प्रयोग 15 संकुलमिति द्वारा मिश्रण में मैग्नीशियम और कैल्सियम आयनों का आकलन

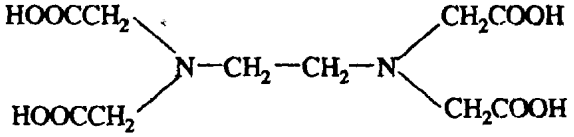
रूपरेखा

15.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
15.2 सिद्धांत
15.3 आवश्यकताएँ
15.4 प्रक्रिया
15.5 प्रेक्षण
15.6 परिकलन
15.7 परिणाम

15.1 प्रस्तावना

रसायन प्रयोगशाला-I और रसायन प्रयोगशाला-II पाठ्यक्रमों के अंतर्गत आपने पदार्थ में विद्यमान एक धनायन का अनुमापनी अथवा गुरुत्वमितीय आकलन किया। प्रयोग 15 और 16 में आप दो धनायनों का एक साथ अनुमापनी अथवा गुरुत्वमितीय आकलन करेंगे। उदाहरण के लिए आप i) मैग्नीशियम और कैल्सियम का संकुलमिति द्वारा तथा ii) तांबे और जस्ते और iii) तांबे और निकैल का गुरुत्वमिति द्वारा निर्धारण करेंगें। अब हम संकुलमितीय अनुमापन विधि पर ध्यान केन्द्रित करेंगे।

विभिन्न धनायनों के अनुमापनी निर्धारण के लिए अनेक विधियां उपलब्ध हैं जिनमें उनके लवण का कुछ कार्बनिक अभिकर्मकों के साथ अनुमापन किया जाता है जिन्हें कॉम्प्लेक्सोन कहते हैं। ये कॉम्प्लेक्सोन, इमिनो-पॉलिकार्बोक्सिलिक अम्ल होते हैं जो अनेक धनायनों के साथ आसानी के साथ संकुल बना सकते हैं। इमिनो डाइऐसीटिक अम्ल, $HN(CH_2COOH)_2$, सरलतम कॉम्प्लेक्सोन है। अन्य कॉम्प्लेक्सोन इस कुल के उच्च व्युत्पन्न माने जा सकते हैं। इस अभिकर्मक कुल का सर्वाधिक महत्वपूर्ण सदस्य एथिलीन डाइऐमीन टेट्राऐसीटिक अम्ल है जिसका संक्षिप्त नाम इ० डी० टी० ए० है। इ० डी० टी० ए० की संरचना चित्र 15.1 में दिखाई गई है।



चित्र 15.1: इ० डी० टी० ए० की संरचना

इ० डी० टी० ए० अनेक धनायनों जैसे क्षारीय मृदा धातु आयनों और Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Zr^{4+} आदि अनेक अलौह धातु आयनों के साथ संकुल बनाता है।

इ० डी० टी० ए० पानी में अत्यल्प विलेय है किन्तु उसका डाइसोडियम लवण पानी में सुविलेय है। डाइसोडियम लवण का डाइहाइड्रेट 'वर्सेन' अथवा 'ट्राइलॉन-B' ब्रैन्ड नाम से बाजार में अत्यंत शुद्ध अवस्था में पाया जाता है। इसका उपयोग प्राथमिक मानक के रूप में किया जा सकता है। इ० डी० टी० ए०, धातु आयनों के साथ 1 : 1 संकुल बनाता है। अभिक्रियाओं में इ० डी० टी० ए० और उसके डाइसोडियम लवणों को क्रमश: H_4Y और Na_2H_2Y के रूप में

को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$Na_2H_2Y \rightarrow 2\,Na^+ + H_2Y^{2-}$$
$$H_2Y^{2-} + M^{2+} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

उपर्युक्त समीकरण से स्पष्ट है कि इ० डी० टी० ए० के ऋणात्मक स्थल प्राप्त करने के लिए विलयन में धातु आयनों और हाइड्रोजन आयनों के बीच प्रतिस्पर्धा होती है। साम्यावस्था का निर्धारण, धातु-आयन और संलग्नी के बीच आबन्ध की प्रबलता तथा धातु आयनों बनाम हाइड्रोजन आयनों की आपेक्षिक सान्द्रताओं द्वारा किया जाता है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि धातु - इ० डी० टी० ए० संकुल का स्थायित्व, हाइड्रोजन आयन सान्द्रता अथवा विलयन के pH द्वारा नियंत्रित होता है। कुछ विशिष्ट धातु आयनों के इ० डी० टी० ए० संकुलों के स्थायित्व के लिए न्यूनतम pH मान सारणी 15.1 में दिए गए हैं।

