

गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण

इकाई की रूपरेखा

1.1 प्रस्तावना उद्देश्य	धनायनों के विश्लेषण के लिए विलयन तैयार करना
1.2 ऋणायनों का वर्गीकरण वर्ग I के ऋणायन ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण ऋणायनों की पहचान के लिए विलयन तैयार करना	धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का विश्लेषण वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का विश्लेषण
1.3 ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षण	वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का विश्लेषण
1.4 ऋणायनों के मिश्रण के विशिष्ट परीक्षण	वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का विश्लेषण
1.5 व्यतिकारी ऋणायनों का पृथक्करण	वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का विश्लेषण
1.6 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण	शून्य वैश्लेषिक समूह के धनायनों का विश्लेषण
1.7 विलेयता और विलेयता गुणनफल	
1.8 सम-आयन प्रभाव	
1.9 संकुल विरचन	1.13 प्रयोग 1(क): ज्ञात प्रतिदर्श मिश्रणों की गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण
1.10 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण	1.14 प्रयोग 1(ख): अज्ञात प्रतिदर्श मिश्रणों की गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण
1.11 अवक्षेपों का विलयनीकरण	1.15 सारांश
1.12 धनायनों की पहचान प्रतिदर्श की प्रारंभिक जांच	1.16 उत्तर 1.17 पाठन सामग्री

1.1 प्रस्तावना

इस इकाई में आप गुणात्मक विश्लेषण के अंतर्गत अकार्बनिक मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों और धनायनों की पहचान के बारे में पढ़ेंगे। कभी-कभी मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की जानकारी से मिश्रण में उपस्थित धनायनों के बारे में और उसका विश्लेषण की याजना के बारे में संकेत मिलता है जिसका अनुसरण करना हो। अतः यह वांछनीय

है कि पहले ऋणायनों की उपस्थिति की पहचान की जाए और उसके बाद धनायनों की। इस इकाई में पहले ऋणायनों की पहचान की योजना पर चर्चा की जाएगी जिसके बाद धनायनों के विश्लेषण की योजना पर विचार किया जाएगा। ऋणायनों को वर्गों में विभाजित किया जाता है। ऋणायनों की पहचान करने के लिए पहले वर्ग-परीक्षण किए जाते हैं। जिससे ज्ञात हो सके कि ऋणायनों का कौन-सा वर्ग उपस्थित है और कौन-सा नहीं। उसके बाद विशिष्ट परीक्षणों द्वारा वर्ग के पृथक ऋणायनों का अभिनिर्धारण किया जाता है।

इस इकाई में अगले भाग में आप किसी मिश्रण में विद्यमान दो धनायनों के विश्लेषण की योजना के बारे में पढ़ेंगे। आप को मिश्रण में विद्यमान दो धनायनों की पहचान करनी पड़ सकती है।

धनायनों के विश्लेषण की जिस योजना का अध्ययन करेंगे, उसमें भी धनायनों को अनेक वर्गों अथवा समूहों में विभाजित किया जाता है और उसके बाद पृथक धनायनों का अभिनिर्धारण किया जाता है। विश्लेषण की यह योजना विलेयता, विलेयता गुणनफल, सम-आयन प्रभाव और संकुल विरचन की संकल्पनाओं पर आधारित है। इस इकाई में आप इन संकल्पनाओं का और गुणात्मक विश्लेषण में उनके अनुप्रयोग का अध्ययन करेंगे। अंत में आप वास्तविक विश्लेषण योजना के बारे में तथा उसमें सम्मिलित परीक्षणों और अभिक्रियाओं का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- ❖ मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की पहचान कर सकेंगे; और विभिन्न ऋणायनों के परीक्षणों का उल्लेख कर सकेंगे;
- ❖ ऋणायनों के विभिन्न परीक्षणों में निहित रसायन की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ जल निष्कर्ष और सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष बना सकेंगे;
- ❖ मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की पहचान के लिए परीक्षण कर सकेंगे;
- ❖ मिश्रण से व्यतिकारी ऋणायनों को पृथक कर सकेंगे;
- ❖ ऋणायनों के विशेष संमिश्रणों की पहचान कर सकेंगे;
- ❖ विलेयता एवं विलेयता-गुणनफल की परिभाषा कर सकेंगे और उनके परस्पर संबंध की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ धनायनों के वर्गीकरण और विश्लेषण में विलेयता गुणनफल के अनुप्रयोगों की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ सम-आयन प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ लवण की विलेयता पर संकुल विरचन के प्रभाव का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ विलयन से लवण के वरणात्मक अवक्षेपण के लिए आवश्यक शर्तों का उल्लेख कर सकेंगे;

- ❖ स्पष्ट कर सकेंगे कि विलयन में आयन की सांद्रता को कैसे समंजित किया जाता है;
- ❖ धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण कर सकेंगे;
- ❖ प्रत्येक वैश्लेषिक समूह के धनायनों की सूची बना सकेंगे;
- ❖ वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा धनायनों को वैश्लेषिक समूहों में पृथक कर सकेंगे;
- ❖ धनायनों के क्रमबद्ध परीक्षण कर, मिश्रण में विद्यमान धनायनों की पहचान कर सकेंगे;
- ❖ धनायनों के विश्लेषण संबंधी रसायन की चर्चा कर सकेंगे;
- ❖ प्रत्येक धनायन द्वारा समूह अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने से प्राप्त अवक्षेप का रंग और रासायनिक सूत्र लिख सकेंगे; और
- ❖ संभवतः मिश्रण में विद्यमान कुछ विशिष्ट धनायनों के ज्वाला परीक्षण कर सकेंगे।

1.2 ऋणायनों की पहचान

कभी-कभी मिश्रण में विद्यमान ऋणायनों की जानकारी से मिश्रण में उपस्थित धनायनों के बारे में और उसक विश्लेषण की याजना के बारे में संकेत मिलता है जिसका अनुसरण करना हो। अतः यह वांछनीय है कि पहले ऋणायनों की उपस्थिति की पहचान की जाए और उसके बाद धनायनों की।

1.2.1 ऋणायनों का वर्गीकरण

किसी मिश्रण में उपस्थित ऋणायनों की क्रमबद्ध पहचान करने के लिए ऋणायनों को निम्नलिखित तीन वर्गों में विभाजित किया जाता है :

वर्ग I के ऋणायन

वर्ग I के ऋणायनों की तनु HCl अथवा तनु H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया से गैसों अथवा वाष्प उत्पन्न होती हैं। ये ऋणायन हैं : सल्फाइड, सल्फाइड, थायोसल्फेट, नाइट्राइट और ऐसीटेट। ये दुर्बल अम्लों के ऋणायन होते हैं।

वर्ग II के ऋणायन

वर्ग II के ऋणायन, सान्द्र HCl अथवा सान्द्र H_2SO_4 के साथ अभिक्रिया से गैसों अथवा वाष्प उत्पन्न करते हैं। ये ऋणायन हैं : फ्लूओराइड, क्लोराइड, ब्रोमाइड, आयोडाइड, नाइट्रेट और ऑक्सैलैट।

वर्ग III के ऋणायन

इस वर्ग के ऋणायनों की अम्लों के साथ अभिक्रिया से कोई गैस उत्पन्न नहीं होती है। ये कुछ अभिकर्मकों के साथ अभिक्रिया कर अवक्षेप बनाते हैं। सल्फेट, बोरेट और फॉस्फेट आयन इस वर्ग के उदाहरण हैं।

हम इस बात पर जोर देना चाहेंगे कि धनायनों के वर्गीकरण की योजना से भिन्न ऋणायनों के वर्गीकरण की कोई दृढ़ योजना नहीं है क्योंकि कुछ ऋणायन एक से अधिक वर्गों में शामिल रहते हैं, उदाहरण के लिए ऐसीटेट आयन। साथ ही यह भी हमेशा आवश्यक नहीं होता है कि किसी मिश्रण में वर्ग II और वर्ग III के ऋणायनों की उपस्थिति के लिए परीक्षण करने से पहले वर्ग I के ऋणायनों की उपस्थिति के लिए परीक्षण किए जाएं।

1.2.2 ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

इस इकाई में उपर्युक्त सभी ऋणायनों के परीक्षण की क्रमबद्ध चर्चा की जाएगी। पहले वर्ग I और वर्ग II के ऋणायनों की उपस्थिति की पहचान करने के लिए प्रारंभिक परीक्षणों की चर्चा की जाएगी और उसके बाद उनके संपुष्टि (confirmatory) परीक्षणों के बारे में अध्ययन किया जाएगा। वर्ग III के ऋणायनों के लिए कोई प्रारंभिक परीक्षण नहीं है अतः केवल उनके संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की जाएगी।

वर्ग I के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

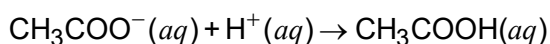
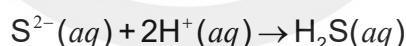
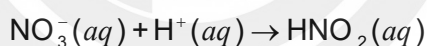
एक परखनली में लगभग 0.2 g शुष्क मिश्रण लें। उसमें 2 cm³ तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं। यदि कोई गैस उत्पन्न हो, तो उसका रंग और गंध नोट करें तथा सारणी 1.1 की सहायता से निष्कर्ष निकालें। आवश्यक हो, तो परखनली को गरम करें। यदि कोई गैस या वाष्प न बने तो मिश्रण में इस वर्ग के ऋणायन अनुपस्थित हैं।

सारणी 1.1: ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

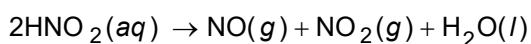
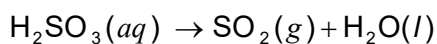
क्रमांक	प्रेक्षण	अनुमान	व्याख्या/अभिक्रिया
1.	रंगहीन, दम घोंटने वाली गैस जिससे जलते गंधे की गंध आती है। यह गैस अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7$ कागज क रंग हरा कर देती है।	SO_3^{2-} उपस्थित हो सकता है।	$SO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$ $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 2H^+(aq) + 3SO_2(g) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$ (हरा)
2.	रंगहीन, दम घोंटने वाली गैस जिससे जलते गंधक की गंध आती है और परखनली में गंधक जमा हो जाता है। यह गैस, अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7$ का रंग हरा कर देती है।	$S_2O_3^{2-}$ उपस्थित हो सकता है।	$S_2O_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g) + S(s)$

3	सड़े अंडों के समान गंध वाली रंगहीन गैस जो आर्द्र लेड ऐसीटेट कागज का रंग काला कर देती है।	S^{2-} उपस्थित हो सकता है।	$S^{2-}(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow H_2S(g)$ $Pb^{2+}(aq) + H_2S(g) \rightarrow PbS(s) + 2H^+(aq)$ <p style="text-align: center;">(काला)</p>
4.	हल्के भूरे रंग की गैस जो KI स्टार्च कागज का रंग नीला कर देती है।	NO_2^- उपस्थित हो सकता है।	$2NO_2^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow$ $H_2O(l) + NO(g) + NO_2(g)$
5.	परखनली को गरम करने से रंगहीन वाष्प निकलती है, जिससे सिरके की गंध आती है।	CH_3COO^- उपस्थित हो सकता है।	$CH_3COO^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow CH_3COOH(g)$

जब वर्ग I के ऋणायनों के लवणों की प्रबल, अनाऑक्सीकारक अम्लों के साथ अभिक्रिया की जाती है, तो विलयन में संगत अम्ल उत्पन्न होते हैं।



इनमें H_2SO_3 और HNO_2 ताप-अस्थायी हैं और गैसीय उत्पादों में अपघटित हो जाते हैं जबकि H_2S और CH_3COOH हल्का गरम करने पर वाष्प के रूप में उत्पन्न होते हैं।



वर्ग II के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

एक शुष्क परखनली में 0.2-0.3 g मिश्रण लेकर उसमें बूंद-बूंद करके 2-3 cm³ सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाएं। सामान्य ताप पर अभिक्रिया का प्रेक्षण करें और उसके बाद परखनली को हल्का गरम करें। यदि कोई गैस अथवा वाष्प उत्पन्न न हो, तो इस वर्ग के ऋणायन अनुपस्थित हैं। सारणी 1.2 की मदद से निष्कर्ष निकालें।

सारणी 1.2 : वर्ग II के ऋणायनों के प्रारंभिक परीक्षण

क्रमांक	प्रेक्षण	अनुमान	व्याख्या / अभिक्रिया
1.	रंगहीन, तीखी गंध की गैस उत्पन्न होती है। जब जलीय अमोनिया में डूबी काँच की छड़ को उत्पन्न गैस में रखा जाता है, तो NH_4Cl के सफेद छाल उत्पन्न होती है।	Cl^- उपस्थित हो सकता है।	$\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$ $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{g})$
2.	लाल-भूरे रंग की गैस उत्पन्न होती है और परखनली के विलयन का रंग पीला-लाल हो जाता है।	Br^- उपस्थित हो सकता है।	$\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
3.	I_2 के बैंगनी रंग के वाष्प उत्पन्न होते हैं जो आर्द्र स्टार्च कागज का रंग नीला कर देते हैं।	I^- उपस्थित हो सकता है।	$2\text{I}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
4.	परखनली के भीतर तेल के समान बूंदे बन जाती है और तीखी गंध वाली गैस निकलती है जो काँच की आर्द्र छड़ पर सफेद रंग का निक्षेप जमा देती है।	F^- उपस्थित हो सकता है।	$2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{HF}(\text{g})$
5.	NO_2 के तीखे गंध वाले भूरे रंग के धूम उत्पन्न होते हैं। अभिक्रिया मिश्रण को तांबे की कतरन के साथ गरम करने पर अधिक NO_2 अधिक तीव्र गति से उत्पन्न होने लगती है।	NO_3^- उपस्थित हो सकता है।	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{aq})$ $4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{Cu}(\text{s}) + 4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
6.	रंगहीन, गंधहीन गैस उत्पन्न होती है जो चूने के पानी को दूधिया बना देती है और नीली ज्वाला के साथ जलती है।	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ उपस्थित हो सकता है।	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

1.2.3 ऋणायनों के अभिनिर्धारण के लिए विलयन तैयार करना

पिछले भाग में वर्णित प्रारंभिक परीक्षणों के मिश्रण में ऋणायनों की उपस्थिति का निश्चयात्मक प्रमाण नहीं मिलता है। इसलिए प्रारंभिक परीक्षणों द्वारा जिन ऋणायनों का

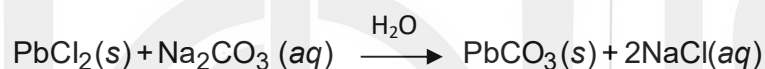
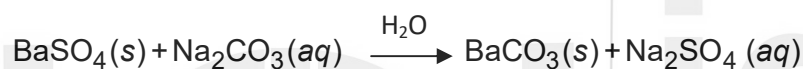
संकेत मिलता है, उनकी संपुष्टि (confirmation) के लिए अतिरिक्त परीक्षण करने की आवश्यकता होती है। साथ ही वर्ग III के ऋणायनों का अभिनिर्धारण (identification) करने और संपुष्टि करने के लिए भी परीक्षण करने होते हैं क्योंकि उनका कोई प्रारंभिक परीक्षण नहीं है। इन संपुष्टि परीक्षणों को करने के लिए आवश्यक विलयन इस प्रकार बनाया जाता है।

जल-निष्कर्ष तैयार करना

सभी सामान्य ऐसीटेट, नाइट्रोइट, नाइट्रेट और थायोसल्फेट पानी में विलेय होते हैं। इन ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षण, मिश्रण के जल-निष्कर्ष (water extract) के साथ किए जा सकते हैं। जल निष्कर्ष बनाने के लिए 1-2 g मिश्रण को 10-15 cm³ आसुत जल के साथ एक क्वथन नली में 1-2 मिनट के लिए उबाला जाता है। यदि कोई अवशेष बच जाए तो उसे छान लिया जाता है। प्राप्त निस्पंद को जल-निष्कर्ष कहते हैं।

सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष तैयार करना

यदि कोई मिश्रण अंशतः अथवा पूर्णतः पानी में विलेय न हो, तो उसे संतृप्त सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ उबाला जाता है। इस उपचार में उभय-अपघटन (double decomposition) के फलस्वरूप मिश्रण में विद्यमान ऋणायन, विलेय सोडियम लवणों में परिवर्तित हो जाते हैं, उदाहरण के लिए



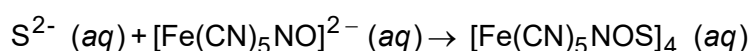
सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष बनाने के लिए एक क्वथन नली अथवा 50 cm³ बीकर में 0.5-1.0 g चूषित मिश्रण, 1.0-2.0 g सोडियम कार्बोनेट और 5-10 cm³ आसुत जल लें। विलोडित करते हुए 5-10 मिनट तक गरम करें। अंतर्वस्तुओं को ठंडा करके छान लें। निस्पंद को सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष कहते हैं। इस निष्कर्ष का उपयोग कार्बोनेट को छोड़कर अधिकांश ऋणायनों की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए किया जाता है। कार्बोनेट की संपुष्टि इसलिए नहीं हो सकती है क्योंकि तैयार करते समय सोडियम कार्बोनेट मिलाया जाता है।

1.3 ऋणायनों के संपुष्टि (confirmatory) परीक्षण

जल-निष्कर्ष अथवा सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष तैयार करने के बाद मिश्रण में उपस्थित विभिन्न ऋणायनों की संपुष्टि के लिए निम्नलिखित परीक्षण किए जाते हैं :

सल्फाइड (sulphide) आयन के परीक्षण

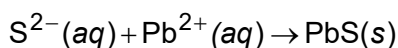
1. एक परखनली में 1 cm³ सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर उसमें 1-2 cm³ सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड (sodium nitroprusside) विलयन मिलाएं। परपल अथवा बैंगनी रंग का उत्पन्न होना मिश्रण में सल्फाइड आयनों की संपुष्टि करता है।



परपल अथवा बैंगनी रंग

2. एक परखनली में 2-3 cm³ सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय कर लें। CO₂ पृथक करने के लिए उबालें। उसके बाद लेड

