(b) अज्ञात विलयन व माध्यमिक विलयन के मध्य अनुमापन :

N_3 = अज्ञात विलयन की नार्मलता

V_3 = अज्ञात विलयन का आयतन (mLया cm^3 में)

N_4 = माध्यमिक विलयन की नार्मलता = N_2

$$N_2 \quad \frac{N_1V_1}{V_2(\text{ज्ञात})}$$

V_4 = माध्यमिक विलयन का आयतन (mLया cm^3 में)

अतः समीकरण (2) में समीकरण (1) से मान रखने पर

$$N_3V_3 = N_4V_4$$

$$N_3 \quad \frac{N_4V_4(\text{अज्ञात})}{V_3} \qquad \text{....... (2)}$$

$$N_3 \quad \frac{N_1V_1}{V_3} \quad \frac{V_4(\text{अज्ञात})}{V_2(\text{ज्ञात})}$$

(c) **अज्ञात विलयन की सान्द्रता (gm/litre)** = $\frac{N_1V_1}{V_3} \quad \frac{V_4(\text{अज्ञात})}{V_2(\text{ज्ञात})}$ तुल्यांकी भार

(d) यदि अज्ञात विलयन में विलय अशुद्ध पदार्थ का भार (gm/litre) में दिया हुआ हो तो प्रतिशत शुद्धता की गणना निम्नलिखित सूत्र द्वारा दी जा सकती है –

$$\text{प्रतिशत शुद्धता} = \frac{\text{अज्ञात विलयन की ग्राम / लीटर में सान्द्रता}}{\text{अशुद्ध पदार्थ की एक लीटर में मात्रा (ग्राम में)}} \quad 100$$

(ब) मोलरता के आधार पर गणना

इस आधार पर गणना करने के लिए अभिक्रिया के सन्तुलित समीकरण का ज्ञान होना आवश्यक है। मान लीजिए कि अभिक्रिया का सन्तुलित समीकरण निम्नानुसार है –

$$xA + yB \qquad \text{उत्पाद}$$

A एवं B क्रियाकारक पदार्थ हैं तथा x एवं y क्रमशः A एवं B की मोल संख्या है। इस प्रकार के अनुमापन में सान्द्रता की गणना निम्नलिखित सूत्र से करते हैं –

$$M_A V_A \quad \frac{x}{y} \quad M_B V_B$$

जहाँ

M_A = पदार्थ A के विलयन की मोलरता
V_A = पदार्थ A के विलयन का आयतन
M_B = पदार्थ B के विलयन की मोलरता
V_B = पदार्थ B के विलयन का आयतन

$$M_B \quad \frac{x}{y} \quad \frac{M_A V_A}{V_B}$$

अनुमापक तथा अनुमाप्य 1:1 मोल आधार पर अभिक्रिया करते हैं तो गणना के लिए निम्नलिखित सूत्र का प्रयोग किया जाता है–

$$M_B \quad \frac{M_A V_A}{V_B}$$

इस सूत्र से मोलरता ज्ञात करके ग्राम/लीटर में सान्द्रता निम्नलिखित सूत्र से ज्ञात करते हैं –

सान्द्रता ग्राम/लीटर = मोलरता X आण्विक द्रव्यमान

नोट – ग्राम प्रति लीटर में सान्द्रता दशमलव के बाद चार स्थानों तक ज्ञात करनी चाहिए।

अभिक्रियाओं के आधार पर अनुमापन के प्रकार (Types of Titration on the basis of Reactions)

(अ) अम्ल–क्षारक अनुमापन (Acid-Base Titration) :

इसमें एक विलयन की प्रकृति अम्लीय तथा दूसरे विलयन की प्रकृति क्षारकीय होती है। इनके मध्य उदासीनीकरण अभिक्रिया होती है। जैसे – सोडियम हाइड्राक्साइड का ऑक्सेलिक अम्ल के साथ अनुमापन।

(ब) ऑक्सीकरण–अपचयन अनुमापन (Redox Titration) :

इसमें क्रियाकारक अवयव एक दूसरे का ऑक्सीकरण व अपचयन करते हैं अर्थात् अनुमापन में रेडॉक्स अभिक्रिया होती है जैसे – फेरस सल्फेट का पोटेशियम परमैंगनेट के साथ अनुमापन।

(स) संकुलमितीय अनुमापन (Complexometric Titration) :

इसमें क्रियाकारक अवयव क्रिया करके उत्पाद में संकुल यौगिक का निर्माण करते हैं जैसे EDTA द्वारा पानी की कठोरता का मापन करना।

(द) अवक्षेपण अनुमापन (Precipitation Titration) :

इसमें क्रियाकारक क्रिया करके उत्पाद बनाते हैं। यहाँ एक उत्पाद अवक्षेप के रूप में प्राप्त होता है। जैसे– बेरियम क्लोराइड का सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अनुमापन से बेरियम सल्फेट का अवक्षेप बनता है।

(अ) अम्ल–क्षारक अनुमापन (Acid-Base Titration) :

यह अम्ल व क्षारक की उदासीनीकरण अभिक्रिया पर आधारित हैं। इसमें एक विलयन की प्रकृति अम्लीय तथा दूसरे विलयन की प्रकृति क्षारकीय होती है। जब किसी ज्ञात सान्द्रता वाले क्षारकीय विलयन की सहायता से अनुमापन द्वारा किसी अम्लीय विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है तो ऐसे अनुमापन को अम्लमिती कहते हैं। जैसे – सोडियम कार्बोनेट के मानक विलयन की सहायता से हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन की सान्द्रता ज्ञात करना।

इसके विपरीत किसी ज्ञात सान्द्रता वाले अम्ल विलयन की सहायता से अनुमापन द्वारा किसी क्षार विलयन की सान्द्रता ज्ञात की जाती है तो ऐसे अनुमापन को क्षारकमिती कहते हैं। जैसे– ऑक्सेलिक अम्ल के मानक विलयन की सहायता से सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की सान्द्रता ज्ञात करना।

अम्ल तथा क्षारक की प्रबलता के आधार पर इन अनुमापनों को चार वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है –

1. प्रबल अम्ल व प्रबल क्षारक के मध्य अनुमापन :

इसमें अम्ल व क्षारक दोनों ही प्रबल (Strong) होते हैं। जैसे– प्रबल अम्ल H_2SO_4, HCl, HNO_3 आदि, प्रबल क्षारक NaOH, KOH आदि। इनमें अन्तिम बिन्दु पर pH तीव्रता से परिवर्तित होता है अतः सूचक अच्छा रंग प्रदान करते हैं। यदि क्षारक को ब्यूरेट में लेते हैं तो सूचक फिनॉलफ्थेलिन का उपयोग करते हैं, यदि अम्ल को ब्यूरेट में लेते हैं तो सूचक मेथिल ऑरेंज का उपयोग करते हैं।

2. दुर्बल अम्ल तथा प्रबल क्षारक के मध्य अनुमापन :

इसमें दुर्बल अम्ल जैसे– ऑक्सेलिक अम्ल, एसीटिक अम्ल, टार्टरिक अम्ल आदि एवं प्रबल क्षारक जैसे NaOH, KOH आदि लेते हैं। यहाँ ब्यूरेट में क्षारक लेकर फिनॉलफ्थेलिन सूचक का उपयोग करना चाहिए ताकि अन्तिम बिन्दु पर तीक्ष्ण रंग परिवर्तन हो।

3. प्रबल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के मध्य अनुमापन :

इसमें प्रबल अम्ल है एवं दुर्बल क्षारक जैसे – NH_4OH, Na_2CO_3 आदि हैं। यहाँ ब्यूरेट में प्रबल अम्ल लेते हैं मेथिल ऑरेंज सूचक का उपयोग करते हैं ताकि अन्तिम बिन्दु पर तीक्ष्ण रंग परिवर्तन हो।

4. दुर्बल अम्ल तथा दुर्बल क्षारक के मध्य अनुमापन :

इसमें अम्ल व क्षारक दोनों दुर्बल हैं अतः अन्तिम बिन्दु पर pH परिवर्तन तीव्रता से नहीं होता है अतः विशिष्ट अभिक्रियाओं के लिए विशिष्ट सूचकों का चयन करना पड़ता है।

सारणी 1.1 : कुछ अम्ल क्षारक सूचको को दिया गया है

सूचक	रंग			अनुमापन जिसके लिये उपयुक्त है
	अम्लीय विलयन में	क्षारकीय विलयन में	pH परास	
फीनॉलफ्थेलीन	रंगहीन	गुलाबी	8.3–10.0	प्रबल अम्ल–प्रबल क्षारक तथा दुर्बल अम्ल–प्रबल क्षारक
फीनॉल	पीला	लाल	6.8–8.4	दुर्बल अम्ल–प्रबल क्षारक
मेथिल ऑरेन्ज	लाल	पीला	3.1–4.5	प्रबल अम्ल–प्रबल क्षारक
मेथिल रेड	लाल	पीला	4.2–6.3	प्रबलअम्ल–प्रबल क्षारक