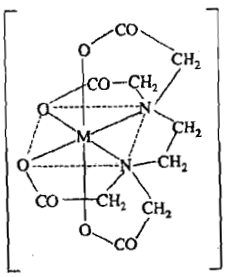
सारणी 15.1 कुछ धातु - इ० डी० टी० ए० संकुलों के pH के सापेक्ष स्थायित्व

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

सारणी से आप देखेंगे कि क्षारीय मृदा धातु आयनों के साथ इ० डी० टी० ए० संकुल साधारण तौर पर क्षारीय विलयन में स्थायी होते हैं जबकि त्रि- और चतु: संयोजी धातु आयनों के साथ इ० डी० टी० ए० संकुल, सान्द्र अम्लीय विलयनों में स्थायी होते हैं।

इ० डी० टी० ए० एक बहुदन्तुर संलग्नी है क्योंकि वह इलेक्ट्रॉनों के छ: युग्म दे सकता है - दो युग्म दो नाइट्रोजन परमाणुओं से और चार युग्म, $-COO^-$ समूहों के चार अंतिम ऑक्सीजन परमाणुओं से। ऐसे बहुदन्तुर संलग्नी विशेषत: वलय के समान संरचनाओं वाले संकुल बनाते हैं। जैसा कि आप जानते हैं इन संकुलों को कीलेट कहते हैं और इन वलय बनाने वाले संलग्नियों को कीलेटन अभिकर्मक कहते हैं।

इ० डी० टी० ए० के साथ किसी द्विसंयोजी धातु आयन के कीलेट की संरचना चित्र 15.2 में दी गई है।



चित्र 15.2: M^{2+} और इ० डी० टी० ए० के कीलेट की संरचना

उद्देश्य

इस प्रयोग के अध्ययन और निष्पादन के बाद आप,

- संकुलमिति द्वारा Ca^{2+} और Mg^{2+} का एक साथ आकलन कर सकेंगे, और
- कॉम्प्लेक्सोनों का वर्णन कर सकेंगे और संकुलमिति अनुमापन कर सकेंगे।

15.2 सिद्धांत

मैग्नीशियम और कैल्सियम का उनके मिश्रण में संकुलमितीय निर्धारण करने के लिए इ० डी० टी० ए० का उपयोग अनुमापक के रूप में तथा सोलोक्रोम ब्लैक (एरिओक्रोम ब्लैक T) का उपयोग सूचक के रूप में किया जाता है। जब नीले रंग का सूचक-विलयन मैग्नीशियम और कैल्सियम आयनों के विलयन में मिलाया जाता है तो विभिन्न स्थायित्व वाले मदिरा लाल रंग के धातु आयन-सूचक संकुल प्राप्त होते हैं। कैल्सियम-सूचक संकुल की अपेक्षा मैग्नीशियम-सूचक संकुल अधिक स्थायी किन्तु मैग्नीशियम-इ० डी० टी० ए० संकुल से कम स्थायी होता है। स्वयं मैग्नीशियम-इ० डी० टी० ए० संकुल, कैल्सियम-इ० डी० टी० ए० संकुल से कम स्थायी होता है। फलस्वरूप जब इ० डी० टी० ए० विलयन मिलाया जाता है तो वह पहले मुक्त कैल्सियम आयनों के साथ, उसके बाद मुक्त मैग्नीशियम आयनों के साथ, फिर कैल्सियम सूचक संकुल के साथ और अंत में मैग्नीशियम सूचक संकुल के साथ अभिक्रिया करता है। क्योंकि pH 7 और 11 के बीच मैग्नीशियम-सूचक संकुल का रंग मदिरा लाल होता हैं और मुक्त सूचक का रंग नीला होता है। अत: अंत्य बिन्दु पर विलयन का रंग मदिरा लाल से बदलकर नीला हो जाता है।