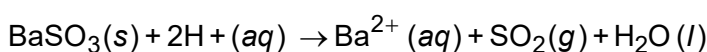
ऐसीटेट विलयन के 1-2 cm³ मिलाएं। यदि काला अवक्षेप बने, तो सल्फाइड आयनों की संपुष्टि होती है।



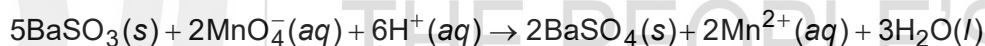
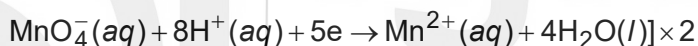
सल्फाइड (sulphite) आयन के परीक्षण

2-3 cm³ सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर उसमें 2-3 cm³ BaCl₂ विलयन मिलाएं। विलयन में SO₃²⁻, SO₄²⁻ की उपस्थिति अथवा CO₃²⁻ आयनों की अधिकता के कारण सफेद अवक्षेप उत्पन्न होता है। अवक्षेप को छानकर तीन भागों में विभाजित कर लें।

1. पहले भाग में, तनु HCl मिलाएं। SO₂ गैस का बनना जो अम्लीकृत डाइक्रोमेट कागज का रंग हरा बना देती है, SO₃²⁻ आयनों की संपुष्टि करता है :



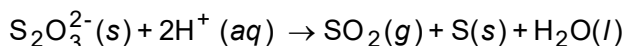
2. दूसरे भाग में KMnO₄ विलयन की कुछ बूंदें मिलाकर तनु H₂SO₄ से अम्लीकृत कर लें। यदि KMnO₄ का गुलाबी रंग लुप्त हो जाए तो SO₃²⁻ आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है :



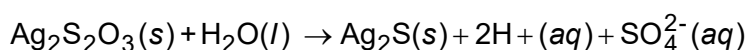
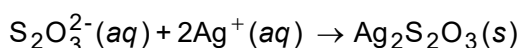
तीसरे भाग में I₂ विलयन मिलाएं।

थायोसल्फेट (Thiosulphate) आयन के परीक्षण

1. एक परखनली में 1-2 cm³ सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लें और उसमें तनु H₂SO₄ मिलाकर अम्लीय कर लें। SO₂ का उत्पन्न होना और साथ ही गंधक के पीले अवक्षेप का बनना थायोसल्फेट (thiosulphate) आयनों की संपुष्टि करता है।

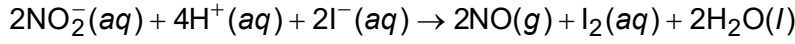


2. एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय कर लें। AgNO₃ विलयन का 1 cm³ मिलाएं। सफेद अवक्षेप का बनना और शीघ्र बदलकर क्रमशः पीला, नारंगी-भूरा और अंत में काला हो जाना, थायोसल्फेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।



नाइट्राइट (Nitrite) आयन के परीक्षण

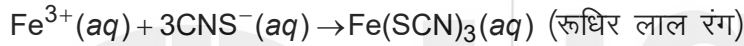
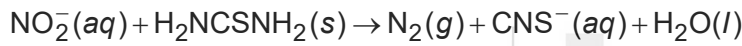
- जल-निष्कर्ष के 1 cm³ में KI विलयन की 5 बूंदें, 1 cm³ स्टार्च विलयन और 1 cm³ तनु H₂SO₄ मिलाएं। गहरे नीले रंग का उत्पन्न होना नाइट्राइट की उपस्थिति की संपुष्टि करता है :



↓ स्टार्च

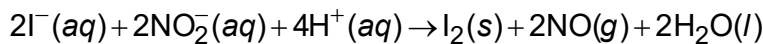
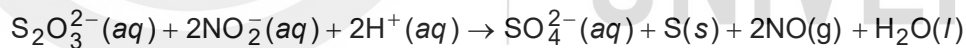
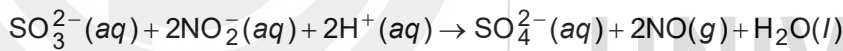
गहरे नीले रंग का संकुल

- जल-निष्कर्ष की 5 बूंदें एक परखनली में लें और 6 M ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय कर लें। चुटकीभर थायोयूरिया मिलाकर भलीभांति विलोपित कर लें। इसमें FeCl₃ विलयन की दो बूंदें मिलाएं। रूधिर लाल रंग का उत्पन्न होना नाइट्राइट आयनों की संपुष्टि करता है।



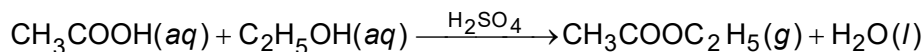
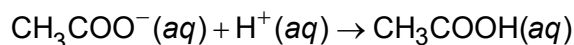
यह ध्यान देने की बात है कि अम्लीय माध्यम में नाइट्राइट आयन किंचित् प्रबल ऑक्सीकारक होता है। वह S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ और I⁻ आयनों को क्रमशः

S, SO₄²⁻, SO₄²⁻ + S और I⁻ में ऑक्सीकृत कर देता है। इसलिए यदि मिश्रण में NO₂ आयन हों, तो उपरोक्त आयन उपस्थित नहीं हो सकते हैं।



ऐसीटेट (Acetate) आयन के परीक्षण

- एक परखनली में 1 g मिश्रण, 1 cm³ सान्द्र H₂SO₄, 2-3 cm³ परिशोषित स्पिरिट लें। अंतर्वस्तुओं को कई मिनट तक हल्का गरम करें। एथिल ऐसीटेट बनता है जिसे फलों की रूचिकर गंध से पहचाना जा सकता है। इससे मिश्रण में ऐसीटेट आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

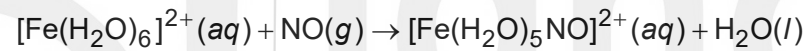
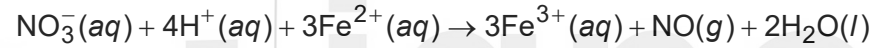


यदि प्रयोगशाला में आइसोऐमिल ऐल्कोहॉल उपलब्ध हो, तो इसके उपयोग को बेहतर माना जाता है क्योंकि प्राप्त होने वाले उत्पाद आइसोऐमिल ऐसीटेट की केले के समान गंध को आसानी से पहचाना जा सकता है।

2. एक परखनली में 0.5 cm^3 जल निष्कर्ष लें। यदि SO_4^{2-} और PO_4^{3-} आयन विद्यमान हों तो, उन्हें अवक्षेपित करने के लिए $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ विलयन मिलाएं। अवक्षेप को छानकर फेंक दें। निस्पंद में $0.1 \text{ M La}(\text{NO}_3)_3$ के 0.5 cm^3 मिलाएं तथा 0.01 M I_2 विलयन को बूंद-बूंद कर तब तक मिलाएं जब तक I_2 का रंग स्थाई न हो जाए। 1 मिनट रुकने के बाद 1 M जलीय अमोनिया की एक बूंद मिलाएं। यदि कुछ मिनटों में अमोनिया बूंद के चारों ओर नीले अथवा नीले-भूरे रंग का वलय बन जाए तो ऐसीटेट आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है। वलय बनने का कारण संभवतः क्षारकीय लैंथेनम ऐसीटेट द्वारा आयोडीन का अधिशोषण है।

नाइट्रेट (Nitrate) आयन के परीक्षण

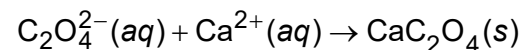
एक परखनली में जल निष्कर्ष के 2 cm^3 लें। इसमें FeSO_4 के संतृप्त विलयन के 3 cm^3 मिलाएं। परखनली के पार्श्व से सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के 4 cm^3 धीरे-धीरे इस प्रकार डालें कि विलयन के नीचे उसकी एक पृथक परत बन जाए। दो द्रवों के संपर्क स्थल पर भूरे रंग का वलय बन जाता है।



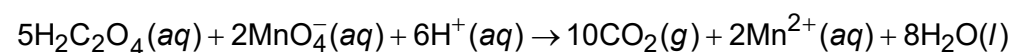
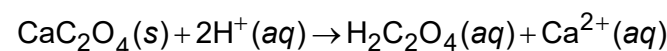
नाइट्रेट आयन का यह परीक्षण इस बात पर आधारित है कि अम्लीय विलयन में Fe^{2+} का Fe^{3+} में ऑक्सीकरण हो जाता है और साथ ही NO गैस उत्पन्न होती है। कम ताप पर NO , पानी में अधिक विलेय होती है और ठंडे विलयन में वह अतिरिक्त Fe^{2+} के साथ अभिक्रिया कर भूरे रंग का नाइट्रोसिलआयरन(II) संकुल आयन, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ बनाती है। नाइट्राइट, ब्रोमाइड और आयोडाइड आयन इस परीक्षण में व्यवधान (interfere) उत्पन्न करते हैं।

ऑक्सैलेट (Oxalate) आयन के परीक्षण

एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के $2-3 \text{ cm}^3$ लें। उसे ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय कर लें। उसमें जलीय अमोनिया तब तक मिलाएं जब तक अमोनिया की गंध स्थाई रूप से न आने लगे (आप लिटमस कागज से परीक्षण कर सकते हैं)। अतिरिक्त अमोनिया को पृथक करने के लिए 2 मिनट तक गरम करें। इसके बाद CaCl_2 विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप का बनना ऑक्सैलेट आयनों की उपस्थिति व्यक्त करता है।

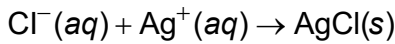


अवक्षेप को छानकर तनु H_2SO_4 में घोल लें। हल्का गरम कर KMnO_4 विलयन का 1 cm^3 मिलाएं। यदि गुलाबी रंग लुप्त हो जाए और साथ ही CO_2 गैस उत्पन्न हो, तो ऑक्सैलेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।

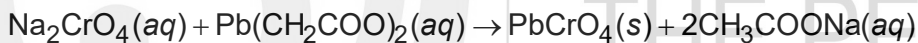
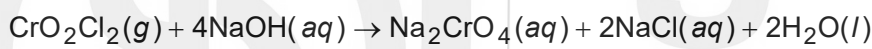
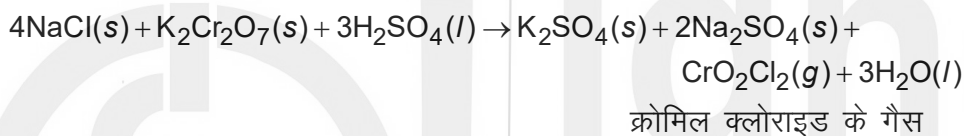


क्लोराइड (Chloride) आयन के परीक्षण

सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm³ को तनु HNO₃ मिलाकर अम्लीय कर लें। उबालकर CO₂ को पृथक कर दें। उसके बाद AgNO₃ विलयन मिलाएं। थक्केदार सफेद अवक्षेप का बनना जो जलीय अमोनिया में विलेय होता है, मिश्रण में क्लोराइड आयनों की संपुष्टि करता है।



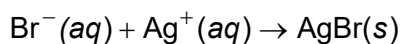
एक शुष्क परखनली में 0.5 g शुष्क मिश्रण को 0.5 g K₂Cr₂O₇ और 2 cm³ सा सान्द्र H₂SO₄ के साथ गरम करें। क्रोमिल क्लोराइड के लाल रंग के वाष्प उत्पन्न होते हैं। इन वाष्पों को तनु NaOH विलयन में प्रवाहित करें। पीले रंग का विलयन प्राप्त होगा। विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय बना लें और उसके बाद लेड ऐसीटेट विलयन मिलाएं। लेड क्रोमेट का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है, जो NaOH में विलेय होता है। इससे क्लोराइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



क्रोमिल क्लोराइड (chromyl chloride) गैस बनने के कारण इस परीक्षण को क्रोमिल क्लोराइड परीक्षण कहते हैं। यदि मिश्रण में Hg²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ अथवा Ag⁺ के क्लोराइड हों, तो यह परीक्षण नहीं आता है।

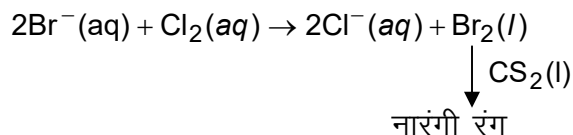
ब्रोमाइड (Bromide) आयन के परीक्षण

1. सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm³ को तनु HNO₃ से अम्लीय बनाकर CO₂ को उबाल दें। इसमें AgNO₃ विलयन मिलाएं। यदि पीला अवक्षेप प्राप्त हो जो जलीय अमोनिया विलयन में अंशतः विलेय हो, तो ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।



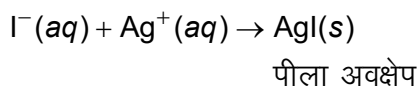
हल्का पीला अवक्षेप

2. सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2 cm³ लेकर उसे तनु HCl से अम्लीय कर लें और CO₂ को उबाल कर निकाल दें। इसमें कार्बन डाइसल्फाइड, डाइक्लोरोमेथेन अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड के 2 cm³ मिलाएं। उसके बाद क्लोरीन जल बूंद-बूंद करके मिलाएं और हिलाते रहें। ब्रोमाइड आयनों के ऑक्सीकरण से ब्रोमीन प्राप्त होती है जो कार्बनिक परत को नारंगी रंग प्रदान करती है। इससे मिश्रण में ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

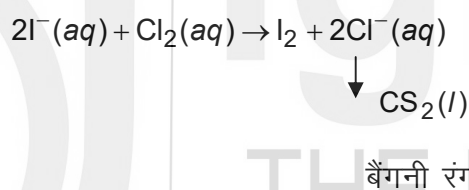


आयोडाइड (Iodide) आयन के परीक्षण

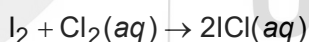
- सोडियम निष्कर्ष के 2-3 cm³ तनु HNO₃ से अम्लीय बनाकर CO₂ को उबाल कर निकाल दें। इसमें AgNO₃ विलयन मिलाएं। यदि पीले रंग का अवक्षेप बने जो जलीय अमोनिया में अविलेय हो, तो मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



- एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2 cm³ लें। उसे तनु HCl से अम्लीय बनाकर CO₂ को उबाल दें। उसमें कार्बन डाइसल्फाइड, डाइक्लोरोमेथेन अथवा कार्बन टेट्राक्लोराइड के 2 cm³ मिलाएं। उसके बाद बूंद-बूंद करके क्लोरीन जल मिलाएं और हिलाते रहें। आयोडाइड आयनों के ऑक्सीकरण से आयोडीन बनती है जो कार्बनिक परत को बैंगनी रंग प्रदान करती है।



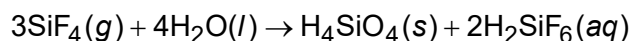
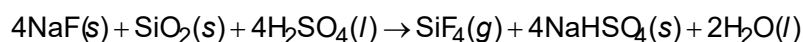
क्लोरीन-जल की अधिक मात्रा मिलाने से, बैंगनी रंग लुप्त हो जाता है। इससे मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।



आयोडीन मोनोक्लोराइड (रंगहीन)

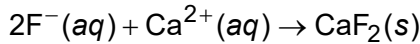
फ्लुओराइड (Fluoride) आयन के परीक्षण

- एक शुष्क परखनली में 0.5 g चूर्णित मिश्रण, इतनी ही मात्रा में बालू और 2 cm³ सान्द्र H₂SO₄ लें। परखनली को गरम करें। SiF₄ के वाष्प उत्पन्न होंगे। वाष्प में एक कांच की आर्द्र छड़ ले जाएं। कांच की छड़ पर मोम के समान सफेद निक्षेप का बनना, मिश्रण में फ्लुओराइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि करता है।



सिलिसिक अम्ल हाइड्रोफ्लुओसिलिसिक अम्ल
(मोम के समान) निक्षेप

2. एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2 cm³ लें। इसे ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय बनाकर CO₂ को उबाल लें। इसमें CaCl₂ विलयन मिलाएं। CaF₂ का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है।

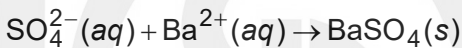


अवक्षेप को छानकर तनु H₂SO₄ में घोल लें। हल्का गरम करने के बाद KMnO₄ विलयन की कुछ बूंदें मिलाएं। KMnO₄ का गुलाबी रंग लुप्त नहीं होता है (ऑक्सैलेट से भिन्नता)। इससे मिश्रण में फ्लूओराइड आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

अभी तग वर्ग I और वर्ग II के ऋणायनों की संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की गई है जिनका संकेत सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ प्रारंभिक परीक्षणों से मिलता है। अब वर्ग III के ऋणायनों के संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की जाएगी जिनका प्रारंभिक परीक्षणों से कोई संकेत नहीं मिलता है। इस वर्ग में सल्फेट, फॉस्फेट और बोरेट आयन आते हैं।

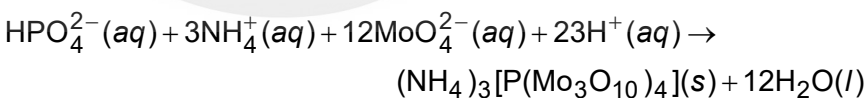
सल्फेट (Sulphate) आयन के परीक्षण

एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm³ लें। तनु HCl मिलाकर अम्लीय बना लें और CO₂ को उबाल लें। इसमें BaCl₂ विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप का बनना जो सान्द्र HCl अथवा सान्द्र HNO₃ में अविलेय होता है, सल्फेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।



फॉस्फेट आयन के परीक्षण

एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 1-2 cm³ लें। उसे 6 M HNO₃ से अम्लीय बना लें। विलयन को धीरे-धीरे 40°C तक गरम करें। धीरे-धीरे कैनेरी पीला अवक्षेप बनता है जो अमोनियम ऐसीटेट, जलीय अमोनिया और कास्टिक क्षार में विलेय होता है। इससे फॉस्फेट आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

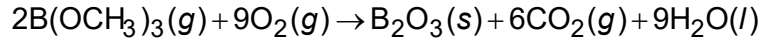
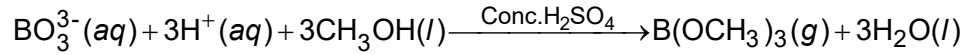