सारणी 1.2 : कुछ अम्लों के आण्विक द्रव्यमान और तुल्यांकी भार

क्र.सं.	**अम्ल**	**अणुसूत्र**	**आण्विक द्रव्यमान**	**क्षारकता**	**तुल्यांकी भार**
1.	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	HCl	36.46	1	36.46
2.	नाइट्रिक अम्ल	HNO_3	63.02	1	63.02
3.	ऐसीटिक अम्ल	CH_3COOH	60.06	1	60.06
4.	सल्फ्यूरिक अम्ल	H_2SO_4	98.00	2	49.00
5.	ऑक्सेलिक अम्ल	$H_2C_2O_4 \; 2\,H_2O$	126.08	2	63.04

सारणी 1.3 : कुछ क्षारकों तथा लवणों के आण्विक द्रव्यमान और तुल्यांकी भार

क्र.सं.	क्षारक या लवण	अणुसूत्र	आण्विक द्रव्यमान	अम्लता	तुल्यांकी भार
1.	सोडियम हाइड्रॉक्साइड	$NaOH$	40.00	1	40.00
2.	पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड	KOH	56.12	1	56.12
3.	क्रिस्टलीय सोडियम कार्बोनेट	$Na_2CO_3 \; 10\,H_2O$	286.00	2	143.00
4.	निर्जल सोडियम कार्बोनेट	Na_2CO_3	106.00	2	53.00
5.	पोटैशियम कार्बोनेट	K_2CO_3	138.20	2	69.10

अम्ल तथा क्षारक के तुल्यांकी भार उनके आण्विक द्रव्यमानो से निम्नलिखित प्रकार से ज्ञात करते हैं –

$$\text{अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अम्ल का आण्विक द्रव्य मान}}{\text{अम्ल की क्षारकता}}$$

किसी अम्ल के एक ग्राम अणु को पूर्णतः उदासीन करने के लिए जितने ग्राम तुल्यांकी क्षारक की आवश्यकता होती है, अम्ल की क्षारकता कहलाती है। अथवा किसी अम्ल के एक अणु में उपस्थित विस्थापन योग्य हाइड्रोजन परमाणु की संख्या उस अम्ल की क्षारकता कहलाती है।

$$\text{इसी तरह क्षारक का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{क्षारक का आण्विक द्रव्य मान}}{\text{क्षारक की अम्लता}}$$

क्षारक का तुल्यांकी भार ग्राम में वह मात्रा है जो एक ग्राम तुल्यांकी भार अम्ल को पूर्ण रूप से उदासीन कर देता है। किसी क्षारक के एक ग्राम अणु को पूर्णतः उदासीन करने के लिए जितने ग्राम तुल्यांकी अम्ल का आवश्यकता होती है वह क्षारक की अम्लता कहलाती है। अथवा किसी क्षारक के एक अणु में उपस्थित हाइड्रॉक्साइड आयनों की संख्या क्षारक की अम्लता कहलाती है।

अम्ल, क्षारक व लवण का विलयन बनाना

अम्ल और क्षारक द्रव अथवा ठोस अवस्था में होते हैं। द्रव अम्लों की उपलब्ध नार्मलता कों ध्यान में रखकर इनके तनु विलयन बनाये जाते हैं।

निम्नलिखित सारणी में अम्लों के एक लीटर विलयन बनाने के लिये आवश्यक मात्राएं दी गई हैं। निर्धारित अम्ल का आयतन/द्रव्यमान लेकर जल में विलय करके विलयन का आयतन एक लीटर बना लेते हैं।

सारणी 1.4 : अम्लों का विलयन बनाना

क्र.सं.	अम्ल / सान्द्रता	आपेक्षिक घनत्व	नार्मलता	N	0.1 N	M
1.	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	1.16	12 N	85 cm^3	8.5 cm^3	85 cm^3
2.	सल्फ्यूरिक अम्ल	1.84	36 N	23 cm^3	2.3 cm^3	46 cm^3
3.	नाइट्रिक अम्ल	1.42	16 N	63 cm^3	6.3 cm^3	63 cm^3
4.	ऐसीटिक अम्ल	1.05	17 N	60 cm^3	6.0 cm^3	60 cm^3
5.	ऑक्सेलिक अम्ल	–	ठोस	63.04 g	6.304 g	126.08 g

नोट – ऑक्सेलिक अम्ल ठोस होता है अतः इसको तोलकर वांछित विलयन बनाया जाता है। कुछ क्षारक व लवण के एक लीटर विलयन बनाने के लिये आवश्यक मात्राएं ग्राम में निम्नलिखित सारणी में दर्शाई गई है –

सारणी 1.5 क्षारकों तथा लवणों के विलयन बनाना

पदार्थ / क्षारक	N	0.1 N	M
सोडियम हाइड्रॉक्साइड (NaOH)	40.00g	4.00g	40.00g
पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड	56.12g	5.612g	56.12g
सोडियम कार्बोनेट	143.00g	14.30g	286.00g
निर्जल सोडियम कार्बोनेट	53.00g	5.30g	106.00g

अम्ल–क्षारक अनुमापन के कुछ प्रायोगिक उदाहरण

प्रयोग 1

उद्देश्य – बोतल B में दिए गए अज्ञात सोडियम कार्बोनेट की मोलरता ज्ञात कीजिए। इसके लिए आपको बोतल A में $\frac{M}{20}$ मोलरता का मानक सोडियम कार्बोनेंट का विलयन दिया गया है।

माध्यमिक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा सूचक मेथिल ऑरेंज है।

सिद्धान्त – (A) यह अम्ल क्षारक अनुमापन है।

(B) यह द्विअनुमापन है।

(C) मेथिल ऑरेंज सूचक क्षारक में नारंगी व अम्ल में गुलाबी रंग देता है।

रासायनिक अभिक्रिया – ज्ञात व अज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन का माध्यमिक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन के साथ अनुमापन $Na_2CO_3 + 2HCl \quad 2NaCl + H_2O + CO_2$

उपकरण तथा आवश्यक सामग्री– ब्यूरेट, पीपेट, कॉनिकल फ्लास्क, कीप, ब्यूरेट स्टेण्ड, अज्ञात व ज्ञात Na_2CO_3 विलयन, माध्यमिक HCl विलयन, सूचक मेथिल ऑरेंज, धावन बोतल, आसुत जल आदि।

विधि :

(अ) ज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट को पहले पानी से धोते हैं फिर माध्यमिक विलयन से खंगाल (Rinse) लेते हैं। फिर ब्यूरेट को स्टेण्ड पर लगाकर शून्य तक माध्यमिक विलयन भर देते हैं। ब्यूरेट की नोजल में हवा अर्थात् एयर बबल ना रहे, इस बात का घ्यान रखना चाहिए। अब पीपेट की सहायता से ज्ञात विलयन का 20 mL (या 10 mL या 5 mL) कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। इससे पूर्व पीपेट को साफ पानी से धोकर ज्ञात विलयन से खंगाल लेना अनिवार्य है।

अब दो–तीन बूँद सूचक ज्ञात विलयन में मिलाते हैं। फिर ब्यूरेट की सहायता से माध्यमिक विलयन को कॉनिकल फ्लास्क में लिए गए ज्ञात विलयन में बूँद–बूँद कर मिलाते हैं। अन्तिम बिन्दु पर गुलाबी रंग प्राप्त होता है। ब्यूरेट का प्रारम्भिक (a) व अन्तिम (b) पाठ्यांक नोट कर ब्यूरेट से प्रयुक्त माध्यमिक विलयन का आयतन (b–a) ज्ञात करते हैं। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यही प्रक्रिया दोहराते हैं।

ध्यान दें –

1. कॉनिकल फ्लास्क को प्रत्येक बार आसुत जल से धोना अनिवार्य है।
2. पीपेट को बार–बार धोना व खंगालना नहीं चाहिए।
3. विलयन बदलने पर पीपेट व ब्यूरेट को धोना व खंगालना अनिवार्य है।

(ब) अज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन –

ब्यूरेट में माध्यमिक विलयन ही लिया जाता है। इसे शून्य पाठ्यांक पर सेट कर लें। अब पीपेट की सहायता से अज्ञात विलयन 20mL (या 10mL या 5mL) कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। सूचक की दो–तीन बूँद मिलाते हैं।

फिर ब्यूरेट की सहायता से माध्यमिक विलयन को कॉनिकल फ्लास्क में लिए गए अज्ञात विलयन में बूँद–बूँद कर मिलाते हैं। अन्तिम बिन्दु पर गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

ब्यूरेट का प्रारम्भिक (a) व अन्तिम (b) पाठ्यांक नोट कर ब्यूरेट से प्रयुक्त माध्यमिक विलयन का आयतन (b–a) ज्ञात करते हैं। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यही प्रक्रिया दोहराते हैं।

प्रेक्षण सारणी

(अ) ज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया ज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन का आयतन v_1(mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का प्रयुक्त आयतन (b-a) mL	माध्यमिक विलयन का सुसंगत आयतन v_2(mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	19.8	19.8	19.6
2.	20	19.8	39.4	19.6	
3.	20	0.0	19.6	19.6	

(ब) अज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया अज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन का आयतन v_3(mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का प्रयुक्त आयतन (b-a) mL	माध्यमिक विलयन का सुसंगत आयतन v_4(mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	19.5	19.5	19.4
2.	20	19.5	38.9	19.4	
3.	20	0.0	19.4	19.4	

गणना :

(अ) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) सोडियम कार्बोनेट की मोलरता $M_1 \quad \frac{M}{20}$

(ब) माध्यमिक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की मोलरता ज्ञात करना

$2\,M_1V_1 = M_2V_2$

M_1 = ज्ञात विलयन की मोलरता = $\frac{M}{20}$

V_1 = ज्ञात विलयन का आयतन = 20 mL

M_2 = माध्यमिक विलयन की मोलरता = ?