इस प्रयोग में pH 10 पर सोलोक्रोम-ब्लैक सूचक का उपयोग करते हुए मैग्नीशियम और कैल्सियम आयनों वाले परीक्षण विलयन के एक भाग का इ० डी० टी० ए० के साथ अनुमापन किया जाता है और उपभुक्त आयतन को नोट कर लिया जाता है। इससे मैग्नीशियम और कैल्सियम दोनों आयनों के अनुमापन के लिए आवश्यक इ० डी० टी० ए० का आयतन प्राप्त हो जाता है। उसके बाद परीक्षण विलयन का अन्य समान आयतन लिया जाता है किन्तु इस बार माध्यम को प्रबल क्षारीय रखा जाता है। प्रबल क्षारीय माध्यम में मैग्नीशियम आयन अवक्षेपित हो जाते हैं और कैल्सियम आयन विलयन में ही मुक्त रह सकते हैं। फिर म्यूरेक्साइड का सूचक की भांति उपयोग कर, केवल कैल्सियम आयनों के लिए इस विलयन का इ० डी० टी० ए० के साथ अनुमापन किया जाता है। उपभुक्त इ० डी० टी० ए० का आयतन केवल कैल्सियम के अनुमापन के लिए आवश्यक आयतन को बतलाता है। दोनों कैल्सियम और मैग्नीशियम आयनों के अनुमापन के लिए प्रयुक्त इ० डी० टी० ए० के आयतन में से केवल कैल्सियम आयनों के अनुमापन के लिए प्रयुक्त इ० डी० टी० ए० के आयतन को घटाने से मैग्नीशियम आयनों के लिए आवश्यक आयतन प्राप्त हो सकता है।

इ० डी० टी० ए० प्राथमिक मानक है अत: उसकी मोलरता ज्ञात रहती है। मोलरता समीकरण $M_1V_1 = M_2V_2$ का उपयोग करके मैग्नीशियम और कैल्सियम आयनों की मोलरता परिकलित की जा सकती है।

15.3 आवश्यकताएँ

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

उपकरण		रासायनिक द्रव्य
बीकर 250 cm^3	1	अमोनिया द्राव
ब्यूरेट 50 cm^3	1	अमोनियम क्लोराइड
ब्यूरेट स्टैंड	1	कैल्सियम क्लोराइड
शंक्वाकार फ्लास्क 250 cm^3	1	इ० डी० टी० ए० का डाइ-सोडियम लवण
फनेल	1	मैग्नीशियम सल्फेट
पिपेट 20/25 cm^3	1	म्यूरेक्साइड सूचक

आयतनमापी फ्लास्क 250 cm^3	1	सोलोक्रोम ब्लैक सूचक
धावन बोतल	1	
तोल बोतल	1	

उपलब्ध विलयन

1. **परीक्षण विलयन** : इसे बनाने के लिए 2-3 g कैल्सियम क्लोराइड और 1-2 g $MgSO_4$ ठीक-ठीक तोलकर तनु HCl की न्यूनतम मात्रा में घोला जाता है और आसुत जल मिलाकर आयतन 250 cm^3 बना लिया जाता है।

2. **NH_3 – NH_4Cl बफर विलयन, pH 10** : इसे बनाने के लिए आसुत जल में 64 g NH_4Cl घोला जाता है और इसमें 570 cm^3 अमोनिया विलयन (आ० घ० 0.88) मिलाया जाता है। आसुत जल मिलाकर कुल विलयन 1 dm^3 बना लिया जाता है।

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

4. **म्यूरेक्साइड सूचक** : इसका ठोस अवस्था में उपयोग किया जा सकता है। प्रत्येक अनुमापन में 0.05 g मात्रा मिलाई जाती है। सूचक विलयन बनाने के लिए 0.5 g चूर्णित ठोस को पानी में निलंबित किया जाता है। भली-भांति हिलाकर अविलीन भाग को नीचे बैठने दिया जाता है। संतृप्त अधिप्लवी द्रव का अनुमापन के लिए उपयोग किया जाता है। प्रत्येक दिन पुराने अधिप्लवी द्रव को निथारकर अवशिष्ट का पूर्ववत पानी के साथ उपचार किया जाता है। इस प्रकार सूचक का ताज़ा विलयन प्राप्त हो जाता है। प्रत्येक अनुमापन के लिए विलयन की 3-4 बूंदे प्रयुक्त की जाती हैं।