अमोनियम फॉस्फोमॉलिब्डेट

एक चाइना डिश में 2-3 cm³ निस्पंद लेकर H₂S को उबाल लें। उसमें 1 cm³ 6 M नाइट्रिक अम्ल और 1 cm³ अमोनियम मॉलिब्डेट विलयन मिलाएं। हल्का गरम करने के बाद 2 मिनट तक रुक जाएं। यदि पीला अवक्षेप प्राप्त हो, तो मिश्रण में फॉस्फेट आयनों की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

बोरेट (Borate) आयन के परीक्षण

बोरेट आयनों का परीक्षण सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति में (जो निर्जलीकारक का काम करता है) उनकी मेथेनॉल के बाद अभिक्रिया पर आधारित है। गरम करने पर वाष्पशील मेथिल बोरेट प्राप्त होता है जो हरे किनारे वाली ज्वाला के साथ जलता है। इससे बोरेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।



जलने से पूर्व वाष्पों को मिश्रण से अलग कर लें अन्यथा Ba^{2+} और Cu^{2+} लवण बाधा उत्पन्न करते हैं क्योंकि ये लवण भी एल्कोहॉल ज्वाला को हरा रंग प्रदान करते हैं।

एक चाइना डिश में 0.5 g मिश्रण 1 cm³ सन्द्र सल्फ्युरिक अम्ल और 1 cm³ मेथेनॉल अथवा ऐथेनॉल लें। डिश के ऊपर एक फनल उलट दें। डिश को तार की जाली के ऊपर रखकर हल्का गरम करें। वाष्पों को फनल डंडी से निकलने दें। वाष्पों को जलायें। हरे रंग की ज्वाला से मिश्रण में बोरेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।

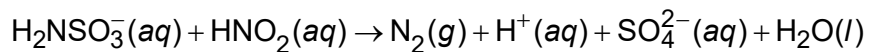
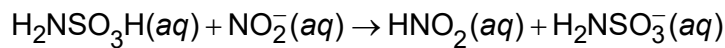
1.4 ऋणायनों के मिश्रणों के विषिष्ट परीक्षण

पूर्ववर्ती भाग में जिन ऋणायनों की चर्चा की गई है, उनमें से कुछ ऋणायन मिश्रण में कुछ अन्य ऋणायनों की उपस्थिति के कारण संपुष्टि परीक्षण नहीं देते हैं। उदाहरण के लिए, यदि मिश्रण में आयोडाइड आयन भी उपस्थित हों, तो ब्रोमाइड आयनों का सिल्वर नाइट्रेट के द्वारा परीक्षण नहीं कर सकते हैं क्योंकि सिल्वर नाइट्रेट के साथ दोनों पीले रंग का अवक्षेप देते हैं। इस भाग में ऋणायनों के ऐसे संपुष्टि परीक्षणों की चर्चा की जाएगी, जिन्हें दूसरे ऋणायनों की उपस्थिति में भी किया जा सकता है।

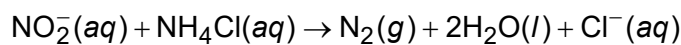
नाइट्राइट आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण

नाइट्राइट आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण नाइट्रेट को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गरम करके अथवा वलय-परीक्षण द्वारा नहीं किया जा सकता है, क्योंकि नाइट्राइट और नाइट्रेट दोनों ही NO_2 उत्पन्न करते हैं। इसलिए नाइट्रेट का परीक्षण करने से पहले नाइट्राइट को पूर्णतया नष्ट कर देना चाहिए। नाइट्राइट आयनों को नीचे दी गई किसी भी विधि द्वारा नष्ट किया जा सकता है :

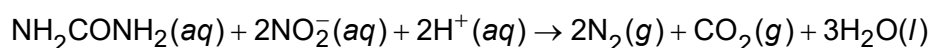
1. NO_3^- और NO_2^- आयनों वाले जल-निष्कर्ष में सल्फामिक अम्ल, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ मिलाएं। तनु H_2SO_4 मिलाकर विलयन को अम्लीय कर लें। नाइट्राइट अपघटित हो जाएगा और नाइट्रोजन गैस उत्पन्न होगी।



2. 2-3 cm³ जल-निष्कर्ष लेकर 1 g ठोस NH_4Cl मिलाएं और बुदबुद समाप्त होने तक उबालें।

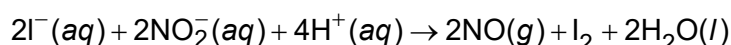
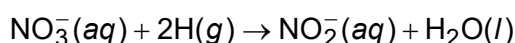
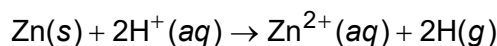


3. 2-3 cm³ जल-निष्कर्ष लेकर यूरिया मिलाएं और तनु H_2SO_4 से अम्लीय बना लें। बुदबुद समाप्त होने तक विलयन को उबालें।



इस प्रकार प्राप्त नाइट्राइट आयन मुक्त विलयन के दो हिस्से करें।

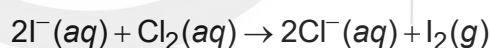
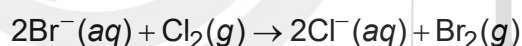
- क) नाइट्रेट आयनों की संपुष्टि के लिए एक हिस्से के साथ वलय परीक्षण करें।
- ख) दूसरे हिस्से को तनु H_2SO_4 से अम्लीय बनाकर किंचित KI और 1 cm^3 स्टार्च विलयन मिलाएं। यदि कोई नीला रंग उत्पन्न न हो, तो यह संकेत मिलता है कि नाइट्राइट आयन पूर्णतया नष्ट हो चुके हैं। इसके बाद विलयन में दानेदार जस्ते का एक टुकड़ा मिलाएं। नीले रंग के उत्पन्न होने से नाइट्रेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



$I_2(S) + \text{स्टार्च} \rightarrow$ नीले रंग का संकुल

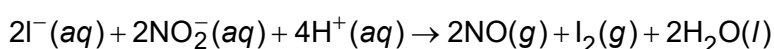
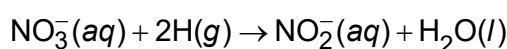
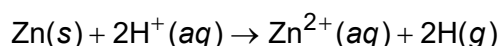
ब्रोमाइड और/अथवा आयोडाइड आयन की उपस्थिति में नाइट्रेट आयन का परीक्षण

- नाइट्रेट आयन के वलय परीक्षण में ब्रोमाइड और आयोडाइड आयन बाधा उत्पन्न करते हैं जिसका कारण मुक्त होने वाली ब्रोमीन और आयोडीन का रंग है। आयोडाइड और/अथवा ब्रोमाइड की उपस्थिति में नाइट्रेट की पहचान करने के लिए वलय परीक्षण करने से पहले व्यतिकारी हैलाइड को निष्काषित कर देना चाहिए। इसके लिए एक चाइना डिश में जल निष्कर्ष अथवा सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के $2-3\text{ cm}^3$ को पर्याप्त अभी-अभी तैयार किया गया क्लोरीन-जल के साथ तब तक उबाला जाता है जब तक ब्रोमीन अथवा आयोडीन के वाष्प निकलने बंद न हो जाएं।



अब मिश्रण में नाइट्रेट आयन की पहचान करने के लिए हैलाइड मुक्त विलयन के साथ वलय परीक्षण करें।

- वैकल्पिक रूप से एक परखनली में $2-3\text{ cm}^3$ जल-निष्कर्ष लें। तनु H_2SO_4 मिलाकर अम्लीय बना लें। इसके बाद KI विलयन का 1 cm^3 , स्टार्च विलयन का 1 cm^3 और जस्ते की कणिकाएं मिलाएं। नीले रंग का उत्पन्न होना, मिश्रण में नाइट्रेट आयन की उपस्थिति की पुष्टि करता है।



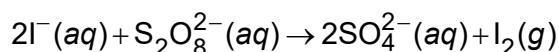
↓ स्टार्च

नीले रंग का संकुल

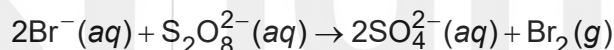
एक-दूसरे की उपस्थिति में क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों के परीक्षण

आप जानते हैं कि क्लोराइड, ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों की AgNO_3 विलयन के साथ अभिक्रिया से अवक्षेप प्राप्त होता है। अतः यदि मिश्रण में उनमें से एक से अधिक आयन विद्यमान हों तो विशिष्ट परीक्षणों की आवश्यकता होती है। इन ऋणायनों को एक-दूसरे की उपस्थिति में नीचे दी गई किसी भी विधि द्वारा पहचाना जा सकता है :

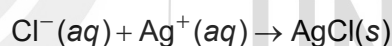
1. एक चाइना डिश में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के $2-3 \text{ cm}^3$ लें। तनु H_2SO_4 की पर्याप्त मात्रा मिलाकर अम्लीय बना लें। पोटैशियम परसल्फेट के 0.5 g मिलाकर हल्का गरम करें। आवश्यक हो, तो शुष्कता को रोकने के लिए आसुत जल मिलाएं। I_2 के वाष्पों का उत्पन्न होना I^- आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।



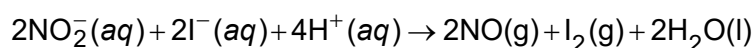
जब तक I_2 के वाष्पों का निकलना बंद न हो जाए, विलयन को उबालते रहें। यदि I_2 के निष्कासन के बाद विलयन का रंग भूरा हो जाए, तो Br^- आयनों की उपस्थिति का संकेत मिलता है। उबालते रहें, Br_2 के भूरे वाष्प उत्पन्न होंगे।



यदि आवश्यक हो, तो अतिरिक्त $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ मिलाएं। अवशिष्ट विलयन को रंगहीन होने तक उबालते रहें। विलयन को ठंडा करने के बाद HNO_3 और AgNO_3 विलयन मिलाएं। थक्केदार सफेद अवक्षेप का बनना जो अमोनिया में विलेय हो, मिश्रण में Cl^- आयनों की पुष्टि करता है।

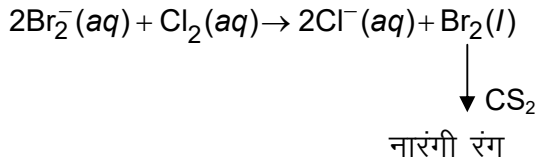


2. एक चाइना डिश में $2-3 \text{ cm}^3$ सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लेकर तनु H_2SO_4 से अम्लीय बना लें। CO_2 का उबाल कर निकाल दें। ठोस सोडियम नाइट्राइट मिलाकर फिर उबालें। तेजी से I_2 के वाष्पों का निकलना मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि करता है।

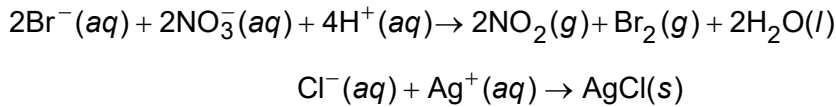


शुष्कता को रोकने के लिए आवश्यक हो, तो आसुत जल मिलाएं। संपूर्ण आयोडीन के विमुक्त होने तक उबालते रहें। विलयन को ठंडा कर दो भागों में विभाजित कर लें।

पहले भाग में 1 cm^3 CS_2 (अथवा CH_2Cl_2 अथवा CCl_4) और 2 cm^3 क्लोरीन जल मिलाकर हिलाएं। कार्बनिक परत में नारंगी रंग के उत्पन्न होने से ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।

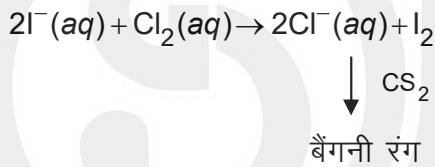


यदि Br⁻ उपस्थिति हो, तो दूसरे भाग को 1 cm³ सान्द्र HNO₃ के साथ उबालकर Br₂ गैस का निष्कासन कर दें। यदि Br⁻ आयन अनुपस्थित हों, तो इस उपचार को करने की आवश्यकता नहीं है। उसके बाद AgNO₃ विलयन मिलाएं। थक्केदार सफेद अवक्षेप के बनने से Cl⁻ आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



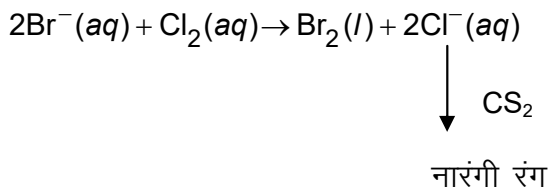
एक-दूसरे की उपस्थिति में ब्रोमाइड और आयोडाइड आयनों के परीक्षण

एक परखनली में सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm³ लेकर तनु HCl से अम्लीय बना लें। इसमें CS₂ (अथवा CH₂Cl₂ अथवा CCl₄) के 2 cm³ मिलाएं और बूंद-बूंद करके क्लोरीन-जल डालें तथा हिलाते रहें। कार्बनिक परत में बैंगनी रंग के उत्पन्न होने से मिश्रण में आयोडाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



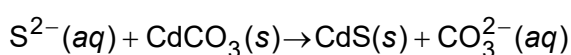
क्लोरीन-जल जब तक मिलाते और हिलाते रहें जब तक रंगहीन आयोडिक अम्ल से बैंगनी रंग लुप्त न हो जाए।

I₂ + 5Cl₂(aq) + 6H₂O(l) → 12H⁺(aq) + 10Cl⁻(aq) + 2IO₃⁻(aq) क्लोरीन-जल मिलाना और हिलाना जारी रखें। यदि कार्बनिक परत का रंग नारंगी हो जाए तो मिश्रण में ब्रोमाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :

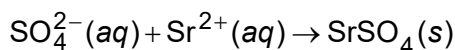
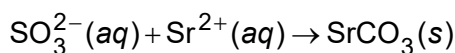
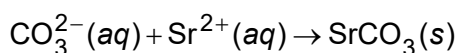


एक-दूसरे की उपस्थिति में सल्फाइड, सल्फाइट, थायोसल्फेट और सल्फेट आयनों के परीक्षण

एक परखनली में उपर्युक्त ऋणायनों वाले सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष के 2-3 cm³ लेकर ठोस CdCO₃ मिलाएं। यदि पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त हो, तो सल्फाइड आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



अवक्षेप को छानकर निस्पंद में $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ विलयन मिलाएं। SrCO_3 , SrSO_3 और SrSO_4 के बनने से सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है :



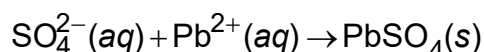
विलेय होने के कारण SrS_2O_3 विलयन में रहेगा। विलयन को छानकर निम्नलिखित विधि से आगे बढ़ें :

<p>निस्पंद में SrS_2O_3 हो सकता है। AgNO_3 विलयन की कुछ बूंदें मिलाएं। यदि सफेद अवक्षेप प्राप्त हो, जो बदलकर क्रमशः पीला, नारंगी और अंत में काला हो जाए तो थायोसल्फेट आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।</p> $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ <p>काला</p>	<p>अवशिष्ट में SrCO_3, SrSO_3 और SrSO_4 हो सकते हैं। तनु HCl मिलाकर छान लें।</p> <table border="1" data-bbox="948 763 1477 1037"> <tr> <td data-bbox="948 763 1270 1037"> <p>निस्पंद में SrSO_3 हो सकता है। सान्द्र HNO_3 मिलाकर गरम करें। सफेद अवक्षेप के बनने से सल्फाइड आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है। $\text{SrSO}_3(\text{aq}) + \text{O} \rightarrow \text{SrSO}_4(\text{s})$</p> </td> <td data-bbox="1270 763 1477 1037"> <p>SrSO_4 के सफेद अवशिष्ट से सल्फेट आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।</p> </td> </tr> </table>	<p>निस्पंद में SrSO_3 हो सकता है। सान्द्र HNO_3 मिलाकर गरम करें। सफेद अवक्षेप के बनने से सल्फाइड आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है। $\text{SrSO}_3(\text{aq}) + \text{O} \rightarrow \text{SrSO}_4(\text{s})$</p>	<p>SrSO_4 के सफेद अवशिष्ट से सल्फेट आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।</p>
<p>निस्पंद में SrSO_3 हो सकता है। सान्द्र HNO_3 मिलाकर गरम करें। सफेद अवक्षेप के बनने से सल्फाइड आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है। $\text{SrSO}_3(\text{aq}) + \text{O} \rightarrow \text{SrSO}_4(\text{s})$</p>	<p>SrSO_4 के सफेद अवशिष्ट से सल्फेट आयन की उपस्थिति की संपुष्टि होती है।</p>		

फ्लुओराइड आयन की उपस्थिति में सल्फेट आयन का परीक्षण

क्योंकि BaF_2 भी तनु HCl में अविलेय होता है, अतः F^- आयनों की उपस्थिति, SO_4^{2-} आयनों के BaCl_2 के द्वारा परीक्षण में बाधा उत्पन्न करती है। किन्तु तनु ऐसीटिक अम्ल में PbF_2 विलेय होता है जबकि PbSO_4 अविलेय होता है। इसलिए F^- आयनों की उपस्थिति में SO_4^{2-} आयनों की पहचान करने के लिए निम्नलिखित परीक्षण किया जाता है :

एक परखनली में 2-3 cm^3 सोडियम कार्बोनेट निष्कर्ष लें। तनु ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय बनाकर CO_2 उबाल दें। अब लेड ऐसीटेट विलयन मिलाएं। सफेद अवक्षेप के बनने से मिश्रण में SO_4^{2-} आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



1.5 व्यतिकारी ऋणायनों का पृथक्करण

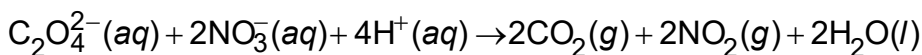
अधिकांश फ्लुओराइड, बोरेट, ऑक्सैलेट और फॉस्फेट तनु प्रबल अम्लों में विलेय किन्तु उदासीन और क्षारकीय विलयनों में अविलेय होते हैं।

इसलिए जब वर्ग II के निस्पंद में जलीय अमोनिया विलयन मिलाया जाता है, तो न केवल Al^{3+} , Cr^{3+} और Fe^{3+} के हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित होते हैं, बल्कि वर्ग III-V के धनायनों के फ्लुओराइड, बोरेट, ऑक्सैलेट अथवा फॉस्फेट भी अवक्षेपित हो जाते हैं। इस प्रकार ये ऋणायन, वर्ग III से वर्ग V धनायनों के विश्लेषण में व्यतिकरण करते हैं