V_2 = माध्यमिक विलयन का आयतन = 19.6 mL

$$M_2 \quad \frac{2M_1V_1}{V_2} \quad 2 \quad \frac{1}{20} \quad \frac{20}{19.6}M$$

(स) अज्ञात विलयन सोडियम कार्बोनेट की मोलरता ज्ञात करना

$2\,M_3V_3 = M_4V_4$

M_3 = अज्ञात विलयन की मोलरता = ?

V_3 = अज्ञात विलयन का आयतन = 20mL

M_4 = माध्यमिक विलयन की मोलरता = $M_2 \quad 2 \quad \frac{1}{20} \quad \frac{20}{19.6}M$

V_4 = माध्यमिक विलयन का आयतन = 19.4mL

$$M_3 \quad \frac{M_4V_4}{2V_3} \quad \frac{2}{2} \quad \frac{1}{20} \quad \frac{20}{19.6} \quad \frac{19.4}{20} \quad \frac{19.4}{19.6 \quad 20} \quad 0.0494\,M$$

परिणाम –बोतल B में दिये गये अज्ञात सोडियम कार्बोनेट की मोलरता 0.0494 मोल प्रति लीटर ज्ञात की गई।

प्रयोग–2

उद्देश्य – बोतल B में दिए गए अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात कीजिए। इसके लिए आपको बोतल A में 12.68 ग्राम प्रति लीटर सान्द्रता का मानक क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल विलयन दिया गया है। माध्यमिक विलयन सोडियम हाइड्रॉक्साइड तथा सूचक फिनॉलफ्थेलीन है।

सिद्धान्त – (A) यह अम्ल क्षारक अनुमापन है।

(B) यह द्विअनुमापन है।

(C) फिनॉलफ्थेलीन सूचक अम्ल में रंगहीन तथा क्षारकीय विलयन में गुलाबी रंग देता है।

रासायनिक अभिक्रिया – ज्ञात व अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन का माध्यमिक सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन $H_2C_2O_4 + 2NaOH \quad Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

उपकरण तथा आवश्यक सामग्री – ब्यूरेट, पीपेट, कॉनिकल फ्लास्क, कीप, ब्यूरेट स्टेण्ड, धावन बोतल, अज्ञात व ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन, माध्यमिक NaOH विलयन, सूचक फिनॉलफ्थेलीन, आसुत जल आदि।

विधि :

(अ) ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का माध्यमिक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट को आसुत जल से धोकर माध्यमिक विलयन सोडियम हाइड्रॉक्साइड से खंगाल (Rinse) लेते हैं। ब्यूरेट की नोजल में हवा अर्थात् एयर बबल ना रहे, इस बात का ध्यान रखना चाहिए तथा प्रारम्भिक पाठ्यांक शून्य पर सेट कर लेते हैं।

पीपेट को आसुत जल से धोकर ज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल से खंगाल लेते हैं। कॉनिकल फ्लास्क को प्रत्येक बार आसुत जल से धो लेते हैं। पीपेट की सहायता से ज्ञात विलयन का 20 mL मापकर कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। 2–3 बूँद फिनॉलफ्थेलीन सूचक की मिलाते हैं।

ब्यूरेट की सहायता से माध्यमिक विलयन को बूँद–बूँद ज्ञात विलयन में मिलाते हैं तथा कॉनिकल फ्लास्क को लगातार हिलाते हैं। ध्यान रहे विलयन बाहर छलकना नहीं चाहिए। अन्तिम बिन्दु पर गुलाबी रंग आता है। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यह क्रम दोहराते हैं।

(ब) अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का माध्यमिक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट में माध्यमिक विलयन सोडियम हाइड्रॉक्साइड लेते हैं। प्रारम्भिक पाठ्यांक शून्य पर सेट कर लेते हैं। पीपेट को आसुत जल से धोकर अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल से खंगाल लेते हैं। कॉनिकल फ्लास्क को प्रत्येक बार आसुत जल से धो लेते हैं। पीपेट की सहायता से अज्ञात विलयन का 20mL मापकर कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। दो–तीन बूँद फिनॉलफ्थेलीन सूचक की मिलाते हैं।

ब्यूरेट की सहायता से माध्यमिक विलयन को बूँद–बूँद अज्ञात विलयन में मिलाते हैं तथा कॉनिकल फ्लास्क को लगातार हिलाते हैं। अन्तिम बिन्दु पर गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

दो समान आयतन प्राप्त होने तक यही प्रक्रिया दोहराते हैं।

प्रेक्षण सारणी

(अ) ज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन का आयतन v_1(mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन सोडियम हाइड्रोक्साइड का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन v_2(mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.4	18.4	
2.	20	18.4	36.6	18.2	18.2
3.	20	0.0	18.2	18.2	

(ब) अज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन का आयतन v_3(mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन सोडियम हाइड्रोक्साइड का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन v_4(mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.0	18.0	
2.	20	18.0	35.7	17.7	17.7
3.	20	0.0	17.7	17.7	

गणना

(अ) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता

$$\text{मोलरता} = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान}} \quad 100 \quad \frac{12.6\,gL^{-1}}{126\,gmol^{-1}}$$

$$M_1 \quad \frac{12.6}{126}M$$

(ब) माध्यमिक विलयन सोडियम हाइड्रॉक्साइड की मोलरता ज्ञात करना

$2\,M_1V_1 = M_2V_2$

M_1 = ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता = $\frac{12.6}{126}M$

V_1 = ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का आयतन = 20 mL

M_2 = माध्यमिक विलयन की मोलरता = ?

V_2 = माध्यमिक विलयन का आयतन = 18.2 mL

$$M_2 \quad \frac{2M_1V_1}{V_2} \quad 2 \quad \frac{12.6}{126} \quad \frac{20}{18.2}M$$

(स) अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता ज्ञात करना

$2\,M_3V_3 = M_4V_4$

M_3 = अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन की मोलरता = ?

V_3 = अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन का आयतन = 20 mL

M_4 = माध्यमिक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन की मोलरता = $M_2 \quad 2 \quad \frac{12.6}{126} \quad \frac{20}{18.2}M$

V_4 = माध्यमिक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का आयतन = 17.7 mL

$$M_3 \quad \frac{M_4V_4}{2V_3} \quad 2 \quad \frac{12.6}{126} \quad \frac{20}{18.2} \quad \frac{17.7}{2 \quad 20} \quad \frac{12.6 \quad 17.7}{126 \quad 18.2}M$$

(द) अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात करना

सान्द्रता = मोलरता X क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान

$$\frac{12.6 \quad 17.7}{126 \quad 18.2} \quad 126 \quad 12.2538\,gL^{-1}$$

परिणाम – बोतल B में दिये गये अज्ञात विलयन क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता 12.2538 ग्राम प्रति लीटर ज्ञात की गई है।

प्रयोग–3

उद्देश्य – बोतल B में दिए गए अज्ञात सोडियम कार्बोनेट की नार्मलता ज्ञात कीजिए। इसके लिए आपको बोतल A में मानक 2.86 gm/litre सान्द्रता का क्रिस्टलीय सोडियम कार्बोनेट का विलयन दिया गया है। माध्यमिक विलयन हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल तथा सूचक मेथिल ऑरेंज है।

सिद्धान्त, रासायनिक अभिक्रिया, उपकरण एवं आवश्यक सामग्री, विधि, प्रेक्षण सारणी प्रयोग 1 के अनुसार

गणना

(अ) मानक विलयन सोडियम कार्बोनेट की नार्मलता

$$\text{नार्मलता} \quad \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{क्रिस्टलीय सोडियम कार्बोनेट का तुल्यांकी भार}} \quad \frac{2.86\, gL^{-1}}{143}$$

(ब) माध्यमिक विलयन हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल की नार्मलता ज्ञात करना

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

N_1 = मानक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की नार्मलता = $\frac{2.86}{143} N$

V_1 = मानक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का आयतन = 20 mL

N_2 = माध्यमिक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की नार्मलता = ?

V_2 = माध्यमिक विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का आयतन = 19.6 mL

$$N_2 \quad \frac{N_1V_1}{V_2} \quad \frac{2.86 \quad 20}{143 \quad 19.6} N$$

(स) अज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन की नार्मलता ज्ञात करना

$$N_3V_3 = N_4V_4$$

N_3 = अज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन की नार्मलता = ?