5. **0.1 M NaOH विलयन** : 1 dm^3 आसुत जल में 4 g NaOH घोलें।

15.4 प्रक्रिया

प्रायोगिक प्रक्रिया निम्नलिखित चरणों में होती है :

1. **मानक 0.1 M इ० डी० टी० ए० विलयन बनाना** : जैसा कि पहले बताया जा चुका है इ० डी० टी० ए० अपने डाइ सोडियम लवण ($Na_2H_2Y.2H_2O$) के डाइहाइड्रेट के रूप में पाया जाता है। अपने परामर्शदाता से इ० डी० टी० ए० का शुष्कित डाइसोडियम लवण प्राप्त करें। एक कांच की तोल-बोतल का लगभग द्रव्यमान ज्ञात कर उसमें 9.5 g लवण डालकर ठीक-ठीक तोल लें। एक कांच फनेल की मदद से लवण को एक स्वच्छ और शुष्क 250 cm^3 आयतनमापी फ्लास्क में स्थानांतरित करें। लवण को स्थानांतरित करने के बाद बोतल का सही द्रव्यमान ज्ञात कर लें। दो द्रव्यमानों के अंतर से लिए गए लवण का वास्तविक द्रव्यमान ज्ञात हो जाता है। विलयन की वास्तविक सान्द्रता परिकलित करने के लिए उन मानों को अपनी प्रेक्षण-पुस्तिका में रिकार्ड कर लें। अब लवण को विआयनीकृत अथवा आसुत जल में घोल लें। आसुत जल डालकर निशान तक भर लें और भली प्रकार हिलाकर समांगी विलयन प्राप्त कर लें।

2. **परीक्षण विलयन का अनुमापन**

i) एक स्वच्छ ब्यूरेट को ब्यूरेट स्टैंड पर लगाएं।

ii) प्रक्षालित करने के बाद ब्यूरेट में इ० डी० टी० ए० लवण का विलयन भर लें और ब्यूरेट को पुन: स्टैंड पर लगा दें। ब्यूरेट का पठनांक नोट कर लें और उसे प्रेक्षण सारणी 1 में आरंभिक पठनांक के नीचे रिकार्ड कर लें।

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

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

iii) एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट से 25 cm^3 परीक्षण विलयन डालें। इसमें 0.1 M NaOH विलयन के 10 cm^3 और 3-4 बूंदे म्यूरेक्साइड सूचक विलयन मिलाएं। आसुत जल मिलाकर 50 cm^3 बना लें। अब इ० डी० टी० ए० विलयन के साथ अनुमापन करें ताकि रंग बदलकर लाल से बैंगनी हो जाए। सुसंगत मान प्राप्त करने के लिए अनुमापन को 3-4 बार दोहराएं। प्राप्त मानों को प्रेक्षण सारणी I में 'अंतिम पठनांक' के अंतर्गत रिकार्ड कर लें। इससे केवल कैल्सियम आयनों के लिए आवश्यक इ० डी० टी० ए० का आयतन V_1 प्राप्त होता है।

iv) एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट से उस परीक्षण विलयन के 25 cm^3 डालें जिसमें मैग्नीशियम और कैल्सियम आयन दोनों हों। इसमें बफर विलयन (pH = 10) के 5 cm^3 मिलाकर आसुत जल डालें और कुल आयतन 50 cm^3 बनालें। यह सुनिश्चित कर लें कि अमोनिया की गंध बनी रहे। यदि आवश्यक हो तो अमोनिया द्राव की 2-3 बूंदे मिला लें। 3-4 बूंदें सोलोक्रोम ब्लैक सूचक की मिलाकर 50-60°C तक गरम कर लें। अब इ० डी० टी० ए० विलयन के साथ अनुमापन करें ताकि विलयन का मदिरा - लाल रंग बदलकर नीला हो जाए। ब्यूरेट का अंतिम पठनांक नोट कर लें और उसे प्रेक्षण सारणी II में 'अंतिम पठनांक' के नीचे रिकार्ड कर लें। सुसंगत मान प्राप्त करने के लिए अनुमापन को 3-4 बार दोहराएं। इससे कैल्सियम और मैग्नीशियम आयन दोनों के लिए आवश्यक इ०डी०टी०ए० का आयतन (V_2) प्राप्त होता है।