अर्थात् बाधा उत्पन्न करते हैं। अतः फ्लुओराइड, बोरेट, ऑक्सैलेट और फॉस्फेट को व्यतिकारी (interfering) ऋणायन कहते हैं। वर्ग III के धनायनों का अवक्षेपण करने से पहले इन ऋणायनों का निराकरण आवश्यक है।

ऑक्सैलेट आयनों का पृथक्करण

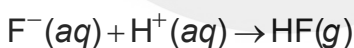
ऑक्सैलेट आयनों के पृथक्करण के लिए ठोस मिश्रण अथवा वर्ग II के निस्पंद का सान्द्र नाइट्रिक अम्ल के साथ लगभग शुष्कन तक उद्वाष्पन किया जाता है। इस प्रक्रम की अनेक बार पुनरावृत्ति की जाती है ताकि अवशिष्ट ऑक्सैलेट आयनों के लिए नकारात्मक परीक्षण दें। नाइट्रिक अम्ल द्वारा ऑक्सैलेट आयनों का CO₂ और पानी में ऑक्सीकरण हो जाता है।



वर्ग II के निस्पंद को एक चाइना डिश में लें। उसमें से H₂S को उबाल लें (लेड ऐसीटेट कागज से परीक्षण करें)। 2-3 cm³ सान्द्र HNO₃ मिलाकर लगभग शुष्कन तक उद्वाष्पन कर लें। अवशिष्ट का पूर्ण शुष्कन न करें क्योंकि ऐसा करने पर आयरन(III) ऑक्साइड, क्रोमियम(III) ऑक्साइड और ऐलुमिनियम(III) ऑक्साइड अविलेय हो जाते हैं। इस प्रक्रिया को 2-3 बार दोहराएं ताकि अवशिष्ट ऑक्सैलेट आयनों के लिए नकारात्मक परीक्षण दें। अवशिष्ट को तनु HCl में घोल लें और विलयन को वर्ग III-V के धनायनों के विश्लेषण के लिए प्रयोग करें।

फ्लुओराइड आयनों का पृथक्करण

शुष्क मिश्रण अथवा वर्ग II के निस्पंद का सान्द्र HCl के साथ चाइना डिश में बार-बार उद्वाष्पन करके फ्लुओराइड आयनों का निराकरण किया जा सकता है। फ्लुओराइड आयन हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल के रूप में वाष्पीकृत हो जाते हैं :

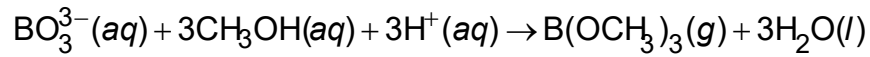


वर्ग II के निस्पंद को एक चाइना डिश में लें। उसमें से H₂S को उबालकर निकाल दें (लेड ऐसीटेट कागज से परीक्षण करें)। 2-3 cm³ सान्द्र HCl मिलाकर लगभग शुष्कन तक उद्वाष्पन करें। इस प्रक्रम को 2-3 बार दोहराएं ताकि फ्लुओराइड आयनों का पूर्णतया निराकरण हो जाए। अवशिष्ट का तनु HCl में निष्कर्षित कर विलयन का उपयोग वर्ग III-IV के धनायनों के विश्लेषण के लिए करें।

बोरेट आयनों का पृथक्करण

एक चाइना डिश में वर्ग II के निस्पंद को उबालकर H₂S को पृथक कर लें (लेड ऐसीटेट कागज से परीक्षण करें) फिर उसे उद्वाष्पन द्वारा सुखा लें। टंडा करने के बाद 2 cm³ सान्द्र HCl और 2 cm³ मेथिल अथवा ऐथिल ऐल्कोहॉल मिलाएं। वैकल्पिक रूप से चाइना डिश में 0.5 g शुष्क मिश्रण लें और उसमें 2 cm³ सान्द्र HCl और 2 cm³ मेथिल अथवा ऐथिल ऐल्कोहॉल मिलाएं। जल अवगाह में गरम कर लगभग सुखा

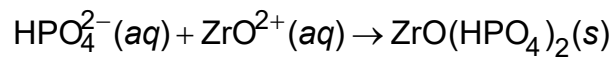
लें। इस प्रक्रम को एक बार दोहराएं। बोरेट आयनों का मेथिल बोरेट के रूप में वाष्पीकरण हो जाता है :



अंत में अवशिष्ट को 2 cm³ तनु HCl में निष्कर्षित कर वर्ग III-V के धनायनों के विश्लेषण के लिए उपयोग करें।

फॉस्फेट आयनों का पृथक्करण

फॉस्फेट आयनों का पृथक्करण इस तथ्य पर आधारित है कि जर्कोनिल फॉस्फेट, $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, उस विलयन से अवक्षेपित हो जाता है, जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता 1 M से अधिक न हो :



अवक्षेप का अस्थिर (variable) संघटन होता है जो ZrO^{2+} , PO_4^{3-} और H^+ आयनों की सान्द्रताओं पर निर्भर करता है। इसमें $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, ZrPO_4 और $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ के समान स्पीशीज़ बनती हैं।

वर्ग II के निस्यंद को एक चाइना डिश में स्थानांतरित करें और H_2S को उबाल कर निकाल दें (लेड ऐसीटेट कागज के साथ परीक्षण कर लें)। सान्द्र HNO_3 की कुछ बूंदें मिलाएं। HCl की सान्द्रता को इस प्रकार समंजित करें कि वह 1 M से अधिक न हो। 1.0-2.0 g ठोस NH_4Cl मिलाएं। उसके बाद जर्कोनियम नाइट्रेट बूंद-बूंद करके मिलाएं और कांच की छड़ से विलोडित करें। उबलते जल-अवगाह में दो मिनट तक गरम करें। ठंडा करके छान लें। संपूर्ण फॉस्फेट आयन अवक्षेपित हो चुके हैं, यह सुनिश्चित करने के लिए जर्कोनिल नाइट्रेट की अतिरिक्त बूंदें मिलाएं। निस्यंद का उपयोग वर्ग II-V के धनायनों के विश्लेषण के लिए करें।

1.6 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण

इस भाग में आप धनायनों के वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण के बारे में जानेंगे। यदि इनमें से प्रत्येक आयन के लिए पृथक विशिष्ट परीक्षण हो और ऐसा प्रत्येक परीक्षण एक विशेष आयन के लिए ही अनुप्रयोज्य (applicable) हो, तो उनका एक-एक करके प्रयोग किया जा सकता है और मिश्रण में विद्यमान विभिन्न आयनों की पहचान की जा सकती है, यद्यपि यह एक बोझिल कार्य है। किन्तु हमारे पास ऐसे परीक्षण नहीं हैं जो केवल पृथक धनायनों के लिए अनुप्रयोज्य हों और दूसरे धनायन उनमें बाधा न डालें। इसलिए मिश्रण में धनायनों के अभिनिर्धारण की सुव्यवस्थित योजना विकसित की गई है। इस योजना के अंतर्गत धनायनों को सात छोटे वर्गों अथवा समूहों में पृथक किया जाता है और उसके बाद विशिष्ट परीक्षणों द्वारा प्रत्येक वर्ग के धनायनों की अलग-अलग पहचान की जाती है।

धनायनों का समूहों में पृथक्करण उनके समान रासायनिक गुणधर्मों पर आधारित है। सारणी 1.3 में धनायनों का वर्गीकरण, समूह अभिकर्मकों के नाम तथा अवक्षेपों के सूत्र दिए गए हैं। सूखे मिश्रण से शुरुआत में शून्य समूह के लिए परीक्षण करना याद रखें।

सारणी 1.3 : वैश्लेषिक समूहों में धनायनों का वर्गीकरण

वैश्लेषिक समूह	धनायन	समूह अभिकर्मक	अवक्षेप
I	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	0.2 M HCl	$AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$
II	Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}	H_2S की उपस्थिति में 0.3 M HCl	PbS , HgS , CdS , CuS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS and SnS_2
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	0.1 M NH_4OH की उपस्थिति में 1.5 M NH_4Cl	$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$
IV	Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	NH_4Cl और NH_4OH की H_2S उपस्थिति में	ZnS , MnS , CoS , NiS
V	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	NH_4Cl और NH_4OH की उपस्थिति में $(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$
VI	Mg^{2+}	NH_4Cl और NH_4OH की उपस्थिति में $(NH_4)_2HPO_4$	$Mg(NH_4)PO_4$
शून्य	K^+ , NH_4^+	कोई उभयनिष्ठ समूह अभिकर्मक नहीं	

यह ध्यान रहे कि उपयुक्त सारणी में वैश्लेषिक समूह संख्या का तात्पर्य आवर्त सारणी की समूह संख्या से नहीं है। सारणी 1.3 में दिए गए धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण इस तथ्य पर आधारित है कि विनिर्दिष्ट शर्तों में से कोई धनायन, समूह-अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने पर अवलेय लवण बनाता है अथवा नहीं। इस प्रकार वे सब धनायन जो किसी समूह अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया करने पर अविलेय लवण बनाते हैं, एक वैश्लेषिक समूह के अंतर्गत आते हैं। कई लवण किसी विलयन में विलेय होगा अथवा अविलेय, यह लवण की विलेयता और विलेयता गुणनफल पर निर्भर करता है जिसका अध्ययन आगामी भाग में किया जाएगा। परंतु आपके पाठ्यक्रम में निम्नलिखित 19 धनायन हैं जो हम सही समूहों में चर्चा करेंगे।

NH_4^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+

किन्तु उससे पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

Cu^{2+} और Co^{2+} दोनों H_2S के साथ अभिक्रिया करने पर अवक्षेप बनाते हैं किन्तु उन्हें भिन्न वैश्लेषिक समूहों में रखा गया है, क्यों? एक अथवा दो वाक्यों में उत्तर दीजिए।

1.7 विलेयता और विलेयता गुणनफल

जब किसी ठोस को विलायक (solvent) की निश्चित मात्रा में मिलाया जाता है तो ठोस विलयन बना लेता है। यदि किसी ताप पर ठोस को विलयन में मिलाते जाएं, तो एक अवस्था आती है जब ठोस की कुछ मात्रा अविलेय रह जाती है। ऐसे विलयन को संतृप्त विलयन (saturated solution) कहते हैं। विलेय (solute) की वह मात्रा जिसे विनिर्दिष्ट ताप पर विलायक (solvent) की निश्चित मात्रा में घोलने पर संतृप्त विलयन प्राप्त होता है उसकी विलेयता (solubility) कहलाती है।

विलेयता को सामान्यतः मोल प्रति घन डेसीमीटर (mol dm^{-3}) अथवा ग्राम प्रति घन डेसीमीटर (g dm^{-3}) में व्यक्त किया जाता है। जब विलेयता को मोल प्रति घन डेसीमीटर में व्यक्त किया जाता है, तो मोलर विलेयता कहलाती है और जब ग्राम प्रति घन डेसीमीटर में व्यक्त किया जाता है, तो ग्राम विलेयता कहलाती है।

लगभग सभी यौगिक कुछ न कुछ मात्रा में पानी में विलेयशील होते हैं किन्तु उनकी विलेयता में बहुत भिन्नता होती है। जो यौगिक सामान्य ताप पर पानी में घुलकर लगभग 0.02 मोल प्रति घन डेसीमीटर सांद्रता का विलयन बनाते हैं, प्रायः विलेय यौगिक माने जाते हैं। यदि सामान्य ताप पर किसी यौगिक के विलयन की सांद्रता 0.02 mol dm^{-3} से कम हो, तो उसे विलेय (sparingly soluble) यौगिक माना जाता है।

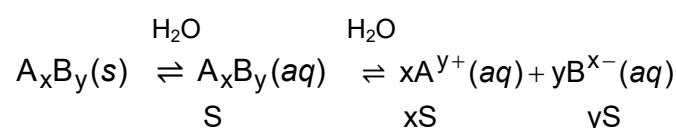
विलेयता और विलेयता गुणनफल स्थिरांक पर विस्तृत स्पष्टीकरण और गणना बीसीएचसीटी 133 की इकाई 9 के भाग 9.4 में पहले ही निपटाई जा चुकी है, जिसे आपने इस पाठ्यक्रम के दूसरे सेमेस्टर में पढ़ा होगा।।

कुछ सामान्य अकार्बनिक यौगिकों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों की सूची 1.4 में दी गई है।

विलेयता और विलेयता गुणनफल के बीच संबंध

आप विलेयता और विलेयता गुणनफल संबंधी संकल्पनाओं का अध्ययन कर चुके हैं। अब हम दोनों के बीच परस्पर संबंध स्थापित करेंगे ताकि एक ज्ञात हो तो दूसरे को ज्ञात किया जा सके।

माना अल्प विलेय लवण A_xB_y की विलेयता $S \text{ mol dm}^{-3}$ है, तो उसके संतृप्त विलयन में धनायनों और ऋणायनों की सांद्रताएं क्रमशः $xS \text{ mol dm}^{-3}$ और $yS \text{ mol dm}^{-3}$ होगी :



यदि आप विलेयता और विलेयता गुणनफल (K_{sp}) (पहले से ही बीसीएचसीटी 133 की इकाई 8 में किया गया है) के बीच संबंध का पुनर्पूजीकरण करते हैं, तो आप कह सकते हैं

$$K_{sp} = x^x y^y S^{(x+y)}$$

लवणों की आपेक्षित विलेयताओं की तुलना के लिए विलेयता गुणनफलों का उपयोग

विलेयता और विलेयता गुणनफल स्थिरांक के बीच संबंध के संबंध में कई उदाहरणों और विस्तृत गणनाओं पर भी बीसीएचसीटी 133 की इकाई 9 के भाग 9.4 में चर्चा की गई है, जिसे आप पुनर्पूजीकृत कर सकते हैं।

पिछले पाठ्यक्रम से आपने सीखा है कि K_a का मान विलयन में H_3O^+ आयनों के अथवा दूसरे शब्दों में अम्ल की प्रबलता (strength) के अनुक्रमानुपाती होता है। इस प्रकार नीचे दिए गए K_a के मानों से आप निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा फॉर्मिक अम्ल अधिक प्रबल होता है :

फॉर्मिक अम्ल ($HCOOH$), $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$

ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH), $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

इसी प्रकार किसी क्षारक, B , के वियोजन स्थिरांक, K_b का मान क्षारक द्वारा विलयन में उत्पन्न OH^- आयनों की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होता है। मेथिल ऐमीन के वियोजन स्थिरांक ($K_b = 4.8 \times 10^{-4}$) और अमोनिया के वियोजन स्थिरांक ($K_b = 4.8 \times 10^{-5}$) की तुलना कर आप तुरंत कह सकते हैं कि अमोनिया की अपेक्षा मेथिल ऐमीन अधिक प्रबल क्षारक होता है।

अब प्रश्न उठता है कि क्या इसी प्रकार विलेयता गुणनफल के आंकड़ों का उपयोग, विलयन में लवणों की आपेक्षिक विलेयताओं की तुलना करने के लिए किया जा सकता है? इसका उत्तर होगा—हाँ, बशर्ते लवणों द्वारा विलयन में धनायनों और ऋणायनों की समान संख्या उत्पन्न की जाए। उदाहरण के लिए, CuS और NiS विलयन में धनायनों और ऋणायनों की समान संख्या उत्पन्न करते हैं और उनके विलेयता गुणनफल क्रमशः 8.7×10^{-36} और 3.0×10^{-22} हैं। इन लवणों के लिए $K_{sp} = S^2$, इसलिए आप तुरंत निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि पानी में CuS की अपेक्षा NiS की विलेयता अधिक होती है।

किन्तु, यदि लवणों द्वारा पानी में घुलने पर उत्पन्न धनायनों और ऋणायनों की संख्या भिन्न हो, तो उनके विलेयता गुणनफल संबंधी आंकड़ों से उनकी आपेक्षिक विलेयताओं का प्राक्कयन (predict) करना आसान नहीं होता है। यद्यपि Ag_2CO_3 के विलेयता गुणनफल (8.1×10^{-12}) की अपेक्षा $CaCO_3$ का विलेयता गुणनफल (4.8×10^{-9}) अधिक होता है, लेकिन यह निष्कर्ष निकालना त्रुटिपूर्ण होगा कि पानी में Ag_2CO_3 की अपेक्षा $CaCO_3$ अधिक विलेय होता है क्योंकि उनके द्वारा विलयन में उत्पन्न आयनों की संख्या समान नहीं होती है। सच तो यह है कि पानी में Ag_2CO_3 ($1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) की अपेक्षा $CaCO_3$ ($6.9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) कम विलेय होता है।

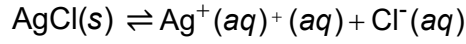
1.8 सम-आयन प्रभाव

इकाई 8 में आपने सम-आयन प्रभाव BCHCT-133 का और किसी अल्प विलेय लवण के विलेयता और विलेयता गुणनफल के परस्पर संबंध का अध्ययन किया। सम-आयन का अर्थ है, वह आयन जो एक ही विलयन/मिश्रण में विद्यमान दो पदार्थों में उभयनिष्ठ हो। बीसीएचसीटी 133 की इकाई 8 और 9 में एक व्यंजक प्राप्त किया गया है जो सम-आयनों की उपस्थिति में कम घुलनशील लवणों की विलेयता की गणना करने में उपयोगी है। आइए इसे यहां निम्नलिखित उदाहरण से समझते हैं।

सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सिल्वर क्लोराइड की विलेयता

माना सिल्वर क्लोराइड को ऐसे विलयन में घोला गया है जिसमें $AgNO_3$ के $C \text{ mol dm}^{-3}$ हों। इस प्रकार विलयन में Ag^+ , Cl^- और NO_3^- आयन होंगे। Cl^- और NO_3^- आयन पानी में क्रमशः $AgCl$ और $AgNO_3$ के घुलने से प्राप्त होते हैं। किन्तु विलयन में