V_3 = अज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन का आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल विलयन की नार्मलता $N_2 \quad \frac{2.86 \quad 20}{143 \quad 19.6} N$

V_4 = माध्यमिक हाइड्रॉक्लोरिक अम्ल विलयन का आयतन = 19.4 mL

$$N_3 \quad \frac{N_4V_4}{V_3} \quad \frac{2.86}{143} \quad \frac{20}{19.6} \quad \frac{19.4}{20} \quad \frac{1109.68}{56056} N \quad 0.0197\, N$$

परिणाम – बोतल B में दिये गये अज्ञात क्रिस्टलीय सोडियम कार्बोनेट विलयन की नार्मलता 0.0197 N ज्ञात की गई है।

ऑक्सीकरण–अपचयन (रेडॉक्स) अनुमापन
(Oxidation - Reduction (Redox) Titrations)

रेडॉक्स अभिक्रियाएं

जलीय विलयनों में ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाओं में एक स्पीशीज से दूसरी स्पीशीज में इलेक्ट्रॉनों का अन्तरण होता है। पदार्थ के ऑक्सीकरण में किसी स्पीशीज से इलेक्ट्रॉन/इलेक्ट्रॉनों का अन्तरण होता है और अपचयन में स्पीशीज द्वारा इलेक्ट्रॉन प्राप्त किये जाते हैं। ऑक्सीकरण एवं अपचयन अभिक्रियाएं एक साथ होती हैं। कोई अभिक्रिया जिसमें ऑक्सीकरण और अपचयन अभिक्रियाएं एक साथ हो, रेडॉक्स अभिक्रिया कहलाती हैं। वे अनुमापन जिनमें रेडॉक्स अभिक्रियाएं सम्मिलित हों, रेडॉक्स अनुमापन कहलाते हैं। आप जानते हैं कि अम्ल क्षार अनुमापन में pH परिवर्तन के प्रति संवेदनशील सूचक प्रयोग किये जाते हैं। इस प्रकार से रेडॉक्स अनुमापन में निकाय के ऑक्सीकरण विभव में परिवर्तन होता है। रेडॉक्स अभिक्रियाओं में प्रयुक्त होने वाले सूचक ऑक्सीकरण विभव में परिवर्तन के प्रति संवेदनशील होते हैं। आदर्श ऑक्सीकरण–अपचयन सूचकों के ऑक्सीकरण विभव का मान अनुमापित किये जाने वाले विलयन में घुले पदार्थ एवं अनुमापक विलयन में घुले पदार्थ के ऑक्सीकरण विभव के मान के मध्य होता है तथा ये आसानी से पहचाने जा सकने वाले तीव्र रंग परिवर्तन दिखलाते हैं।

विलयनों को बनाना (Preparation of Solutions) :

इस प्रकार के अनुमापनों में एक पदार्थ ऑक्सीकारक (उपचायक Oxidant) और दूसरा पदार्थ अपचायक (Reductant) होता है। इन पदार्थों के विलयन बनाने हेतु इनके तुल्यांकी भारों का ज्ञान होना आवश्यक है।

ऑक्सीकारक/अपचायक के तुल्यांकी भार ज्ञात करना :

ऑक्सीकारक पदार्थों में प्रभावी परमाणु के ऑक्सीकरण अंक में कमी होती है अर्थात् ऑक्सीकारक पदार्थ इलेक्ट्रॉन ग्रहण करता है। इसी आधार पर ऑक्सीकारक पदार्थ के तुल्यांकी भार की गणना की जाती है।

$$\text{ऑक्सीकारक पदार्थ का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{पदार्थ का आण्विक द्रव्य मान}}{\text{प्रति अणु ऑक्सीकरण अंक में कमी}}$$

$$\text{या} \quad \text{तुल्यांकी भार} = \frac{\text{पदार्थ का आण्विक द्रव्य मान}}{\text{प्रति अणु ग्रहण किए गए इलेक्ट्रोनों की संख्या}}$$

कुछ ऑक्सीकरण पदार्थों के तुल्यांकी भार निम्नानुसार हैं –

(अ) $KMnO_4$ का तुल्यांकी भार –

अम्लीय माध्यम में तुल्यांकी भार

$$MnO_4^- + 8H^+ + e^- \qquad Mn^{2+} + 4H_2O$$

$KMnO_4$ का अणुभार = 158

ग्रहण किये गए इलेक्ट्रोनों की संख्या = 5

अतः तुल्यांकी भार $\frac{158}{5}$ 31.6

अतः $KMnO_4$ का अम्लीय माध्यम में तुल्यांकी भार 31.6 होता है।
क्षारीय माध्यम में तुल्यांकी भार –

$MnO_4^- + 4H_2O + 5e^- \quad Mn^{2+} + 8\,OH^-$

परन्तु अपचायक की उपस्थिति में MnO_4^- अन्ततः MnO_2 में परिवर्तित हो जाता है।

$Mn^{2+} + 2H_2O \quad MnO_2 + 4\,H^+ + 2e^-$

अतः पूर्ण अभिक्रिया

$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \quad MnO_2 + 4\,OH^-$

अतः ग्रहण किये गए इलेक्ट्रोनों की संख्या = 3

$KMnO_4$ का क्षारकीय माध्यम में तुल्यांकी भार $\frac{158}{3}$ 52.66

उदासीन माध्यम में तुल्यांकी भार – उदासीन माध्यम में कुछ क्षार बनने के कारण माध्यम दुर्बल क्षारकीय हो जाता है। अतः अभिक्रिया क्षारकीय माध्यम के समान ही होती है।

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \quad MnO_2 + 4\,OH^-$$

अतः तुल्यांकी भार $\frac{158}{3}$ 52.66

अतः क्षारकीय एवं उदासीन माध्यम में $KMnO_4$ का तुल्यांकी भार 52.66 है।
पोटेशियम परमैंगनेट अम्लीय, क्षारकीय और उदासीन तीनों माध्यमों में ऑक्सीकारक का कार्य करता है।

पोटैशियम डाइक्रोमेट का तुल्यांकी भार

पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) अम्लीय माध्यम में ऑक्सीकारक का कार्य करता है।

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \quad 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$K_2Cr_2O_7$ का आण्विक द्रव्यमान = 294
ग्रहण किये गए इलेक्ट्रोनों की संख्या = 6

अतः $K_2Cr_2O_7$ का तुल्यांकी भार = $\frac{294}{6}$ = 49

फेरस सल्फेट का तुल्यांकी भार

फेरस सल्फेट एक अपचायक है। इसका ऑक्सीकरण फेरिक सल्फेट में होता है। अर्थात् फेरस आयन फेरिक आयनों में परिवर्तित होते हैं।

$Fe^{2+} \quad Fe^{3+} + e^-$

फेरस सल्फेट ($FeSO_4.7H_2O$) का आण्विक द्रव्यमान = 278
त्यागे गये इलेक्ट्रोनों की संख्या प्रति अणु = 1

अतः तुल्यांकी भार $\frac{392}{1}$ 392

$FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ का तुल्यांकी भार = 392 है।

ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार

ऑक्सेलिक अम्ल ($H_2C_2O_4.2H_2O$) एक अपचायक है जिसमें ऑक्सेलेट आयन कार्बन डाई ऑक्साइड में परिवर्तित होते हैं।

$(C_2O_4)^{2-}$ $2CO_2 + 2e^-$

ऑक्सेलिक अम्ल $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ $2H_2O$ का आण्विक द्रव्यमान = 126

त्यागे गये इलेक्ट्रोनों की संख्या प्रति अणु = 2

अतः तुल्यांकी भार $\frac{126}{2}$ 63

अतः $H_2C_2O_4.2H_2O$ का तुल्यांकी भार = 63 है।

ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार उसकी क्षारकता द्वारा भी ज्ञात किया जा सकता है।

$$\text{अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{\text{अम्ल का आण्विक द्रव्यमान}}{\text{अम्ल की क्षारकता}} \quad \frac{126}{2} \quad 63$$

अतः ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार = 63

निम्नलिखित सारणी में कुछ ऑक्सीकारक एवं अपचायक पदार्थों के विभिन्न सान्द्रता के विलयन बनाने के लिये आवश्यक मात्रा दर्शाई गई है –
पदार्थों की मात्राएं ग्राम प्रति लीटर में दी गई है।

सारणी 1.6 विभिन्न सान्द्रता के विलयन हेतु पदार्थों की मात्राएं

पदार्थ (अणुभार)	सान्द्रता तुल्यांकी भार	N	$\frac{N}{20}$	$\frac{N}{30}$	$\frac{N}{40}$	M
पोटैशियम परमैगनेट ($KMnO_4$) अम्लीय (158)	31.6	31.6	1.58	1.0533	0.790	158.0
पोटैशियम डाइक्रोमेट ($K_2Cr_2O_7$) (294)	49.0	49.0	2.488	1.6333	1.225	294.0
फैरस सल्फेट ($FeSO_4$ 7 H_2O) (278)	278.0	278.0	13.9000	9.2666	6.950	278.0
फेरस अमोनियम सल्फेट ($FeSO_4$ $(NH_4)_2SO_4$ 6 H_2O) (392)	392.12	392.0	19.6060	13.0706	9.803	392.0
ऑक्सेलिक अम्ल ($H_2C_2O_4$ H_2O) (126)	63.0	63.0	3.15	2.1	1.575	126.0

ऑक्सीकरण–अपचयन (रेडॉक्स) अनुमापन के कुछ प्रायोगिक उदाहरण

प्रयोग 4

उद्देश्य – बोतल B में दिये गए अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता ग्राम/लीटर में ज्ञात कीजिए। इसके लिए बोतल । में 4.2026 ग्राम/लीटर सान्द्रता का क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का मानक विलयन भी दिया गया है। माध्यमिक विलयन पोटैशियम परमैंगनेट है।