15.5 प्रेक्षण

तोल बोतल का लगभग द्रव्यमान $= m_1 =$ ..... g
तोल बोतल + इ०डी०टी०ए० लवण का द्रव्यमान $= m_2 =$ ..... g
(लवण के स्थानांतरण से पहले)
तोल बोतल का द्रव्यमान $= m_3 =$ ..... g
(लवण के स्थानांतरण के बाद)

प्रेक्षण सारणी I

म्यूरेक्साइड सूचक का उपयोग कर इ०डी०टी०ए० के साथ परीक्षण विलयन का अनुमापन

क्रमांक	परीक्षण विलयन का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट पठनांक		इ०डी०टी०ए० लवण का आयतन (V_1) cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
		आरंभिक	अंतिम	
1.	25			
2.	25			
3.	25			
4.	25			

प्रेक्षण सारणी II

सोलोक्रोम ब्लैक सूचक का उपयोग कर इ०डी०टी०ए० के साथ परीक्षण विलयन का अनुमापन

क्रमांक	परीक्षण विलयन का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट पठनांक		इ०डी०टी०ए० लवण का आयतन (V_1) cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
		आरंभिक	अंतिम	
1.	25			
2.	25			
3.	25			

15.6 परिकलन

संकुलमिति द्वारा मिश्रण में मैग्नीशियम और कैल्सियम आयनों का आकलन

इ०डी०टी०ए० लवण विलयन की मोलरता

स्थानांतरित इ०डी०टी०ए० लवण का द्रव्यमान $(m) = m_2 - m_3 = ... \text{ g}$

इ०डी०टी०ए० के सोडियम लवण का मोलर द्रव्यमान $(M_m) = 372.31 \text{ g mol}^{-1}$

तैयार किए गए इ०डी०टी०ए० लवण विलयन का आयतन $= 250 \text{ cm}^3$

इ०डी०टी०ए० लवण विलयन की मोलरता $= \dfrac{m \times 1000}{M_m \times 250} \text{ mol dm}^{-3}$

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

विलयन में कैल्सियम आयनों की सान्द्रता

कैल्सियम आयन विलयन का आयतन $= V_2 = 25 \text{ cm}^3$

कैल्सियम आयन विलयन की मोलरता $= M_2 = ?$

कैल्सियम आयनों के लिए आवश्यक इ०डी०टी०ए० लवण विलयन का आयतन $= V_1 \text{ cm}^3$ (सारणी I से)

इ०डी०टी०ए० लवण विलयन की मोलरता $= M_1 = \dfrac{m \times 4}{372.31}$

मोलरता समीकरण $M_1 V_1 = M_2 V_2$ का उपयोग करने से हम पाते हैं कि

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

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

इसलिए कैल्सियम आयनों की सांद्रता = मोलरता $\times$ Ca^{2+} का मोलर द्रव्यमान

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

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

विलयन में मैग्नीशियम आयनों की सांद्रता

मैग्नीशियम आयन विलयन का आयतन $= V_3 = 25 \text{ cm}^3$

मैग्नीशियम आयन विलयन की मोलरता $= M_3 = ?$

मैग्नीशियम आयनों के लिए आवश्यक इ०डी०टी०ए० लवण विलयन का आयतन $= (V_2 - V_1) \text{ cm}^3$

इ०डी०टी०ए० लवण विलयन की मोलरता $= M_1 = \dfrac{m \times 4}{372.31}$

मोलरता समीकरण से हम पाते हैं कि,

$$M_1 (V_2 - V_1) = M_3 V_3$$

अथवा $$M_3 = \frac{M_1 (V_2 - V_1)}{V_3}$$

$$= \frac{m \times 4 \times (V_2 - V_1)}{372.31 \times 25} \text{ mol dm}^{-3}$$

इसलिए मैग्नीशियम आयनों की सांद्रता = मोलरता $\times$ Mg^{2+} का मोलर द्रव्यमान

$$= \frac{m \times 4 \times (V_2 - V_1)}{372.31 \times 25} \text{ mol dm}^{-3} \times (24.32 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= \frac{m \times 4 \times (V_2 - V_1) \times 24.32}{372.31 \times 25} \text{ g dm}^{-3}$$

15.7 परिणाम

आप परिणाम इस प्रकार लिख सकते हैं

1. विलयन में कैल्सियम की मात्रा = ... g dm^{-3}