Ag^+ आयनों के दो स्रोत हैं। पहला AgNO_3 के घुलने से और दूसरा AgCl के घुलने से। AgNO_3 विलयन की सांद्रता $C \text{ mol dm}^{-3}$ है। उससे विलयन में Ag^+ आयन के $C \text{ mol dm}^{-3}$ (और NO_3^- आयनों के $C \text{ mol dm}^{-3}$) प्राप्त होंगे। यदि AgNO_3 की उपस्थिति में साम्यावस्था पर AgCl की विलेयता $S \text{ mol dm}^{-3}$ हो, तो विलयन में AgCl से Ag^+ आयनों के $S \text{ mol dm}^{-3}$ (और Cl^- आयनों के $S \text{ mol dm}^{-3}$) प्राप्त होंगे। इस परिघटना को नीचे दी गई विधि द्वारा निरूपित किया जा सकता है :



प्रारंभिक सांद्रता

$C \text{ M} \quad 0 \text{ M}$

साम्यावस्था पर सांद्रता

$(C+S) \text{ M} \quad S \text{ M}$

(AgNO_3 से) (AgCl से)

AgCl के विलेयता गुणनफल व्यंजक में $[\text{Ag}^+](aq)$ और $[\text{Cl}^-](aq)$ के मान रखने पर,

$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= (C+S)(S) \end{aligned}$$

या
$$S = \frac{K_{sp}}{C}$$

शुद्ध पानी में AgCl की विलेयता $1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ है। AgNO_3 के विलयन में यह और भी कम होगी। अतः यह सोचना उचित ही होगा कि AgNO_3 के घुलने से प्राप्त Ag^+ आयन की सांद्रता C , की तुलना में, AgCl के घुलने से प्राप्त Ag^+ आयन की सांद्रता, S बहुत कम होगी, अर्थात् $C \gg S$ । इसलिए,

$$S = \frac{K_{sp}}{C}$$

AgCl का K_{sp} मान 1.88×10^{-10} है। यदि AgNO_3 विलयन की सांद्रता, C , 1.0 mol dm^{-3} हो, तो इस विलयन में साम्यावस्था पर AgCl की विलेयता, S इस प्रकार होगी :

$$S = \frac{K_{sp}}{C} = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{1.0} = 1.88 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

यदि आप AgNO_3 के 1.0 mol dm^{-3} विलयन में AgCl की विलेयता की तुलना शुद्ध पानी में AgCl की विलेयता से करें तो पाएंगे कि शुद्ध पानी की अपेक्षा AgNO_3 विलयन में AgCl की विलेयता लगभग 100,000 गुना कम है।

विलयन में AgCl की विलेयता
शुद्ध जल में

$$= \frac{1.88 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}}{1.37 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$= 1.37 \times 10^{-5}$$

AgNO₃ के विलयन में AgCl की विलेयता में कमी का कारण सम-आयन प्रभाव है। हम इसी प्रकार ज्ञात कर सकते हैं कि वह विलयन जिसमें NaCl के C mol dm⁻³ घुले हों, उसमें AgCl की विलेयता, S, इस प्रकार होगी :

$$S = \frac{K_{sp}}{C} = \frac{1.88 \times 10^{-10}}{C} = \text{mol dm}^{-3}$$

इस प्रकार हम कह सकते हैं कि **AgCl के समान अल्प-विलेय लवणों की विलेयता सम-आयन प्रभाव के कारण और भी कम हो जाती है।**

हमने अभी तक AgNO₃ और NaCl की C mol dm⁻³ सांद्रता वाले विलयन में AgCl की विलेयता के लिए व्यंजक की व्युत्पत्ति की। क्या अब आप (i) शुद्ध पानी में, और (ii) 0.01 mol dm⁻³ NaF विलयन में CaF₂ की विलेयता ज्ञात कर सकेंगे? दिया है कि CaF₂ के लिए K_{sp} का मान 4.0 × 10⁻¹¹ है।

i) माना शुद्ध पानी में CaF₂ की विलेयता S है। समीकरण 1.4 के अनुसार

$$K_{sp} = x^x - y^y - S^{x+y}$$

CaF₂ के लिए x = 1 और y = 2

इसलिए $K_{sp} = 1^1 - 2^2 - S^{1+2} = 4S^3$

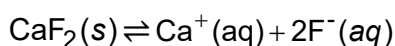
अथवा $4.0 \times 10^{-11} = 4S^3$

$$\therefore S^3 = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{4}$$

$$\therefore S = (1.0 \times 10^{-11})^{1/3}$$

$$= 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

ii) माना साम्यावस्था पर 0.1 mol dm⁻³ सांद्रता के NaF के विलयन में CaF₂ की विलेयता S है। विलेयता साम्य व्यंजक के अनुसार,



प्रारंभिक सांद्रता 0 M 0.10 M (NaF से)

साम्यावस्था पर सांद्रता S M (2S + 0.10) M

(CaF₂ से) (NaF से)

$$K_{sp} \text{ of CaF}_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

एक यौगिक का आयनिक उत्पाद संघटक आयनों की सांद्रता के उत्पाद के बराबर होता है, प्रत्येक को उस घात तक बढ़ाया जाता है जो यौगिक की एक सूत्र इकाई में आयनों की संख्या से मेल खाती है।



किसी यौगिक का आयनी गुणनफल, घटक आयनों की सांद्रताओं के गुणनफल के बराबर होता है, जबकि प्रत्येक सांद्रता को उस घात से उत्थित किया जाता है, जो यौगिक के एक सूत्र-इकाई में विद्यमान आयनों की संख्या के बराबर होती है।

$$\text{अथवा } 4.0 \times 10^{-11} = (s)(2S + 0.10)^2$$

क्योंकि 0.10 की तुलना में S बहुत कम है,

$$\text{इसलिए } 4.0 \times 10^{-11} = S(0 + 0.10)^2$$

$$S = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{(0.10)^2} = 4.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

आप देख सकते हैं कि 0.10 M NaF के विलयन में CaF_2 की विलेयता, शुद्ध पानी की अपेक्षा 5.5×10^4 गुना कम है।

हम देख चुके हैं कि सम-आयन की उपस्थिति अल्प-विलेय लवण की साम्यावस्था को किस प्रकार प्रभावित करती है, अतः हम निम्नलिखित निष्कर्ष पर पहुँचते हैं :

- संतृप्त विलयन में विलेयता गुणनफल K_{sp} , घटक आयनों की सांद्रताओं के गुणनफल के बराबर होता है, जिन्हें उपयुक्त घातों से उत्थित किया गया हो, अर्थात् आयनी गुणनफल (ionic product) Q के बराबर होता है।

$$K_{sp} = Q.$$

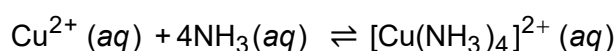
- यदि विलेयता गुणनफल की अपेक्षा आयनी गुणनफल कम हो, अर्थात् $Q < K_{sp}$ तो विलयन असंतृप्त होता है और अतिरिक्त लवण घोलकर आयनों की सांद्रता बढ़ाई जा सकती है।
- यदि सम-आयन वाले विलेयशील लवण को मिलाकर विलयन में अल्प विलेय लवण के दो आयनों में से किसी एक की सांद्रता बढ़ाई जाए, तो आयनी गुणनफल में वृद्धि होती है, अर्थात् $Q > K_{sp}$ । साम्य इस प्रकार अनुक्रिया करता है कि K_{sp} का मान सुरक्षित रहे। फलस्वरूप अल्प विलेय लवण की विलेयता कम हो जाती है और लवण विलयन से अवक्षेपित हो जाता है।

1.9 संकुल विरचन (Complex Formation)

पिछले भाग में आपने सम-आयन प्रभाव की संकल्पना और अल्प विलेय लवणों की विलेयता पर उसके प्रभाव का अध्ययन किया। इस भाग में संकुल विरचन की संकल्पनाओं पर विचार किया जाएगा जिसका गुणात्मक विश्लेषण में विस्तृत अनुप्रयोग होता है।

बीसीएचसीटी 137 पाठ्यक्रम के इकाई 4 और 5 में संकुल अथवा उपसहसंयोजन यौगिक पर विचार किया है।

जब जलीय विलयन में Cu^{2+} आयन अमोनिया अणुओं के साथ संयुक्त होता है, तो गहरे नीले रंग का संकुल आयन $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ बनता है।



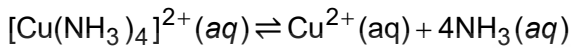
संकुल आयन साम्यावस्थाओं के संबंध में मात्रात्मक दृष्टि से विचार करते समय संकुलन अभिक्रियाओं के लिए साम्य-स्थिरांक (equilibrium constant) का उपयोग किया जाता

है। संकुलन अभिक्रियाओं के लिए साम्य स्थिरांक को विरचन-स्थिरांक (formation constant) K_f कहते हैं। उपर्युक्त संकुलन अभिक्रिया के लिए विरचन स्थिरांक को इस प्रकार, निरूपित कर सकते हैं :

$$K_f = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

सारणी 1.5 में कुछ संकुल आयनों के विरचन-स्थिरांकों की सूची दी गई है। विरचन-स्थिरांक का मान जितना अधिक होगा, विलयन में संकुल आयन का स्थायित्व उतना ही अधिक होगा।

कभी-कभी संकुल आयन साम्यावस्था समीकरण संकुल आयन के वियोजन (dissociation) के लिए लिखी जाती हैं जो विरचन (formation) अभिक्रिया का उल्टा है। इसमें साम्य स्थिरांक को वियोजन स्थिरांक, K_d , अथवा अस्थायित्व स्थिरांक, K_i , कहते हैं। इस प्रकार निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,



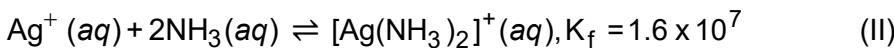
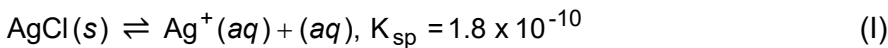
$$K_d = K_i = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 1/K_f$$

विलेयता पर संकुल विरचन का प्रभाव

पिछली इकाई में आपने पढ़ा कि अमोनिया का मंद (moderate) सांद्र विलयन मिलाने से सिल्वर, क्लोराइड का सफेद अवक्षेप घुल जाता है :

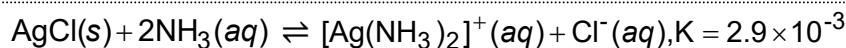


AgCl से प्राप्त Ag^+ आयन NH_3 से मिलकर संकुल आयन $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ बनाता है। संकुल यौगिक $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ पानी में विलेय होता है, अतः NH_3 अणुओं की उपस्थिति में AgCl पानी में घुल जाता है। यदि हम मान लें कि उपर्युक्त संकुलन अभिक्रिया में साथ-साथ दो साम्यावस्थाएं होती हैं, तो जलीय अमोनिया में AgCl के विलीनीकरण की भलीभांति व्याख्या की जा सकती है :



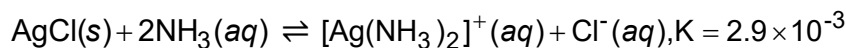
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ के विरचन स्थिरांक K_f का मान बहुत अधिक होता है जिससे संकेत मिलता है कि संकुलन अभिक्रिया में साम्यावस्था का विस्थापन दाईं ओर को हो जाता है। $\text{Ag}^+(\text{aq})$ की साम्य सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि आयानी गुणनफल $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, AgCl के विलेयता-गुणनफल से अधिक नहीं हो पाता है और AgCl घुल जाता है। विलेयता पर संकुल-विरचन के प्रभाव को समझने के लिए, आइए जलीय 1 M NH_3 विलयन में AgCl की विलेयता परिकल्पित करें।

उपर्युक्त चर्चा से आप जानते हैं कि जलीय अमोनिया में AgCl के लिए समग्र अभिक्रिया इस प्रकार लिखी जा सकती है,



समग्र अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक, K , AgCl के K_{sp} और $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ के K_f के गुणनफल के बराबर होता है।

यदि AgCl की विलेयता $x \text{ mol dm}^{-3}$ हो, तो उपर्युक्त समीकरण के अनुसार साम्यावस्था पर $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ और Cl^- आयनों की सांद्रताएं भी $x \text{ mol dm}^{-3}$ होगी।



प्रारंभिक सांद्रता	1.0 M	0 M	0 M
साम्यावस्था सांद्रता	(1-2x) M	x M	x M

$$K = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{अथवा } 2.9 \times 10^{-3} = \frac{x \cdot x}{(1-2x)^2}$$

दोनों ओर के वर्गमूल लेने पर,

$$5.4 \times 10^{-2} = \frac{x}{(1-2x)}$$

$$\text{अथवा } 5.4 \times 10^{-2}(1-2x) = x$$

$$\text{अथवा } 5.4 \times 10^{-2} - 0.108x = x$$

$$\text{अथवा } 5.4 \times 10^{-2} = 1.108x$$

$$\text{इसलिए } x = \frac{5.4 \times 10^{-2}}{1.108} = 4.9 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

इस प्रकार जलीय 1 M NH_3 में AgCl की विलेयता $4.9 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ है, जो शुद्ध पानी की अपेक्षा बहुत अधिक है।

विलयन में किसी यौगिक की इस उच्चतर विलेयता का उपयोग पृथक वैश्लेषिक समूह में धनायनों के विश्लेषण करने में किया जाता है। $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$, $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ तथा $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ डाइसल्फाइड आयन S_2^{2-} , के साथ अभिक्रिया करके विलेय संकुल बनाते हैं। इस तथ्य का उपयोग गुणात्मक विश्लेषण में वैश्लेषिक समूह में धनायनों को पृथक करने में किया जाता है।

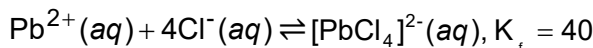
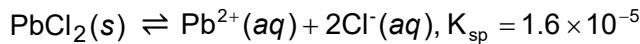
1.10 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण

पिछले दो भागों में आपने विलेयता-गुणनफल, सम-आयन प्रभाव और संकुल-विरचन की संकल्पनाओं के बारे में पढ़ा। आइए, अब धनायनों को वैश्लेषिक समूहों में पृथक करने की योजना पर विचार करें जो मुख्यतः इन संकल्पनाओं पर आधारित हैं।

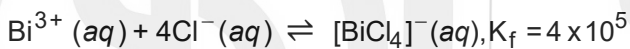
1.10.1 वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का अवक्षेपण

अनेक धनायनों वाले विलयन में यदि Cl^- की सान्द्रता में वृद्धि करने के लिए पर्याप्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाया जाए तो PbCl_2 के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक हो पाते हैं। फलस्वरूप अधिकांश Pb^{2+} आयन विलयन से अपने क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं, जबकि अन्य सभी धनायन विलयन में ही रहते हैं।

किंतु Cl^- सांद्रता में बहुत अधिक वृद्धि करने पर Cl^- आयनों के साथ विलेय संकुल आयनों के बनने से PbCl_2 अवक्षेप फिर से घुलने लगता है :



क्लोरिडो संकुल विरचन का एक परिणाम यह होता है कि Pb^{2+} आयन विलयन में रहते हैं और अपने क्लोरिडों के रूप में क्लोराइड अधिकता की उपस्थिति में अवक्षेपित नहीं होते। बहुत अधिक Cl^- आयनों को मिलाने का दूसरा परिणाम यह होता है कि Cd^{2+} , Bi^{3+} आदि अन्य धनायनों के स्थायी क्लोरिडो संकुल भी बनते हैं।



स्थायी क्लोरिडो संकुलों के बनने से विलयन में $\text{Cd}^{2+}(aq)$ और $\text{Bi}^{3+}(aq)$ आयनों की सांद्रता कम हो जाती है और समूह II में H_2S प्रवाहित करने पर ये आयन अवक्षेपित नहीं होते हैं। इस प्राक गुणात्मक विश्लेषण योजन, ऐसे ही अनेक प्रतिद्वन्दी प्रक्रमों के बीच सूक्ष्म-संतुलन निरूपित करती है। विश्लेषण में त्रुटियों से बचने के लिए आपको इसका सावधानीपूर्वक अनुसरण करना चाहिए।

1.10.2 वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों से वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का पृथक्करण

जब समूह II ($\text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$) और समूह IV ($\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) दोनों के धनायनों के विलयनों में H_2S प्रवाहित की जाती है तो वे अपने सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं। समूह II के धनायन तब अवक्षेपित होते हैं जब H_2S को उनके विलयन में HCl की उपस्थिति में प्रवाहित किया जाता है, जबकि समूह IV के धनायन तब अवक्षेपित होते हैं, जब H_2S को उनके विलयन में NH_4OH की उपस्थिति में प्रवाहित किया जाता है। समूह IV के धनायनों को समूह II के धनायनों से पृथक् कर सकने का कारण यह है कि उनके सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों में बहुत अंतर होता है जैसे कि सारणी 1.6 (Appendix) में दिखाया गया है।

सारणी 1.6 (Appendix) में दिए गए आंकड़ों से ज्ञात होता है कि समूह II के सल्फाइडों में PbS सबसे अधिक विलेय हाता है और समूह IV के सल्फाइडों में ZnS सबसे कम

विलेय हाता है। यदि हम PbS को ZnS से पृथक कर सकें, तो समूह II के अन्य धनायनों को समूह IV के धनायनों से पृथक करने में कोई कठिनाई नहीं होगी। इसका कारण यह है कि, दूसरे सल्फाइडों में अंतर PbS और ZnS से भी अधिक होंगे।

आप जानते हैं कि सम-आयन मिलाने पर अल्प विलेय लवण अपने विलयन से अवक्षेपित हो जाता है, क्योंकि लवण का आयनी गुणनफल विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है। यदि हम वह सल्फाइड आयन सांद्रता ज्ञात कर सकें जिस पर केवल PbS का आयनी गुणनफल इसके विलेयता गुणनफल से अधिक हो तो उस स्थिति में विलयन से केवल PbS अवक्षेपित होगा जब कि ZnS विलयन में ही रहेगा। इस प्रकार PbS को ZnS से पृथक किया जा सकेगा।

आइए अब Pb^{2+} को Zn^{2+} से पृथक करने के लिए आवश्यक S^{2-} आयन सांद्रता को परिकलित करें, यदि दोनों धनायनों की सांद्रता $0.02 M$ हो।

हम उस S^{2-} आयन सांद्रता को परिकलित करते हैं, जिसे पर Zn^{2+} आयनों $0.02 M$ सांद्रता वाले विलयन से ZnS अवक्षेपित होने लगता है। हम जानते हैं कि,

$$K_{sp}(ZnS) = [Zn^{2+}][S^{2-}]$$

उपर्युक्त व्यंजक में K_{sp} और Zn^{2+} के मान प्रतिस्थापित करने पर S^{2-} आयनों की वह सांद्रता ज्ञात की जा सकती है जस पर ZnS का अवक्षेपण होता है।

$$1.1 \times 10^{-21} = 0.02 \times [S^{2-}]$$

$$\text{इसलिए, } [S^{2-}] = \frac{1.1 \times 10^{-21}}{0.02} = 5.5 \times 10^{-20} M$$

इस प्रकार S^{2-} आयन सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ होन पर ZnS अवक्षेपित होने लगता है। यदि सल्फाइड आयन सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ से कम रखी जाए, तो कोई ZnS अवक्षेपित नहीं होगा। अब हम ज्ञात करेंगे कि जब S^{2-} सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ होती है, तो Pb^{2+} आयनों का क्या होता है। इसके लिए हम पहले PbS का आयनी गुणनफल ज्ञात करते हैं, जो इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$Q = [Pb^{2+}][S^{2-}]$$

$$= 0.02 \times 5.5 \times 10^{-20} = 1.1 \times 10^{-21}$$

इसलिए, $Q > K_{sp}$.