सिद्धान्त – वर्तमान प्रयोग में पोटैशियम परमैंगनेट एक शक्तिशाली ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करता है। यद्यपि $KMnO_4$ क्षारकीय माध्यम में भी ऑक्सीकरण कर्मक का कार्य करता है, फिर भी मात्रात्मक विश्लेषण के लिये अधिकतर अम्लीय माध्यम प्रयुक्त किया जाता है। अम्लीय माध्यम में $KMnO_4$ की ऑक्सीकरण क्रिया निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है –

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \quad Mn^{2+} + 4H_2O$$

अनुमापन में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल प्रयुक्त किया जाता है। नाइट्रिक अम्ल प्रयुक्त नहीं किया

जाता है क्योंकि यह स्वयं एक ऑक्सीकरण कर्मक है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को इसलिए प्रयोग नहीं लिया जाता है क्योंकि यह $KMnO_4$ के साथ क्रिया करके निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार क्लोरीन बनाता है जोकि जलीय माध्यम में एक ऑक्सीकरण कर्मक है।

$$2KMnO_4 + 16\,HCl \qquad 2\,KCl + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O + 2MnCl_2$$

ऑक्सेलिक अम्ल अपचयन कर्मक के समान कार्य करता है। अतः अम्लीय माध्यम में इसे पोटैशियम परमैंगनेट के प्रति निम्नलिखित क्रिया के अनुसार अनुमापित किया जा सकता है।

ऑक्सेलिक अम्ल की अभिक्रियाएं

आण्विक समीकरण

अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया $\quad 2KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \qquad K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,[O]$

ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया $\quad \{H_2C_2O_4 + [O] \qquad 2CO_2 + H_2O\,\}X\,5$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5\,H_2C_2O_4 \qquad K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

आयनिक समीकरण

अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया $\quad \{MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \qquad Mn^{2+} + 4H_2O\}X\,2$

ऑक्सीकरण अर्द्ध अभिक्रिया $\quad \{C_2O_4^{2-} \qquad 2CO_2 + 2e^-\,\}X\,5$

$$2MnO_4^- + 5\,C_2O_4^{2-} + 16\,H^+ \qquad 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

इन अभिक्रियाओं में MnO_4^- आयन Mn^{2+} आयन में अपचयित होता है। और $C_2O_4^{2-}$ आयन CO_2 में ऑक्सीकृत होता है। इस परिवर्तन में कार्बन की ऑक्सीकरण संख्या +3 से +4 में परिवर्तित होती है। इन अभिक्रियाओं में पोटैशियम परमैंगनेट स्वयं सूचक के समान कार्य करता है। प्रारम्भ में ऑक्सेलिक अम्ल के द्वारा अपचयन होने के कारण पोटैशियम परमैंगनेट का रंग विलुप्त हो जाता है। अब अन्त्य बिन्दु पर ऑक्सेलेट आयन पूर्णतः समाप्त हो जाते हैं तो पोटैशियम परमैंगनेट के विलयन की डाली गई बहुत थोड़ी सी मात्रा आधिक्य में हो जाने के कारण हल्का गुलाबी रंग उत्पन्न होता है। इसके अतिरिक्त ऑक्सेलिक अम्ल और पोटैशियम परमैंगनेट की अनुमापन मिति में ऑक्सेलिक अम्ल को तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ 50^0C तक गरम करना आवश्यक होता है क्योंकि अभिक्रिया अधिक ताप पर होती है। अनुमापन में सर्वप्रथम मैंगनस सल्फेट बनता है जो $KMnO_4$ के ऑक्सेलिक अम्ल द्वारा अपचयन में उत्प्रेरक का कार्य करता है। इसलिये प्रारम्भ में अभिक्रिया का वेग धीमा होता है और जैसे–जैसे अभिक्रिया अग्रसारित होती है, अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।

उपकरण एवं आवश्यक सामग्री – ब्यूरेट, पीपेट, कॉनिकल फ्लास्क, कीप, ब्यूरेट स्टेण्ड, स्प्रिट लैम्प, धावन बोतल।

ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन, अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन, माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन, आसुत जल, तनु सल्फ्यूरिक अम्ल।

विधि

(क) ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का माध्यमिक पाटैशियम परमैंगनेट विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट को आसुत जल से धोकर माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से खंगाल लेते हैं। एयर बबल निकाल कर शून्य पर सेट कर लेते हैं। पीपेट को आसुत जल से धोकर ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन से खंगाल लेते हैं। अब 20mL माप कर कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। लगभग 50^0C का ताप बनाए रखते हैं। लगभग आधी परखनली भरकर तनु सल्फ्यूरिक अम्ल भी मिलाते हैं। धीरे–धीरे बूँद–बूँद कर माध्यमिक विलयन को ज्ञात विलयन में ब्यूरेट की सहायता से मिलाते हैं तथा लगातार हिलाते हैं।

अन्तिम बिन्दु पर अप्रयुक्त पोटैशियम परमैंगनेट के कारण गुलाबी रंग दिखाई देता है। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यह प्रक्रिया दोहराते हैं।

(ख) अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का माध्यमिक पाटैशियम परमैंगनेट विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट को आसुत जल से धोकर माध्यमिक विलयन से खंगाल लेते हैं। एयर बबल निकाल कर शून्य पर सेट कर लेते हैं। पीपेट को आसुत जल से धोकर अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन से खंगाल लेते हैं। अब 20mL माप कर कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। लगभग 50^0C का ताप बनाए रखते हैं। लगभग आधी परखनली भरकर तनु सल्फ्यूरिक अम्ल भी मिलाते हैं। ब्यूरेट की सहायता से धीरे–धीरे बूँद–बूँद कर माध्यमिक विलयन को कॉनिकल फ्लास्क में लिये गए अज्ञात विलयन में मिलाते हैं तथा लगातार हिलाते हैं। अन्तिम बिन्दु पर अप्रयुक्त पोटैशियम परमैंगनेट के कारण गुलाबी रंग दिखाई देता है। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यह प्रक्रिया दोहराते हैं।

प्रेक्षण सारणी

(अ) ज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल विलयन का आयतन (v_1 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन पोटेशियम परमैंगनेट का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_2 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.4	18.4	
2.	20	18.4	36.6	18.2	18.2
3.	20	0.0	18.2	18.2	

(ब) अज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया अज्ञात सोडियम कार्बोनेट विलयन का आयतन (v_3 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन पोटेशियम परमैंगनेट का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_4 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.0	18.0	
2.	20	18.0	35.7	17.7	17.7
3.	20	0.0	17.7	17.7	

गणना

(अ) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता

$$\text{मोलरता} \quad \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान}}$$

$$\frac{4.2026\ gL^{-1}}{126\ gmol^{-1}}$$

$$M_1 \quad \frac{4.2026}{126}M$$

(ब) माध्यमिक विलयन पोटैशियम परमैंगनेट की मोलरता ज्ञात करना

$2M_1V_1 = 5M_2V_2$

$M_1 =$ ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता $= \frac{4.2026}{126}M$

$V_1 =$ ज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का आयतन = 20 mL

$M_2 =$ माध्यमिक विलयन की मोलरता = ?

$V_2 =$ माध्यमिक विलयन का आयतन = 18.2 mL

$$M_2 \quad \frac{2M_1V_1}{5V_2} \quad \frac{2}{5} \quad \frac{4.2026}{126} \quad \frac{20}{18.2}M$$

(स) अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता ज्ञात करना

$2M_3V_3 = 5M_4V_4$

$M_3 =$ अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल की मोलरता = ?

$V_3 =$ अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का आयतन = 20 mL

$M_4 =$ माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की मोलरता=$M_2 = \frac{2}{5} \quad \frac{4.2026}{126} \quad \frac{20}{18.2}M$

$V_4 =$ माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का आयतन = 17.7 mL

$$\frac{5 \quad 2 \quad 4.2026 \quad 20}{5 \quad 126 \quad 18.2} \quad \frac{17.7}{2 \quad 20}M \quad \frac{4.2026 \quad 17.7}{126 \quad 18.2}M$$

$$M_3 \quad \frac{5M_4V_4}{2V_3}$$

(द) अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात करना

सान्द्रता = मोलरता   क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का मोलर द्रव्यमान

$$\frac{4.2026 \quad 17.7}{126 \quad 18.2} \quad 126 \quad \frac{4.2026 \quad 17.7}{18.2} = 4.0871\ gL^{-1}$$

परिणाम – बोतल B में दिये गए अज्ञात विलयन क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता 4.0871 gL^{-1} ज्ञात की गई है।

प्रयोग 4 की गणना मोलरता के स्थान पर नार्मलता का उपयोग करके भी की जा सकती है।

गणना

(अ) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) ऑक्सेलिक अम्ल की नार्मलता

$$\text{नार्मलता} \quad \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार}}$$

$$N_1 \quad \frac{4.2026}{63.04} N$$

(ब) माध्यमिक विलयन पोटैशियम परमैंगनेट की नार्मलता ज्ञात करना :

$N_1V_1 = N_2V_2$

N_1 = मानक ऑक्सेलिक अम्ल की नार्मलता = $\frac{4.2026}{63.04} N$

V_1 = मानक ऑक्सेलिक अम्ल का आयतन = 20 mL

N_2 = माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की नार्मलता = ?

V_2 = माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का आयतन = 18.2 mL

$$N_2 \quad \frac{N_1V_1}{V_2} \quad \frac{4.2026}{63.04} \quad \frac{20}{18.2} N$$

(स) अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की नार्मलता ज्ञात करना :

$N_3V_3 = N_4V_4$

N_3 = अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल की नार्मलता = ?

V_3 = अज्ञात ऑक्सेलिक अम्ल का आयतन = 20 mL

N_4 = माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट की नार्मलता = $N_2 = \frac{4.2026}{63.04} \quad \frac{20}{18.2} N$

V_4 = माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट का आयतन = 17.7 mL

$$N_3 \quad \frac{N_4V_4}{V_3} \quad \frac{4.2026 \quad 20}{63.04 \quad 18.2} \quad \frac{17.7}{20} N$$

(द) अज्ञात विलयन ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता ज्ञात करना :

सान्द्रता = नार्मलता   ऑक्सेलिक अम्ल का तुल्यांकी भार

$= N_3 \quad 63.04$

$$\frac{4.2026 \quad 20}{63.04 \quad 18.2} \quad \frac{17.7}{20} \quad 63.04 \quad \frac{4.2026 \quad 17.7}{18.2}$$

$= \quad 4.0871 \, gL^{-1}$

परिणाम – बोतल B में दिये गए अज्ञात विलयन क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल की सान्द्रता 4.0871 gL^{-1} ज्ञात की गई है।

प्रयोग–5

उद्देश्य – बोतल B में दिये गए अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की प्रतिशत शुद्धता ज्ञात कीजिए। इसके नमूने के 14.0 ग्राम को 1 लीटर विलयन में घोलकर तैयार किया गया है। इसके लिये बोतल । में 13.0706 ग्राम/लीटर सान्द्रता का फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन भी दिया गया है। माध्यमिक विलयन पोटैशियम परमैंगनेट का दिया है।

सिद्धान्त – ऑक्सेलिक अम्ल के समान फेरस अमोनियम सल्फेट भी अपचयन कर्मक का कार्य करता है। यह अभिक्रिया निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित की जा सकती है –

(क) रासायनिक समीकरण

अपचयन अर्द्ध अभिक्रिया $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \quad K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$

ऑक्सीकरण–अर्द्ध अभिक्रिया

$$2FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O + H_2SO_4 + (O) \quad Fe_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 7H_2O$$

उपकरण एवं आवश्यक सामग्री – ब्यूरेट, पीपेट, कॉनिकल फ्लास्क, कीप, ब्यूरेट स्टेण्ड, स्प्रिट लैम्प, धावन बोतल।

ज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन, अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन, माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन, आसुत जल, तनु सल्फ्यूरिक अम्ल।

विधि

(क) ज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट का माध्यमिक पाटैशियम परमैंगनेट विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट को आसुत जल से धोकर माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन से खंगाल लेते हैं। एयर बबल निकाल कर शून्य पर सेट कर लेते हैं। पीपेट को आसुत जल से धोकर ज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन से खंगाल लेते हैं। अब 20mL माप कर कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। लगभग आधी परखनली भरकर तनु सल्फ्यूरिक अम्ल भी मिलाते हैं। धीरे–धीरे बूँद–बूँद कर माध्यमिक विलयन को ज्ञात विलयन में ब्यूरेट की सहायता से मिलाते हैं तथा लगातार हिलाते हैं। अन्तिम बिन्दु पर अप्रयुक्त पोटैशियम परमैंगनेट के कारण गुलाबी रंग दिखाई देता है। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यह प्रक्रिया दोहराते हैं।

(ख) अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट का माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन के साथ अनुमापन

ब्यूरेट को आसुत जल से धोकर माध्यमिक विलयन से खंगाल लेते हैं। एयर बबल निकाल कर शून्य पर सेट कर लेते हैं। पीपेट को आसुत जल से धोकर अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन से खंगाल लेते हैं। अब 20mL माप कर कॉनिकल फ्लास्क में लेते हैं। लगभग 50^0C का ताप बनाए रखते हैं। लगभग आधी परखनली भरकर तनु सल्फ्यूरिक अम्ल भी मिलाते हैं। ब्यूरेट की सहायता से धीरे–धीरे बूँद–बूँद कर माध्यमिक विलयन को कॉनिकल फ्लास्क में लिये गए अज्ञात विलयन में मिलाते हैं तथा लगातार हिलाते हैं। अन्तिम बिन्दु पर अप्रयुक्त पोटैशियम परमैंगनेट के कारण गुलाबी रंग दिखाई देता है। दो समान आयतन प्राप्त होने तक यह प्रक्रिया दोहराते हैं।

प्रेक्षण सारणी –

(अ) ज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया ज्ञात F.A.S. विलयन का आयतन (v_1 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन पोटेशियम परमैंगनेट का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_2 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.4	18.4	
2.	20	18.4	36.6	18.2	18.2
3.	20	0.0	18.2	18.2	

(ब) अज्ञात विलयन का माध्यमिक विलयन के साथ अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिया गया अज्ञात F.A.S. विलयन का आयतन (v_3 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		ब्यूरेट से लिया गया माध्यमिक विलयन पोटेशियम परमैंगनेट का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_4 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.0	18.0	
2.	20	18.0	35.7	17.7	17.7
3.	20	0.0	17.7	17.7	

गणना

(अ) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) फेरस अमोनियम सल्फेट की मोलरता

$$\text{मोलरता} = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट का मोलर द्रव्य मान}}$$

$$\frac{13.0706\ gL^{-1}}{392.12\ gmol^{-1}}$$

$$M_1 \quad \frac{13.0706}{392.12} M$$

(ब) माध्यमिक विलयन पोटैशियम परमैंगनेट की मोलरता ज्ञात करना

$$M_1V_1 = 5M_2V_2$$

$$M_1 = \text{ ज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट की मोलरता} = \frac{13.0706}{392.12} M$$

V_1 = ज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट का आयतन = 20 mL

M_2 = माध्यमिक विलयन की मोलरता = ?

V_2 = माध्यमिक विलयन का आयतन = 18.2 mL

$$M_2 \quad \frac{M_1V_1}{5V_2} \quad \frac{1}{5} \quad \frac{13.0706}{392.12} \quad \frac{20}{18.2} M$$

(स) अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की मोलरता ज्ञात करना

$M_3V_3 = 5M_4V_4$

M_3 = अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट की मोलरता = ?

V_3 = अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट का आयतन = 20 mL

M_4 = माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की मोलरता

$$M_2 \quad \frac{1}{5} \quad \frac{13.0706}{392.12} \quad \frac{20}{18.2} M$$

(द) अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात करना

सान्द्रता = मोलरता क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट का मोलर द्रव्यमान

$$\frac{13.0706 \quad 17.7}{392.12 \quad 18.2} \quad 392.12 \quad \frac{13.0706 \quad 17.7}{18.2} \quad 12.7115 \ gL^{-1}$$

(य) अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की प्रतिशत शुद्धता ज्ञात करना

$$\text{प्रतिशत शुद्धता} \quad \frac{\text{नमूने की ज्ञात की गई सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{नमूने की दी गई सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}} \quad 100$$

$$\frac{12.7115}{14.0} \quad 100 \quad 90.79\%$$

परिणाम – बोतल B में दिये गए अज्ञात विलयन क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट की प्रतिशत शुद्धता 90.79 प्रतिशत ज्ञात की गई है।

प्रयोग 5 की गणना मोलरता के स्थान पर नार्मलता का उपयोग करके भी की जा सकती है।

गणना

(अ) मानक विलयन (ज्ञात विलयन) फेरस अमोनियम सल्फेट की नार्मलता

$$\text{नार्मलता} \quad \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट का तुल्यांकी भार}}$$

$$N_1 \quad \frac{13.0706}{392.12} N$$

(ब) माध्यमिक विलयन पोटैशियम परमैंगनेट की नार्मलता ज्ञात करना

$N_1V_1 = N_2V_2$

N_1 = मानक फेरस अमोनियम सल्फेट की नार्मलता $\frac{13.0706}{392.12} N$

$V_1 =$ मानक फेरस अमोनियम सल्फेट का आयतन = 20 mL
$N_2 =$ माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन की नार्मलता = ?
$V_2 =$ माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट विलयन का आयतन = 18.2 mL

$$N_2 \quad \frac{N_1V_1}{V_2} \quad \frac{13.0706}{392.12} \quad \frac{20}{18.2} N$$

(स) अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की नार्मलता ज्ञात करना

$N_3V_3 = N_4V_4$
$N_3 =$ अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट की नार्मलता = ?
$V_3 =$ अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट का आयतन = 20 mL

$N_4 =$ माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट की नार्मलता = $N_2 = \frac{13.0706}{392.12} \quad \frac{20}{18.2} N$

$V_4 =$ माध्यमिक पोटैशियम परमैंगनेट का आयतन = 17.7 mL

$$N_3 \quad \frac{N_4V_4}{V_3} \quad \frac{13.0706 \quad 20}{392.12 \quad 18.2} \quad \frac{17.7}{20} N$$

$$\frac{13.0706 \quad 17.7}{392.12 \quad 18.2} N$$

(द) अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की सान्द्रता ज्ञात करना