क्योंकि PbS के विलेयता गुणनफल (जो 8.0×10^{-28} होता है) की अपेक्षा PbS का आयनी गुणनफल अधिक है, अतः विलयन से PbS अवक्षेपित होगा।

आइए, अब यह परिकलित करें कि S^{2-} आयन सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ पर बनाए रखी जाती है, तो Pb^{2+} आयनों का कौन-सा अंश विलयन में रहेगा। हम जानते हैं कि

$$K_{sp}(PbS) = [Pb^{2+}][S^{2-}]$$

K_{sp} और S^{2-} के मान प्रतिस्थापित करने पर

$$8.0 \times 10^{-28} = [Pb^{2+}] \times 5.5 \times 10^{-20}$$

इसलिए, $[Pb^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-28}}{5.5 \times 10^{-20}} = 1.4 \times 10^{-8} M$

आप देखेंगे कि $0.02 M Pb^{2+}$ आयनों में से केवल $1.4 \times 10^{-8} M Pb^{2+}$ आयन विलयन में रहते हैं, शेष Pb^{2+} आयन PbS के रूप में अवक्षेपित हो जाते हैं। हम यह भी कह सकते हैं कि केवल $\frac{1.4 \times 10^{-8} M}{0.02 M} = 100\% = 0.00007\% Pb^{2+}$ आयन विलयन में रहते हैं,

अर्थात् PbS का अवक्षेपण लगभग पूरा हो जाता है। अतः हम यह निष्कर्ष निकला सकते हैं कि यदि S^{2-} आयन सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ पर बनाए रखी जाए, तो सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपण द्वारा समूह II के धनायनों को समूह IV के धनायनों से पृथक किया जा सकता है।

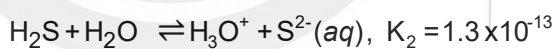
विलयन में सल्फाइड आयन की सांद्रता समंजित करना

यह परिकल्पित किया जा चुका है कि यदि सल्फाइड आयन सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ से नीचे रखी जाए, तो उस विलयन में Pb^{2+} आयनों को Zn^{2+} आयनों से पृथक किया जा सकता है, जिसमें प्रत्येक धनायन के $0.02 M$ हों। अब दो प्रश्न उत्पन्न होते हैं :

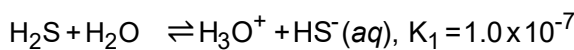
प्रश्न 1 : दिए गए मान पर S^{2-} आयनों की सांद्रता कितनी होती है?

प्रश्न 2 : दिए गए मान पर S^{2-} आयन सांद्रता को कैसे समंजित किया जाए?

आइए, पहले प्रश्न 1 का उत्तर ज्ञात करें। H_2S के संतृप्त विलयन की सांद्रता $0.1 M$ होती है। हाइड्रोजन सल्फाइड एक दुर्बल द्विधारीय अम्ल होता है जैसा कि $K_1 (1.0 \times 10^{-7})$ और $K_2 (1.3 \times 10^{-13})$ के मानों से स्पष्ट है :



माना पहले चरण में H_2S के $x \text{ mol dm}^{-3}$ आयनित होते हैं, इसलिए विलयन में अनायनित H_2S की सांद्रता $(0.1 - x) \text{ mol dm}^{-3}$ होगी, जैसा कि नीचे दिखाया गया है :



प्रारंभिक सांद्रता $0.1 M$ $0 M$ $0 M$

प्रथम आयनीकरण के $(0.1 - x) M$ $x M$ $x M$

बाद सांद्रता

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

अथवा $1.0 \times 10^{-7} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x}$

H_2S अत्यंत दुर्बल अम्ल होता है, अतः प्रथम चरण में आयनित होने वाली H_2S की मात्रा $x M$ बहुत कम होगी और उपर्युक्त व्यंजक के हर में उसकी उपेक्षा की जा सकती है :

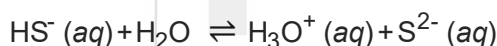
$$\text{इसलिए, } 1.0 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0.1-0}$$

$$x^{-2} = 1.0 \times 10^{-8}$$

$$\text{अथवा } x = 1.0 \times 10^{-4} M$$

$$\text{इसलिए } [H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4} M = [HS^-]$$

द्वितीय चरण में, प्रथम चरण में उत्पन्न H_2S जल के साथ आयनित होकर H_3O^+ और S^{2-} देता है। माना इस चरण में आयनित होने वाले HS^- की सांद्रता $y \text{ mol dm}^{-3}$ है, जिससे H_3O^+ और S^{2-} प्रत्येक के $y \text{ mol dm}^{-3}$ प्राप्त होत हैं।



प्रारंभिक सांद्रता	$1.0 \times 10^{-4} M$	$1.0 \times 10^{-4} M$	$0 M$
द्वितीय आयनीकरण के बाद	$(1.0 \times 10^{-4} - y) M$	$(1.0 \times 10^{-4} - y) M$	$y M$

$$\text{सांद्रता } K_2 = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$\text{अथवा } 1.3 \times 10^{-13} = \frac{(1.0 \times 10^{-4} + y) \times y}{1.0 \times 10^{-4} - y}$$

$K_2(1.3 \times 10^{-13})$ का मान बहुत कम है जिससे संकेत मिलता है कि y का मान बहुत कम होगा। इसलिए हम मान सकते हैं कि $1.0 \times 10^{-4} + y = 1.0 \times 10^{-4}$ और $1.0 \times 10^{-4} - y = 1.0 \times 10^{-4}$

इसलिए, उपर्युक्त व्यंजक इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है :

$$1.3 \times 10^{-13} = \frac{1.0 \times 10^{-4} y}{1.0 \times 10^{-4}}$$

$$\text{अथवा } y = 1.3 \times 10^{-13} M = S^{2-} \text{ आयन सांद्रता}$$

इस प्रकार हमारा यह अनुमान कि y बहुत छोटा है, सही है। किंतु इससे विलयन में S^{2-} आयनों की साम्यावस्था-सांद्रता ज्ञात होती है। H_2S के संतृप्त विलयन में विद्यमान विभिन्न स्पीशीज की सांद्रता इस प्रकार होगी :

$$[H_2S] = (0.1 - x) M = 0.1 M - 1.0 \times 10^{-4} M \cong 0.1 M$$

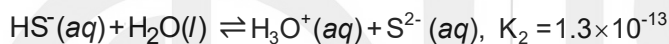
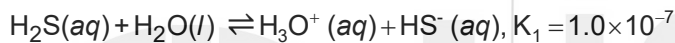
$$[S^{2-}] = y = 1.3 \times 10^{-13} M$$

$$[\text{HS}^-] = 1.0 \times 10^{-4} - y = 1.0 \times 10^{-4} - 1.3 \times 10^{-13} \cong 1.0 \times 10^{-4} M$$

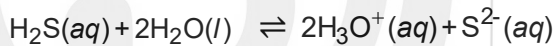
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-4} + y = 1.0 \times 10^{-4} + 1.3 \times 10^{-13} \cong 1.0 \times 10^{-4} M$$

पिछले भाग में हमने पढ़ा कि S^{2-} आयनों की सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ होने पर PbS (और निश्चित रूप से समूह II के अन्य सल्फाइड भी) पूर्णतया अवक्षेपित हो जाता है और ZnS अवक्षेपित होना आरंभ करता है। इस प्रकार H_2S के संतृप्त विलयन में, यद्यपि S^{2-} आयन सांद्रता बहुत कम होती है, किन्तु वह समूह II और समूह IV दोनों के धनायनों के सल्फाइडों को अवक्षेपित करने के लिए पर्याप्त होती है। इसलिए समूह IV के धनायनों से समूह II के धनायनों को पृथक करने के लिए S^{2-} आयनों की सांद्रता को समंजित करने की आवश्यकता होती है।

आइए, अब दूसरे प्रश्न का उत्तर ज्ञात करने का प्रयास करें अर्थात् यह ज्ञात करें कि H_2S के संतृप्त विलयन में S^{2-} की सांद्रता कैसे समंजित की जाए? जैसा कि ऊपर बताया गया है, जल में H_2S के संतृप्त विलयन की सांद्रता $0.1 M$ होती है, जिसमें S^{2-} आयनों की सांद्रता $1.3 \times 10^{-13} M$ होती है। जलीय विलयन में, H_2S चरणों में इस प्रकार वियोजित होती है :



उपर्युक्त दो समीकरणों के योग से H_2S के S^{2-} आयनों में समग्र वियोजन का समीकरण प्राप्त होता है :



समग्र अभिक्रिया के लिए साम्य स्थिरांक व्यंजक, पृथक चरणों के साम्य स्थिरांक व्यंजकों के गुणनफल के बराबर होता है :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

अथवा
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 \times K_2$$

अथवा
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.0 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} = 1.3 \times 10^{-20}$$

इसलिए,
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-20} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

H_2S के संतृप्त विलयन की प्रारंभिक सांद्रता $0.1 M$ होती है। क्योंकि H_2S एक अत्यंत दुर्बल अम्ल है, अतः यह माना जा सकता है कि साम्यावस्था में H_2S की सांद्रता, प्रारंभिक सांद्रता के बराबर ही होती है :

इसलिए,
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-20} \times 0.1}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\text{अथवा } [S^{2-}] = \frac{1.3 \times 10^{-21}}{[H_3O^+]^2}$$

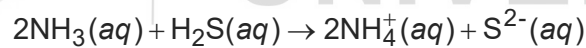
इस प्रकार H_2S के संतृप्त जलीय विलयन में S^{2-} आयनों की सांद्रता, हाइड्रोजन आयन सांद्रता के वर्ग के व्युत्क्रमानुपाती होती है। H_2S विलयन की हाइड्रोजन आयन सांद्रता को समंजित कर S^{2-} आयनों की सांद्रता को सुविधानुसार समंजित किया जा सकता है। H_2S के संतृप्त विलयन में विलयन के pH में परिवर्तन के साथ सल्फाइड आयनों की सांद्रता में होने वाले परिवर्तन को सारणी 1.7 (Appendix) में दिखाया गया है।

पिछले उपभाग से हम इस निष्कर्ष पर पहुंचे थे कि यदि S^{2-} आयन सांद्रता $5.5 \times 10^{-20} M$ पर बनाए रखी जाए तो सल्फाइडों के अवक्षेपण द्वारा समूह II के धनायनों को समूह IV के धनायनों से पृथक किया जा सकता है। आइए, इस मान पर S^{2-} आयन सांद्रता को समंजित करने के लिए आवश्यक हाइड्रोजन आयन सांद्रता को परिकलित करें।

$$\begin{aligned} [H_3O^+]^2 &= \frac{1.3 \times 10^{-21}}{[S^{2-}]} \\ &= \frac{1.3 \times 10^{-21}}{5.5 \times 10^{-20}} = 2.4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$[H_3O^+] = 0.15 M$$

इस प्रकार समूह II के सल्फाइडों के साथ ZnS के अवक्षेपण को रोकने के लिए H_3O^+ की सांद्रता कम से कम $0.15 M$ होनी चाहिए। सुरक्षा को ध्यान में रखते हुए H_3O^+ की सांद्रता $0.3 M$ पर बनाए रखी जाती है। किन्तु जलीय NH_3 और NH_4Cl से उभय-प्रतिरोधित करने के बाद जब समूह IV के धनायनों के विलयन में H_2S गैस प्रविष्ट की जाती है, तो सल्फाइड आयनों की अति उच्च सांद्रता प्राप्त होती है। इसका कारण यह है कि अम्ल (H_2S) और क्षारक (NH_3) परस्पर अभिक्रिया कर लवण $(NH_4)_2S$ बनाते हैं, जो लगभग पूरी तरह वियोजित हो जाता है :



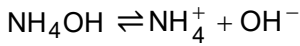
सल्फाइड आयन सांद्रता इतनी अधिक हो जाती है कि ZnS , NiS , CoS और MnS के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक हो जाते हैं और विलयन से ये सल्फाइड अवक्षेपित हो जाते हैं।

1.10.3 वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का अवक्षेपण

समूह III में Al^{3+} , Fe^{3+} और Cr^{3+} आते हैं। अत्यंत सांद्र अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड इस समूह का समूह-अभिकर्मक होता है। समूह-अभिकर्मक मिलाने पर केवल Al^{3+} , Fe^{3+} और Cr^{3+} ही हाइड्रॉक्साइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। इसे स्पष्ट करने के लिए समूह III, IV और V के धनायनों के हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल स्थिरांकों पर विचार करें, जिन्हें सारणी 1.8 (Appendix) में दिया गया है।

अमोनियम क्लोराइड की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का वियोजन कम हो जाता है। फलस्वरूप हाइड्रॉक्साइड आयनों की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि केवल कम विलेयशील $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ और $Fe(OH)_3$ के ही आयानी

गुणनफल उनके विलेयता गुणनफल से अधिक हो पाते हैं और ये विलयन से अवक्षेपित हो जाते हैं। मोटे तौर पर यह व्याख्या सही लगती है। किंतु निम्नलिखित विचार-विमर्श से स्पष्ट होता है कि यह पूर्णतया सत्य नहीं है और $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ और $Zn(OH)_2$ के अवक्षेपण को रोकने के लिए अन्य कारक भी उत्तरदायी होते हैं। माना अमोनियम हाइड्रॉक्साइड की प्रारंभिक सांद्रता $0.1M$ है और साम्यावस्था में उसमें से $x \text{ mol dm}^{-3}$ वियोजित होकर NH_4^+ और OH^- आयन बनाते हैं :



प्रारंभिक सांद्रता	$0.1 M$	0	0
साम्यावस्था पर सांद्रता	$0.1 - x M$	$x M$	$x M$

द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियम से,
$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K(NH_4OH) = 1.8 \times 10^{-5}$$

उपर्युक्त व्यंजक में मान रखवाने पर
$$\frac{x \cdot x}{0.1 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

क्योंकि NH_4OH अत्यंत दुर्बल विद्युत अपघट्य है, अतः x का मान बहुत कम होगा और हर में उसकी उपेक्षा की जा सकती है। इसलिए,

$$\frac{x^2}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

अथवा $x^2 = 1.8 \times 10^{-6}$

अथवा $x = 1.34 \times 10^{-3} M$

इस प्रकार $0.1 M NH_4OH$ विलयन में OH^- आयनों की सांद्रता $1.34 \times 10^{-3} M$ है। आप जानते हैं कि द्विसंयोजी और त्रिसंयोजी धातुओं के हाइड्रॉक्साइडों के आयनी गुणनफल क्रमशः इस प्रकार लिखे जा सकते हैं,

$M(OH)_2$ के लिए, $[M^{2+}][OH^-]^2 = Q$ और

$M(OH)_3$ के लिए, $[M^{3+}][OH^-]^3 = Q$

यह मानते हुए कि धातु आयनों की सांद्रता $[M^{2+}]$ अथवा $[M^{3+}]$, $0.1 M$ है। $0.1 M NH_4OH$ की उपस्थिति में $M(OH)_2$ और $M(OH)_3$ के आयनी गुणनफल Q इस प्रकार होंगे,

$(0.1) \times (1.34 \times 10^{-3})^2 = 1.79 \times 10^{-7} M(OH)_2$ के लिए और

$(0.1) \times (1.34 \times 10^{-3})^3 = 2.4 \times 10^{-10} M(OH)_3$ के लिए

आप देख सकते हैं कि $Zn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, और $Cr(OH)_3$ के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक हैं। इसलिए ये सब विलयन से अवक्षेपित होने चाहिए। $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ और $Ba(OH)_2$, के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से कम हैं, इसलिए ये विलयन में ही रहेंगे। इनके अवक्षेपण के लिए उच्च OH^- आयन सांद्रता की आवश्यकता होगी।

आइए, अब यह ज्ञात करें कि अमोनियम क्लोराइडकी उच्च सांद्रता की उपस्थिति में 0.1 M NH₄OH विलयन में OH⁻ आयन सांद्रता M(OH)₂ और M(OH)₃ के आयनी गुणनफल का क्या मान होता है।

अमोनियम क्लोराइड की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में NH₄⁺ आयन की सांद्रता बढ़कर लगभग 1.5 M हो जाती है, क्योंकि NH₄Cl एक प्रबल विद्युत अपघट्य है और विलयन में पूर्ण रूप से आयनों में वियोजित हो जाता है:



$$1.5 \text{ M} \qquad 1.5 \text{ M} \qquad 1.5 \text{ M}$$

इसलिए [NH₄⁺] = 1.5 M, क्योंकि प्रबल विद्युत अपघट्य NH₄Cl की तुलना में अमोनियम हाइड्रॉक्साइड से प्राप्त NH₄⁺ आयनों की उपेक्षा की जा सकती है। किन्तु

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K(\text{NH}_4\text{OH})$$

$$\text{अथवा} \quad \frac{1.5 \times [\text{OH}^-]}{0.1} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{इसलिए} \quad [\text{OH}^-] = 12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

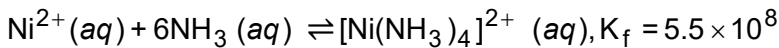
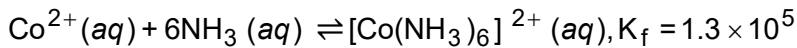
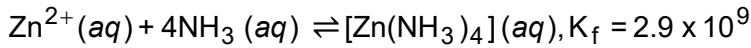
इस प्रकार NH₄Cl की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में, 0.1 M सांद्रता वाले NH₄OH के विलयन में OH⁻ आयनों की सांद्रता घटकर 1.2 × 10⁻⁶ M रह जाती है। यह मानते हुए कि धातु आयनों की सांद्रता [M²⁺] अथवा [M³⁺] 0.1 M है, 0.1 M NH₄OH और 1.5 M NH₄Cl की उपस्थिति में M(OH)₂ और M(OH)₃ का आयनी गुणनफल Q इस प्रकार होगा

$$(0.1) \times (1.2 \times 10^{-6})^2 = 1.4 \times 10^{-13} \text{ के लिए } \text{M(OH)}_2 \text{ और}$$

$$(0.1) \times (1.2 \times 10^{-6})^3 = 1.7 \times 10^{-19} \text{ के लिए } \text{M(OH)}_3$$

उपर्युक्त व्यंजकों से आप देख सकते हैं कि NH₄Cl की उच्च सांद्रता की उपस्थिति में भी Zn(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ और Cr(OH)₃ के आयनी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफलों से अधिक होते हैं। इसलिए 1.5 M NH₄Cl की उपस्थिति में भी इन सबको विलयन से अवक्षेपित होना चाहिए। किन्तु विलयन से केवल Fe(OH)₃, Al(OH)₃ और Cr(OH)₃ ही अवक्षेपित होते हैं, जबकि Zn(OH)₂, Co(OH)₂ और Ni(OH)₂ विलयन में ही रहते हैं ऐसा क्यों?