सान्द्रता = नार्मलता   फेरस अमोनियम सल्फेट का तुल्यांकी भार

$= N_3 \quad 392.12$

$$\frac{13.0706 \quad 20}{392.12 \quad 18.2} \quad \frac{17.7}{20} \quad 392.12$$

$$\frac{13.0706 \quad 17.7}{18.2}$$

$= 12.7115\ gL^{-1}$

(य) अज्ञात विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की प्रतिशत शुद्धता ज्ञात करना

$$\text{प्रतिशत शुद्धता} \quad \frac{\text{नमूने की ज्ञात की गई सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{नमूने की दी गई सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}} \quad 100$$

$$\frac{12.7115}{14.0} \quad 100 \quad 90.79\%$$

परिणाम – बोतल B में दिये गए अज्ञात विलयन क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट की प्रतिशत शुद्धता 90.79 प्रतिशत ज्ञात की गई है।

पोटैशियम डाइक्रोमेट द्वारा फेरस का मापन :

फेरस और अम्लीय पोटैशियम डाइक्रोमेट के मध्य अभिक्रिया एक रेडॉक्स अभिक्रिया है। इसमें फेरस लवण का विलयन अपचायक तथा अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ विलयन ऑक्सीकारक का कार्य करता है। अभिक्रिया का आयनिक समीकरण निम्नलिखित है –

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^{+} \quad 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

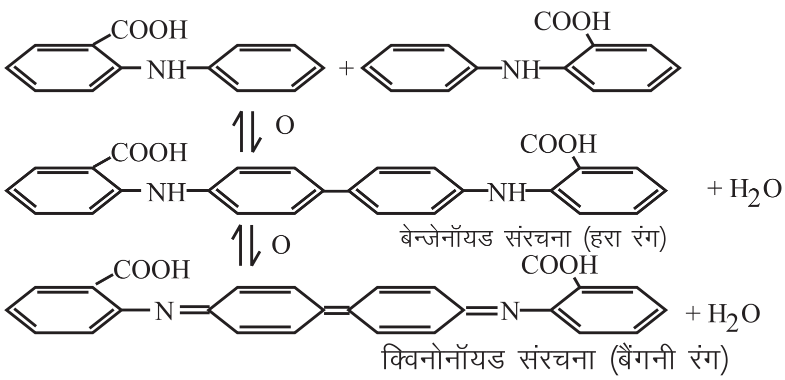
इस अभिक्रिया में Fe^{2+} आयन अम्लीय माध्यम में Fe^{3+} में ऑक्सीकृत होता है।

फेरस के मापन में $KMnO_4$ की अपेक्षा $K_2Cr_2O_7$ अधिक उपयुक्त है क्योंकि :–

1. $K_2Cr_2O_7$ का स्थायी मानक विलयन बनाया जा सकता है।
2. इसका जलीय विलयन अधिक समय तक बिना अपघटित हुए रह सकता है।
3. अम्लीय माध्यम हेतु तनु H_2SO_4 के स्थान पर तनु HCl का भी प्रयोग कर सकते हैं।
4. जल में उपस्थित कार्बनिक अशुद्धियाँ $K_2Cr_2O_7$ का बहुत कम अपचयन करती हैं।

फेरस और $K_2Cr_2O_7$ के मध्य अभिक्रिया के पूर्ण होने की सूचना के लिए आंतरिक सूचक के रूप में N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल काम में लेते हैं। बाह्य सूचक के रुप में पोटैशियम फैरीसायनाइड विलयन काम में लिया जा सकता है। पाठ्यक्रम के अनुसार इस अनुमापन में N – फेनिल एन्थ्रानिलिक आन्तरिक सूचक का ही प्रयोग करेंगे।

N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल : इस सूचक का विलयन हरे रंग का होता है। अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ से ऑक्सीकृत होकर हरा रंग बैंगनी रंग में परिवर्तित हो जाता है। फेरस लवण और $K_2Cr_2O_7$ के अनुमापन में जब सम्पूर्ण Fe^{2+} आयनों का Fe^{3+} में ऑक्सीकरण हो जाता है तो अंतिम बिन्दु पर $K_2Cr_2O_7$ की एक अतिरिक्त बूंद N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल का ऑक्सीकरण कर देती है। अतः सूचक का हरा रंग बैंगनी रंग में परिवर्तित हो जाता है। सूचक में उपस्थित बेन्जीन वलय का बेन्जेनॉयड रूप से क्विनोनॉयड रूप में परिवर्तन के कारण रंग परिवर्तन होता है।



N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल का विलयन बनाना : 1 ग्राम N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल को 0-1N NaOH के 15 मिली विलयन में विलेय करते है तथा आसुत जल मिलाकर विलयन का आयतन 1 लीटर कर लेते हैं। प्रत्येक अनुमापन में इस विलयन की 5 – 6 बूंद का प्रयोग करते हैं। N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल उपलब्ध न होने पर डाइ फेनिल एमीन को उपयोग में ले सकते हैं। यह सूचक $K_2Cr_2O_7$ से ऑक्सीकृत होकर रंगहीन से बैंगनी – नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है। डाइफेनिल एमीन का विलयन बनाने हेतु 1 ग्राम डाइफेनिल एमीन को 100 मिली तनु H_2SO_4 में विलेय करते हैं।

प्रयोग 6

उद्धेश्य– बोतल B में दिये गये क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन की सान्द्रता ग्राम / लीटर में ज्ञात कीजिए। इसके लिए आपको बोतल । में सान्द्रता $\frac{N}{30}$ का क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया हुआ है। आपको $K_2Cr_2O_7$ का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है। सूचक N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल ।

सिद्धांत : अम्लीय माध्यम में $K_2Cr_2O_7$ फेरस आयनों को फेरिक आयनों में ऑक्सीकृत कर देता है। सूचक की उपस्थिति में अंतिम बिन्दु पर $K_2Cr_2O_7$ की एक अतिरिक्त बूंद मिलाने पर विलयन का हरा रंग बैंगनी रंग में परिवर्तित हो जाता है। अभिक्रिया निम्नानुसार होती है।

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ FeSO_4.\ (NH_4)_2SO_4.\ 6H_2O + 7\ H_2SO_4$$
$$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Fe_2\ (SO_4)_3 + 6\ (NH_4)_2\ SO_4 + 43\ H_2O$$

आयनिक समीकरण निम्नलिखित है–

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14\ H^{+} \quad 2Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$$

अनुमापन विधि – ब्यूरेट, पीपेट, कोनिकल फ्लॉस्क को आसुत जल से धो लेते हैं। ब्यूरेट को $K_2Cr_2O_7$ से प्रक्षालित कर उसे स्टेण्ड पर कस देते हैं। फिर इसे $K_2Cr_2O_7$ से भर लेते हैं। पाठ्यांक 0.0 कर लेते हैं। पीपेट को मानक फेरस अमोनियम सल्फेट से प्रक्षालित कर इसकी सहायता से 20 मिली फेरस अमोनियम सल्फेट का विलयन कोनिकल फ्लास्क में लेते हैं। इसमें आधी परखनली तनु H_2SO_4 तथा 4–5 बूंद N - फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल मिलाते हैं। विलयन को अच्छी तरह से हिलाकर इसमें ब्यूरेट से $K_2Cr_2O_7$ विलयन धीरे–धीरे मिलाते हैं। अंतिम बिन्दु पर हरा रंग बैंगनी रंग में परिवर्तित हो जाता है। इस बिन्दु पर पाठ्यांक को सारणी में लिख लेते हैं। इस अनुमापन प्रक्रिया को सुसंगत पाठ्यांक आने तक दोहराते हैं।

प्रेक्षण सारणी

A. मानक फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक $K_2Cr_2O_7$ विलयन के मध्य अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिये गये मानक फे.अ. सल्फेट का आयतन (v_3 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_4 mL)
		प्रारम्भिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	20.4	20.4	
2.	20	20.4	40.6	20.2	20.2
3.	20	0.0	20.2	20.2	

B. अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक विलयन $K_2Cr_2O_7$ के मध्य अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिये गये अज्ञात फे.अ. सल्फेट का आयतन (v_3 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_4 mL)
		प्रारम्भिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	19.8	19.8	
2.	20	19.8	39.5	19.7	19.7
3.	20	0.0	19.7	19.7	

गणना :

(i) मानक फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक विलयन $K_2Cr_2O_7$ के मध्य अनुमापन :–

$$N_1 V_1 \quad = \quad N_2 V_2$$

(फेरस अमोनियम सल्फेट) $(K_2Cr_2O_7)$

जहां

N_1 = मानक विलयन की नार्मलता, N_2 = माध्यमिक विलयन की नार्मलता

V_1 = मानक विलयन का आयतन, V_2 = माध्यमिक विलयन का आयतन

$$\frac{N}{30} \quad 20 \quad N_2 \quad 20.2$$

$$N_2 \quad \frac{N}{30} \quad \frac{20}{20.2}$$

(ii) अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन तथा माध्यमिक विलयन $K_2Cr_2O_7$ के मध्य अनुमापन :–

$$N_3 V_3 \quad = \quad N_4 V_4$$

(फेरस अमोनियम सल्फेट) $(K_2Cr_2O_7)$

जहां

N_3 = अज्ञात विलयन की नार्मलता, N_4 = माध्यमिक विलयन की नार्मलता

V_3 = अज्ञात विलयन का आयतन, V_4 = माध्यमिक विलयन का आयतन

$N_3 \quad 20 = N_4 \quad 19.7$

$$N_2 \quad 20 \quad \frac{N}{30} \quad \frac{20}{20.2} \quad 19.7$$

$$N_3 \quad \frac{N}{30} \quad \frac{20}{20.2} \quad \frac{19.7}{20}$$

$$N_3 \quad \frac{N}{30} \quad \frac{19.7}{20.2}$$

$$\frac{1}{30} \quad \frac{19.7}{20.2} \quad 392.12$$

12.7484 ग्राम / लीटर

परिणाम – दिये गए अज्ञात फेरस अमोनियम सल्फेट विलयन की सान्द्रता 12.7484 ग्राम / लीटर है।

प्रयोग 7

उद्धेश्य– बोतल 'B' में दिये गये विलयन में क्रिस्टलीय फेरस सल्फेट की मात्रा ग्राम प्रति लीटर में ज्ञात कीजिए। इसके लिए आपको बोतल A में 12.2536 ग्राम प्रति लीटर क्रिस्टलीय लवण को घोलकर बनाया गया क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको $K_2Cr_2O_7$ का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है।

सूचक : N - फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल

सिद्धान्त :

(I) $K_2Cr_2O_7 + 6\ FeSO_4.\ (NH_4)_2SO_4\ .\ 6\ H_2O + 7\ H_2SO_4$

$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Fe_2(SO_4)_3 + 6\ (NH_4)_2SO_4 + 43\ H_2O$

(ii) $K_2Cr_2O_7 + 6\ FeSO_4\ .\ 7H_2O + 7H_2SO_4$

$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Fe_2(SO_4)_3 + 49\ H_2O$

आयनिक अभिक्रिया

$Cr_2O_7^{2-} + 6\ Fe^{2+} + 14H^+ \quad 2Cr^{3+} + 6\ Fe^{3+} + 7\ H_2O$

प्रेक्षण सारणी :

(अ) मानक विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन $K_2Cr_2O_7$ के मध्य अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिये गये मानक फे.अ. सल्फेट का आयतन (v_1 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_2 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	19.9	19.9	
2.	20	19.9	39.6	19.7	19.7
3.	20	0.0	19.7	19.7	

प्रेक्षण सारणी :

(ब) अज्ञात विलयन फेरस सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन ($K_2Cr_2O_7$) के मध्य अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिये गये अज्ञात फेरस सल्फेट का आयतन (v_1 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_2 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.8	18.8	
2.	20	18.8	37.5	18.7	18.7
3.	20	0.0	18.7	18.7	

गणना :

(i) मानक विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट की नार्मलता :

$$N_1 = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{तुल्याँकी भार}} = \frac{12.2536}{392.16}$$

(ii) ज्ञात मानक विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन ($K_2Cr_2O_7$) के मध्य अनुमापन :

$$\underset{\text{(फेरस अमोनियम सल्फेट)}}{N_1 V_1} = \underset{(K_2Cr_2O_7)}{N_2 V_2}$$

जहां

N_1 = **मानक विलयन की नार्मलता,** N_2 = **माध्यमिक विलयन की नार्मलता**

V_1 = **मानक विलयन का आयतन,** V_2 = **माध्यमिक विलयन का आयतन**

$$\frac{12.2536}{392.16} \text{ N} \quad 20 = N_2 \quad 19.7$$

$$N_2 = \frac{12.2536}{392.12} \text{ N} \quad \frac{20}{19.7}$$

(iii) अज्ञात विलयन फेरस सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन ($K_2Cr_2O_7$) के मध्य अनुमापन :–

$$\underset{\text{(फेरस सल्फेट)}}{N_3 V_3} = \underset{(KMnO_4)}{N_4 V_4}$$

जहां

N_3 = **अज्ञात विलयन की नार्मलता,** N_4 = **माध्यमिक विलयन की नार्मलता**

V_3 = **अज्ञात विलयन का आयतन,** V_4 = **माध्यमिक विलयन का आयतन**

$N_3 \quad 20 = N_4 \quad 18.7$

$$N_3 \quad 20 = \frac{12.2536}{392.12} N \quad 18.7 \quad \frac{20}{19.7}$$

$$N_3 = \frac{12.2536}{392.12} N \quad \frac{20}{19.7} \quad \frac{18.7}{20}$$

$$N_3 = \frac{12.2536}{392.12} N \quad \frac{18.7}{19.7}$$

(iv) अज्ञात विलयन की सान्द्रता (ग्राम /लीटर) = नार्मलता तुल्यांकी भार

$$= \frac{12.2536 \quad 278 \quad 18.7}{392.12 \quad 19.7} = \textbf{8.2456 ग्राम / लीटर}$$

परिणाम – बोतल B में दिये गये विलयन में क्रिस्टलीय फेरस सल्फेट की मात्रा 8.2456 ग्राम प्रति लीटर है।

प्रयोग 8

उद्धेश्य–बोतल 'B' में दिये गये विलयन में क्रिस्टलीय फेरस सल्फेट की प्रतिशतता ज्ञात कीजिए जो कि अशुद्ध नमूने के 12.0 ग्राम प्रति लीटर को घोलकर बनाया गया है। इसके लिए आपको बोतल A में 6.5352 ग्राम प्रति 500 मिली क्रिस्टलीय लवण को घोलकर बनाया गया क्रिस्टलीय फेरस अमोनियम सल्फेट का मानक विलयन दिया गया है। आपको $K_2Cr_2O_7$ का माध्यमिक विलयन भी दिया गया है।

सूचक : N – फेनिल एन्थ्रानिलिक अम्ल

सिद्धान्त : प्रयोग 7 के अनुसार

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14H^{+} \quad 2Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

प्रेक्षण सारणी :

(अ) मानक विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन $K_2Cr_2O_7$ के मध्य अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिये गये मानक फे.अ. सल्फेट का आयतन (v_1 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_2 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	19.6	19.6	
2.	20	19.6	39.1	19.5	19.5
3.	20	0.0	19.5	19.5	

प्रेक्षण सारणी :

(ब) अज्ञात विलयन फेरस सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन ($K_2Cr_2O_7$) के मध्य अनुमापन

क्र.सं.	पीपेट द्वारा लिये गये फेरस सल्फेट का आयतन (v_3 mL)	ब्यूरेट का पाठ्यांक		प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ का आयतन (b-a) mL	सुसंगत आयतन (v_4 mL)
		प्रारंभिक (a)	अंतिम (b)		
1.	20	0.0	18.2	18.2	
2.	20	18.2	38.3	18.1	18.1
3.	20	0.0	18.1	18.1	

गणना :

(i) मानक फेरस अमोनियम सल्फेट की नॉर्मलता :

$$N_1 = \frac{\text{सान्द्रता ग्राम प्रति लीटर में}}{\text{तुल्याँकी भार}} = \frac{2 \quad 6.5352}{392.12}$$

(ii) ज्ञात मानक विलयन फेरस अमोनियम सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन ($K_2Cr_2O_7$) के मध्य अनुमापन :

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

(फेरस अमोनियम सल्फेट) ($K_2Cr_2O_7$)

जहां

N_1 = **मानक विलयन की नार्मलता,** N_2 = **माध्यमिक विलयन की नार्मलता**

V_1 = **मानक विलयन का आयतन,** V_2 = **माध्यमिक विलयन का आयतन**

$$\frac{2 \quad 6.5352}{392.16} N \quad 20 = N_2 \quad 19.5$$

$$N_2 = \frac{2 \quad 6.5352}{392.16} N \quad \frac{20}{19.5}$$

(iii) अज्ञात विलयन फेरस सल्फेट तथा माध्यमिक विलयन ($K_2Cr_2O_7$) के मध्य अनुमापन :

$$N_3V_3 = N_4V_4$$

(फेरस सल्फेट) ($K_2Cr_2O_7$)

जहां

N_3 = **अज्ञात विलयन की नार्मलता,** N_4 = **माध्यमिक विलयन की नार्मलता**

V_3 = **अज्ञात विलयन का आयतन,** V_4 = **माध्यमिक विलयन का आयतन**

$N_3 \quad 20 = N_4 \quad 18.1$

$$N_3 \quad 20 = \frac{2 \quad 6.5352\,N}{392.12} \quad \frac{20}{19.5} \quad 18.1$$

$$N_3 = \frac{2 \quad 6.5352\,N}{392.12} \quad \frac{20}{19.5} \quad \frac{18.1}{20}$$

$$N_3 = \frac{2 \quad 6.5352\,N}{392.12} \quad \frac{18.1}{19.5}$$

(iv) अज्ञात विलयन की सान्द्रता ग्राम /लीटर = नार्मलता   तुल्यांकी भार

$$= \frac{2 \quad 6.5352 \quad 278}{392.12} \quad \frac{18.1}{19.5} = 8.6003 \text{ ग्राम/लीटर}$$

(v) क्रिस्टलीय फेरस सल्फेट की प्रतिशतता

$$= \frac{\text{फेरस सल्फेट की सान्द्रता} \quad 100}{\text{अशुद्ध नमूने की मात्रा}}$$

$$= \frac{8.6003 \quad 100}{12} = 71.66\%$$

परिणाम – बोतल B में दिए गए विलयन में क्रिस्टलीय फेरस सल्फेट की प्रतिशतता 71.66% ज्ञात की गई।

* * * * *