प्रायोगिक तथ्य (कि केवल Fe(OH)₃, Al(OH)₃ और Cr(OH)₃ अवक्षेपित होते हैं) तथा विलेयता गुणनफल पर आधारित सैद्धांतिक प्राक्कयन के परस्पर विरोधाभास का मुख्य कारण यह है कि Zn²⁺, Co²⁺ और Ni²⁺ अमोनिया अणुओं के साथ विलेय संकुल आयन बनाते हैं। अमोनियम हाइड्रॉक्साइड विलयन में अमोनिया अणु पर्याप्त संख्या में उपस्थित रहते हैं। वास्तव में, अमोनि या विलयन में मुक्त अमोनिया अणुओं की सांद्रता, अमोनियम हाइड्रॉक्साइड अणुओं की सांद्रता से बहुत अधिक होती है।



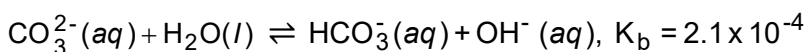
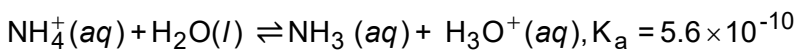
विलेय संकुल आयनों के बनने से धातु आयनों की सांद्रता इतनी कम हो जाती है कि अमोनियम क्लोराइड की उपस्थिति में उनके हाइड्रॉक्साइडों के आयानी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफल से अधिक नहीं हो पाते हैं और वे विलयन में ही रहते हैं। किन्तु ZnS, CoS, NiS और MnS के विलेयता गुणनफल उनके हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल से बहुत कम होते हैं। NH₄OH की उपस्थिति में H₂S गैस प्रविष्ट करने पर सल्फाइडों के आयानी गुणनफल उनके विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाते हैं। इसलिए ZnS, CoS, NiS और MnS विलयन से अवक्षेपित हो जाते हैं। Zn(II), Co(II), Ni(II) और Mn(II) गुणात्मक विश्लेषण योजना के समूह IV के सदस्य हैं।

1.10.4 वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का अवक्षेपण

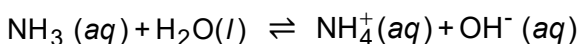
Ba²⁺, Sr²⁺ और Ca²⁺ वैश्लेषिक समूह V के सदस्य हैं। इन्हें अविलेय कार्बोनेट समूह में रखा जाता है, क्योंकि उन्हें जलीय अमोनिया के उभय-प्रतिरोधी विलयन से अमोनियम कार्बोनेट मिलाकर अवक्षेपित किया जाता है।

यह ध्यान देने योग्य है कि ये धनायन आवर्त सारणी के एक ही समूह के धातुओं से प्राप्त होते हैं और उनके गुणधर्म भी समान होते हैं। इसलिए इन आयनों को पृथक् करना, पूर्ववर्ती समूहों के अधिकांश धनायनों के पृथक्करण से अधिक कठिन होता है। BaCO₃, SrCO₃ और CaCO₃ के विलेयता गुणनफलों (सारणी 1.9) (Appendix) में दिया गया है।

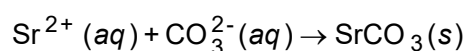
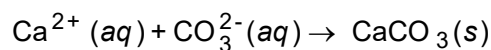
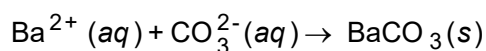
समूह V का अवक्षेपण कर्मक अमोनियम कार्बोनेट है, जिसमें दुर्बल क्षारक का धनायन और दुर्बल द्विक्षारकीय अम्ल का ऋणायन होता है। जलीय विलयन में ये दोनों जल-अपघटित होते हैं। किन्तु अमोनियम आयन की अपक्षा कार्बोनेट आयन बहुत अधिक जल-अपघटित होता है, जैसा कि उनके वियोजन स्थिरांकों से स्पष्ट है :



इसलिए (NH₄)₂CO₃ के विलयन में CO₃²⁻ आयनों की सांद्रता इतनी अधिक नहीं होती है कि समूह V के कार्बोनेट पूर्णतया अवक्षेपित हो जाएं। इसलिए समूह V के धनायनों का अवक्षेपण, उभय प्रतिरोधित जलीय अमोनिया (अमोनियम हाइड्रॉक्साइड) विलयन में किया जाता है:



जलीय अमोनिया से प्राप्त OH^- आयन, CO_3^{2-} आयनों के जल-अपघटन का दमन (suppression) कर देते हैं। इस प्रकार Ca^{2+} , Sr^{2+} और Ba^{2+} के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त CO_3^{2-} आयन रहते हैं। जिन अभिक्रियाओं द्वारा समूह V के धनायन अवक्षेपित होते हैं, उन्हें इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :



ये कार्बोनेट सफेद, सघन, क्रिस्टलीय यौगिकों के रूप में अवक्षेपित होते हैं, अतः अवक्षेप की अपेक्षाकृत कम मात्रा प्राप्त होती है।

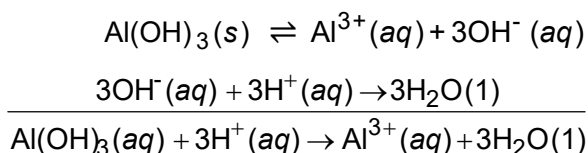
1.11 अवक्षेपों का विलयनीकरण

किसी वैश्लेषिक समूह के धनायनों के अवक्षेपण के बाद विश्लेषण का अगला कदम है धनायनों को एक-दूसरे से अलग करना। अवक्षेप के वरणात्मक (selective) विलयनीकरण द्वारा धनायनों को एक-दूसरे से अलग किया जाता है। अवक्षेप के विलयनीकरण के लिए घटक आयनों की सांद्रता को कम किया जाता है ताकि आयानी गुणनफल से कम हो जाए, अर्थात् $Q < K_{sp}$ । अवक्षेपों का विलयनीकरण, निम्नलिखित प्रकार की अभिक्रियाओं पर निर्भर करता है।

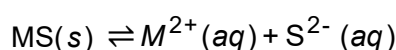
1.11.1 ऋणायन को दुर्बल विद्युत अपघट्य में परिवर्तित करने से

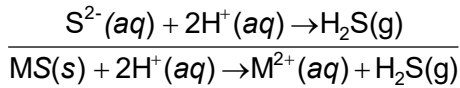
जब अवक्षेप के ऋणायनी भाग को दुर्बल विद्युत अपघट्य में परिवर्तित किया जाता है, तो योगिक के विलेयता गुणनफल की तुलना में उसका आयनी गुणनफल कम हो जाता है जिससे अवक्षेप का विलयनीकरण हो जाता है। कुछ प्रारूपी उदाहरण इस प्रकार है :

क) अविलेय $\text{Al}(\text{OH})_3$ का उसके संतृप्त विलयन के संपर्क में अम्लीकरण करने से OH^- आयन दुर्बल विद्युत-अपघट्य जल में परिवर्तित हो जाते हैं। इससे विलेयता साम्य दाईं ओर को विस्थापित हो जाता है, जिससे आयनी गुणनफल विलेयता गुणनफल से कम हो जाता है $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 < K_{sp}$ और अवक्षेप घुल जाता है :



ख) ZnS और MnS जैसे कुछ धातु सल्फाइडों के अम्लीकरण से सल्फाइड के संतृप्त विलयन से प्राप्त S^{2-} आयन दुर्बल अपघट्य H_2S में परिवर्तित हो जाते हैं। फलस्वरूप $[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{sp}$ हो जाता है और सल्फाइड घुल जाता है :

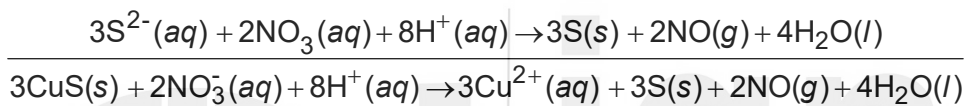
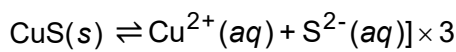




CuS, CdS, PbS, CoS, NiS आदि अत्यधिक अविलेय सल्फाइडों के संतृप्त विलयनों में S²⁻ आयनों की इतनी अधिक सांद्रता प्राप्त नहीं होती कि वे प्रबलतम अनाॅक्सीकारक अम्लों के साथ अभिक्रिया कर सकें। उनके विलयनीकरण के लिए S²⁻ आयनों के ऑक्सीकरण की आवश्यकता होती है।

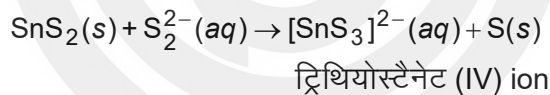
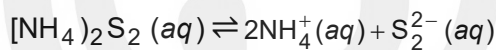
1.11.2 रेडॉक्स अभिक्रिया द्वारा ऋणायनों को दूसरी स्पीशीज में परिवर्तित करने से

जिस प्रकार के अत्यंत अविलेय धातु सल्फाइडों का ऊपर उल्लेख किया गया है, उन्हें गरम नाइट्रिक अम्ल में घोला जा सकता है क्योंकि NO₃⁻ आयन S²⁻ आयनों को सल्फर में ऑक्सीकृत कर देते हैं, जिससे S²⁻ आयन विलयन से पृथक हो जाते हैं :



1.11.3 संकुल आयन विरचन द्वारा

अनेक अविलेय यौगिकों को विलेय संकुल आयनों में परिवर्तित कर घोला जा सकता है। उदाहरण के लिए जब Sb₂S₃ etc.



इस भाग में आपने विलेयता, विलेयता गुणनफल स्थिरांक और इन दोनों के परस्पर संबंध के बारे में पढ़ा। आपने सम-आयन प्रभाव, संकुल विरचन तथा धनायनों के वैश्लेषिक समूहों के वर्गीकरण के बारे में भी पढ़ा। आपने पढ़ा कि वरणात्मक अवक्षेपण द्वारा एक वैश्लेषिक समूह के धनायनों को दूसरे वैश्लेषिक समूहों के धनायनों से कैसे पृथक किया जाता है। एक ही वैश्लेषिक समूह के धनायनों को अनेक अवक्षेप के वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा एक-दूसरे से पृथक किया जाता है।

1.12 धनायनों की पहचान

इस भाग में विश्लेषण योजना का तथा मिश्रण में विद्यमान धनायनों के पृथक्करण और अभिनिर्धारण संबंधी रसायन का विस्तृत अध्ययन किया जाएगा।

1.12.1 नमूने की प्रारंभिक जांच

नमूने और विलयन के रंग को गौर से देखें। उससे धनायनों की पहचान करने के लिए संकेत मिल सकता है तथा उसके बाद नमूने का सफल विश्लेषण करने में सहायता मिल सकती है। कुछ धनायनों के रंगों की सूची नीचे दी गई है।

Cu^{2+}	नीला हरा
Ni^{2+}	हरा
Mn^{2+}	हल्का गुलाबी (0.5 M से अधिक सांद्रता होने पर)
Co^{2+}	गुलाबी-लाल
Cr^{3+}	बैंगनी-जाम्बुनी
Fe^{2+}	फीका-हरा
Fe^{3+}	पीला

विलयन का रंग कोष्ठक में दिए गए ऋणायनों की उपस्थिति के अनुसार बैंगनी (MnO_4^-), फीका-हरा (CrO_4^{2-}) अथवा ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) हो सकता है।

कभी-कभी एक से अधिक स्पीशीज की उपस्थिति के कारण विलयन के रंग से सही पहचान नहीं होती है। विलयन में आयनों की सांद्रता भी बहुत महत्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए यदि Mn^{2+} लवणों के जलीय विलयन की सांद्रता 0.5 M से अधिक न हो तो वह प्रायः रंगहीन होता है। क्लोराइड आयनों की उच्च सांद्रता होने पर कोबाल्ट के लवणों के विलयन का गहरा नीला रंग दिखाई देता है। इसी प्रकार उपस्थिति ऋणायन के अनुसार निकैल (II) और ताम्र (II) लवणों का नीला अथवा हरा रंग दिखाई देता है। यद्यपि लौह लवणों का फीका हरा रंगा होता है किन्तु उनका जलीय विलयन रंगहीन होता है, इसलिए रंगीन धनायनों की उपस्थिति संबंधी प्रेक्षा पूरी तरह निर्णायक नहीं होते हैं।

1.12.2 धनायनों के विश्लेषण के लिए विलयन तैयार करना

धनायनों को जलीय विलयन से अल्प विलेय लवणों के रूप में वरणात्मक अवक्षेपण (selective precipitation) द्वारा वैश्लेषिक समूहों में पृथक किया जाता है। इसलिए सबसे पहले ठोस मिश्रण का विलयन तैयार किया जाता है। 100 mg बारीक चूणित पदार्थ को एक कांच की परखनली में लेकर उसमें नीचे दिए गए क्रम में विलायक मिलाएं :

- आसुत जल
- तनु HCl (6 M)
- सान्द्र HCl (12 M)
- तनु नाइट्रिक अम्ल (6 M)
- सान्द्र नाइट्रिक अम्ल (16 M)

पहले नमूने का आसुत जल के साथ उपचार करें। यदि पदार्थ पूर्णतया न घुले तो 10 मिनट तक उबलते जल-अवगाह में रखें और बीच-बीच में विलोडित करते रहें। यदि नमूना पूर्णतया घुल जाए तो आसुत जल मिलाना रोक दें। यदि नमूना पूर्णतया न घुले तो अविशिष्ट का तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार करें और हल्का गरम करें। यदि अब भी ठोस बच जाए तो सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घोलने का प्रयास करें और ऊपर बताए अनुसार आगे बढ़ें।

यदि अब भी अवशेष बच जाए तो पहले तनु नाइट्रिक अम्ल में और फिर सान्द्र नाइट्रिक अम्ल में घोलने की कोशिश करें। यदि नमूना ऊपर वर्णित किसी भी विलायक में घुल जाए तो अन्य विलायकों के साथ घोलने का प्रयास न करें।

वाष्पशील अम्ल को निकलने दें और विलयन को सावधानीपूर्वक उद्वाष्पित करें ताकि आयतन 0.5-1.0 cm³ रह जाए। विलयन को सूखने तक उद्वाष्पित न करें अन्यथा अविलेय ऑक्साइड बन जाएंगे जिन्हें घोलना कठिन होता है। धनायन विश्लेषण करने से पहले आसुत जल की अल्प मात्रा से निष्कार्षित कर तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाएं।

उपर्युक्त विलयन का चयन करने के बाद किसी चाइना डिश अथवा छोटे बीकर में 500 mg से 1.0 g तक नमूने की मात्रा लें और उसे पूर्ण रूप से घोलने के लिए ऊपर दी गई विधि से आगे बढ़ें।

अधिकांश आयनी पदार्थों के लिए विलायक के रूप में जल को प्राथमिकता दी जाती है। अनेक अकार्बनिक यौगिक जिनमें दुर्बल अम्लों के ऋणायन होते हैं, पानी में अविलेय होते हैं। ऐसे यौगिक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के समान तनु (6 M) प्रबल अम्लों में घुल जाते हैं। कार्बोनेट, सल्फाइड, ऑक्सैलेट, बोरेट, थायोसल्फेट आदि पदार्थ प्रबल अम्लों के तनु विलयनों में विलेय होते हैं। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के समान किसी अनॉक्सीकारी प्रबल अम्ल का सान्द्र (12 M) विलयन हाइड्रोनियम आयनों का समृद्ध स्रोत होता है। जब मिश्रण में प्रबल अम्लों के ऋणायन उपस्थित होते हैं तो मिश्रण को घोलने के लिए सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ उपचार आवश्यक होता है। नाइट्रिक अम्ल के समान ऑक्सीकारक अम्ल गरम अवस्था में पदार्थों के साथ क्रिया कर उन्हें ऑक्सीकृत कर देता है।

यदि इसके उपरांत भी अवशिष्ट बच जाए तो परामर्शदाता से संपर्क करें। यह पाठ्यक्रम में अविलेय लवण नहीं है।

1.12.3 धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण

प्रत्येक क्रमिक समूह में धनायन अल्प विलेय यौगिकों के रूप में अवक्षेपित होते हैं जिनमें ऋणायन समूह अभिकर्मक से प्राप्त होते हैं। एक समूह के धनायनों के अवक्षेप को निस्पंदन अथवा अपकेन्द्रण (centrifugation) द्वारा पृथक् किया जाता है। निस्पंदन के बाद बचे विलयन को उसी प्रकार अन्य समूह अभिकर्मक द्वारा अल्प विलेय अवक्षेप में परिवर्तित कर दिया जाता है। अपितु इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि अगले समूह के धनायनों का अवक्षेपण करने से पहले पिछले समूह के धनायनों का अवक्षेपण पूरा हो जाए। पूर्ण अवक्षेपण को सुनिश्चित करने के लिए सदैव अवक्षेपण कर्मक की किंचित अधिक मात्रा मिलाएं।

धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में वर्गीकरण मुख्यतः इस प्रकार किया जाता है :

वैश्लेषिक समूह I के धनायन : Pb^{2+} (समूह I में Ag^+ और Hg_2^{2+} भी है, लेकिन आपके पाठ्यक्रम में ये नहीं है)।

ये क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं क्योंकि केवल $Pb(II)$ के क्लोराइड ही 0.2 M HCl विलयन की उपस्थिति में अविलेय होते हैं। अन्य धनायन विलयन में ही रहते हैं क्योंकि उनके क्लोराइड विलेय होते हैं।

वैश्लेषिक समूह II के धनायन : Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+}

(समूह II में Hg^{2+} और $As^{3+/5+}$ भी है, लेकिन आपके पाठ्यक्रम में ये नहीं है)। इन्हें

कम pH के विलयन से सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है।

HCl (0.3 M सांद्रता) में विलयन बनाकर उसे H_2S अथवा H_2S जल से संतृप्त कर लिया जाता है। ये धनायन उच्च H^+ आयन सान्द्रता के विलयन से सल्फाइडों के रूप में

अवक्षेपित होते हैं। इनके अवक्षेपण के लिए S^{2-} आयनों की कम सान्द्रता की आवश्यकता होती है। क्योंकि इन धनायनों के सल्फाइडों की बहुत कम विलेयता होती है अर्थात् इस समूह के सल्फाइडों के K_{sp} मान सबसे कम होते हैं, इसलिए उन्हें अवक्षेपित करने के लिए सल्फाइड आयन सान्द्रता बहुत कम रखी जाती है ताकि समूह IV के धनायनों के अधिक विलेय सल्फाइड अवक्षेपित न हों। अगले समूह के धनायनों का अवक्षेपण करने से पहले विलयन को कम से कम 100 गुना तनु कर देना चाहिए और हाइड्रोजन सल्फाइड प्रवाहित करना चाहिए अन्यथा संभव है कि Cd^{2+} की उपस्थिति का पता न लग सके। पीले अमोनियम सल्फाइड के उपयोग द्वारा इस समूह को उपसमूहों में विभाजित किया जाता है।

वैश्लेषिक समूह III के धनायन : Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}

H_2S को उबालने और Fe^{2+} के ऑक्सीकरण के बाद इन धनायनों को हाइड्रॉक्साइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। इसके लिए NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH मिलाकर OH^- आयनों की सांद्रता को नियंत्रित किया जाता है। अन्य सभी धनायन विलयन में ही रहते हैं।

वैश्लेषिक समूह IV के धनायन : Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

इस समूह के धनायनों के सल्फाइड समूह II के धनायनों के सल्फाइडों से अधिक विलेय होते हैं। स्पष्ट है कि इस समूह के धनायनों के अवक्षेपण के लिए S^{2-} आयनों की उच्च सान्द्रता की आवश्यकता होती है। अतः इनके अवक्षेपण के लिए NH_4Cl-NH_4OH उभय-प्रतिरोधी विलयन की उपस्थिति में pH में वृद्धि की जाती है। उच्च समूहों के अन्य धनायन विलयन में ही रहते हैं।

वैश्लेषिक समूह V के धनायन : Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}

H_2S को उबालने के बाद इन धनायनों को NH_4Cl और NH_4OH की उपस्थिति में अमोनियम कार्बोनेट के साथ अवक्षेपित किया जाता है। अन्य धनायन विलयन में ही रहते हैं। इस समूह को कभी-कभी अविलेय कार्बोनेट समूह भी कहते हैं।

वैश्लेषिक समूह शून्य के धनायन : NH_4^+ , K^+ और Na^+

NH_4^+ और K^+ आयनों के लवण पानी में विलेय होते हैं जिन्हें कभी-कभी विलेय समूह के धनायन भी कहा जाता है। सामान्यतः समूह I के धनायनों का विश्लेषण करने से पहले उनका विश्लेषण किया जाता है, इसलिए उन्हें शून्य समूह के धनायन भी कहा जाता है।

इस प्रक्रिया द्वारा मूल मिश्रण में विद्यमान धनायन अनेक समूहों में विभाजित हो जाते हैं। इसके बाद प्रत्येक समूह के धनायनों को एक-दूसरे से अलग किया जाता है, जिनके संपुष्टि परीक्षण किए जाते हैं।

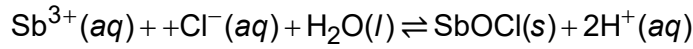
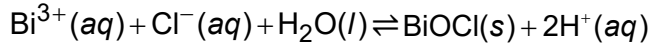
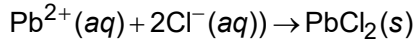
धनायनों का विभिन्न वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण, साथ ही उनके समूह अभिकर्मक और अवक्षेपों के सूत्र तथा रंग सारणी 1.10 में दिए गए हैं। धनायनों को वैश्लेषिक समूहों में पृथक् करने की प्रक्रिया को संक्षेप में प्रवाहि-संचित्र 1.1 में दिया गया है।

1.12.4 वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का विश्लेषण

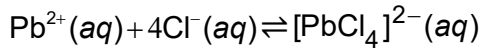
Pb^{2+} समूह I के धनायन, क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। $PbCl_2$ का K_{sp} का मान अधिक है। यदि इन आयनों के जलीय विलयन में पर्याप्त हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाया जाए, ताकि $[Cl^-]$ बढ़कर $0.2 M$ हो जाए। हाइड्रोजन आयनों के विद्यमान होने

समूह VI में Mg है जो आपके पाठ्यक्रम में नहीं है।

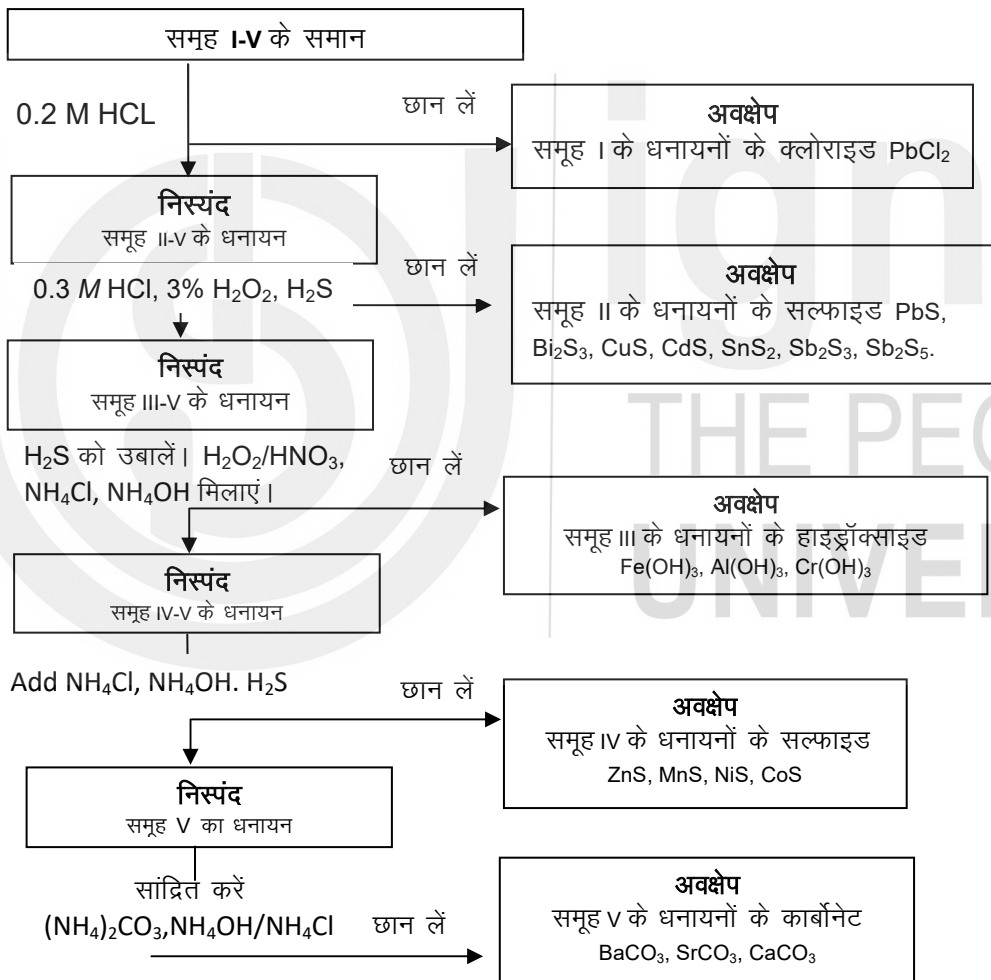
से बिस्मथ और ऐन्टिमनी के ऑक्सीक्लोराइडों का अवक्षेपण नहीं होता है जबकि हाइड्रोजन आयनों की अनुपस्थिति में वे अवक्षेपित हो जाते हैं।



अम्ल की बहुत अधिक मात्रा में क्लोराइड आयनों की भी बहुत अधिक मात्रा मौजूद रहेगी। क्लोराइड आयनों की बहुत अधिक मात्रा होने पर सिल्वर और लेड क्लोराइड, विलेय क्लोरो संकुल बनाते हैं। क्लोरो संकुल बनने का एक परिणाम यह होगा कि क्लोराइड आयनों की अधिकता होने के कारण प्राप्त समूह-अवक्षेप पुनः घुल जाएगा।



प्रवाह संचित्र 1.1 : धनायनों का वैश्लेषिक समूहों में पृथक्करण



दूसरा परिणाम यह हो सकता है कि कुछ अन्य धनायनों के स्थाई क्लोरो संकुल बन जाएं, जैसे कि $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ । क्योंकि PbCl_2 विलेय में रह जाता है, तो फलस्वरूप धनायनों के समूह II में सदैव कुछ Pb(II) आयन अवश्य पाए जाते हैं।

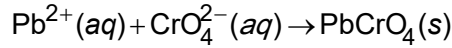
वैश्लेषिक समूह I के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

इस समूह के धनायनों का क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपण हो जाने के बाद आयनों को पृथक् करने की आवश्यकता होती है ताकि अलग-अलग आयनों के अभिनिर्धारण के लिए अलग-अलग परीक्षण किए जा सकें।

लेड (II) का अभिनिर्धारण

समूह I का क्लोराइडों के अवक्षेप का जलीय विलयन गरम करें और तब लेड क्लोराइड के गरम विलयन पाये। लेड क्लोराइड के गरम विलयन को दो भागों में विभाजित कर Pb(II) की उपस्थिति के लिए संपुष्टि परीक्षण करें।

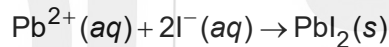
- i) पोटैशियम क्रोमेट विलयन मिलाएं। पीले रंग का लेड क्रोमेट (PbCrO₄) अवक्षेपित होता है :



NaOH मिलाने पर PbCrO₄ का अवक्षेप घुल जाता है और हाइड्रोजन फ्लम्बेट(II) आयन (HPbO₂⁻) प्राप्त होता है। इस विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाने से लेड क्रोमेट पुनः अवक्षेपित हो जाता है क्योंकि अतिरिक्त हाइड्रॉक्साइड आयनों का उदासीनीकरण हो जाता है और साम्य बाईं ओर विस्थापित हो जाता है :

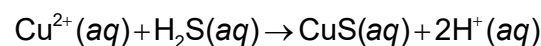
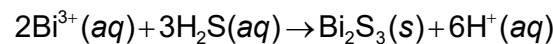
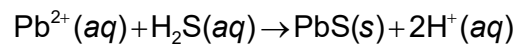


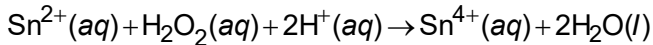
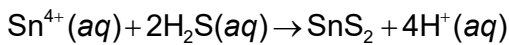
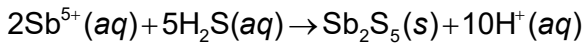
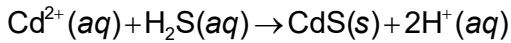
- ii) पोटैशियम आयोडाइड विलयन मिलाएं। PbI₂ का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है। गरम करने के बाद प्राप्त विलयन को ठंडा करें। PbI₂ के सुनहरे, चमकीले सुई के समान क्रिस्टल निक्षेपित होते हैं :



1.12.5 वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का विश्लेषण

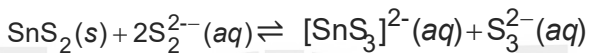
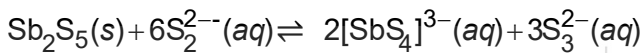
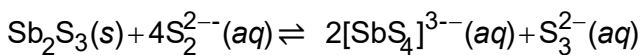
Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn⁴⁺ इस समूह के धनायन हैं। समूह II के ये धनायन 0.3 M HCl में बने विलयन को H₂S द्वारा संतृप्त करने पर सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। इस समूह के सल्फाइडों के K_{sp} मान सबसे कम होते हैं। कम pH पर [S²⁻] बहुत कम होती है और केवल वे धनायन अवक्षेपित होंगे जो बहुत कम K_{sp} मान वाले अल्प विलेय सल्फाइड उत्पन्न करते हैं। इन परिस्थितियों में अन्य समूहों के धनायन अवक्षेपित नहीं होंगे जिनके सल्फाइडों के K_{sp} मान अपेक्षाकृत अधिक होते हैं। इसलिए समूह II के धनायनों का पृथक्करण उनके सल्फाइडों के K_{sp} मानों में अंतर पर निर्भर करता है। वास्तविक समस्या CdS के अवक्षेपण की होती है, जिसका मध्यवर्ती K_{sp} मान होता है। विलयन को तनु करने से H⁺ आयन सान्द्रता कम हो जाती है और साथ ही [CdCl₄]²⁻ संकुल से Cd²⁺ मुक्त होते हैं। pH में किंचित वृद्धि करने से कैडमियम (II) सल्फाइड के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त S²⁻ आयन प्राप्त हो जाते हैं। Sn(II) का Sn(IV) में ऑक्सीकरण सुनिश्चित करने के लिए विलयन में हाइड्रोजन परॉक्साइड मिलाई जाती है ताकि बहुत कम विलेय सल्फाइड SnS₂ प्राप्त हो :





वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का अवक्षेपण तथा उनका वैश्लेषिक समूह II (क) और II (ख) में पृथक्करण

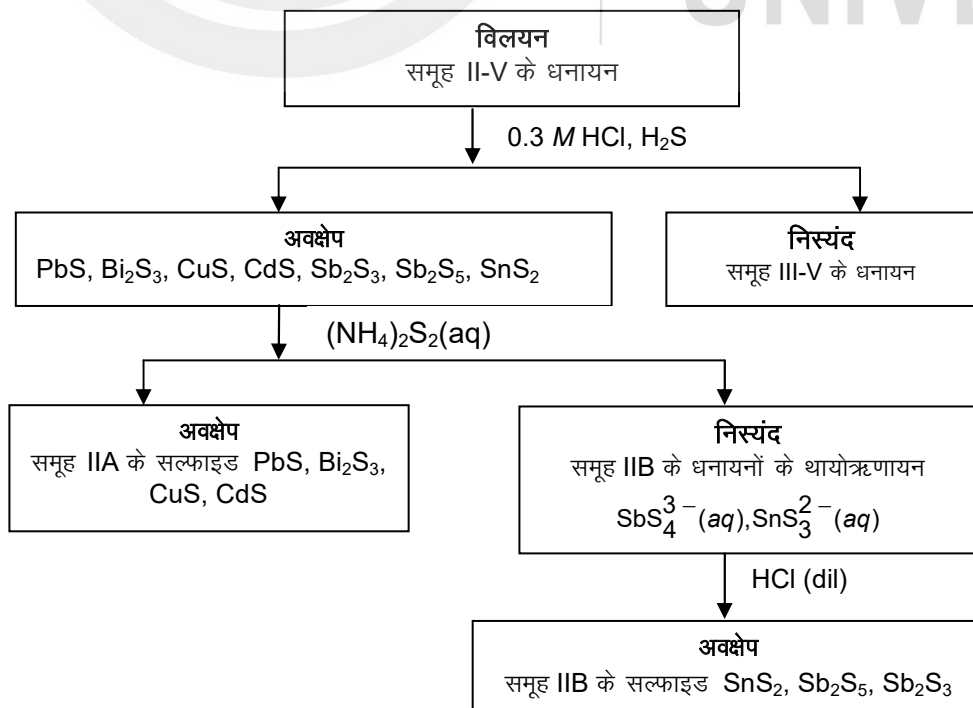
अवक्षेपण के बाद अवक्षेप के वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा समूह II के धनायनों को समूह II (क) और समूह समूह II (ख) में पृथक किया जाता है। समूह के अन्य सदस्यों से पृथक करने के लिए आर्सेनिक, ऐन्टिमनी और टिन के सल्फाइडों को पीले अमोनियम सल्फाइड में घोला जाता है:



Sb^{3+} और Sn^{4+} धनायन समूह समूह II (ख) के अंतर्गत आते हैं।

Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} और Cd^{2+} से सल्फाइड पीले अमोनियम सल्फाइड में नहीं घुलते हैं और अवक्षेप के रूप में ही रह जाते हैं। ये समूह II(क) के अंतर्गत आते हैं। समूह II के धनायनों के अवक्षेपण की प्रक्रिया तथा उनके समूह II (क) और समूह II (ख) में पृथक्करण को संक्षेप में प्रवाह-संचित्र 1.2 में दिखाया गया है।

प्रवाह संचित्र 1.2 : वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का अवक्षेपण तथा उनका वैश्लेषिक समूह II (क) और II (ख) में पृथक्करण



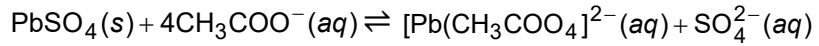
वैश्लेषिक समूह II के धनायनों का अभिनिर्धारण

प्रवाह-संचित्र 1.3 में वर्णित वरणात्मक अवक्षेपण अथवा वरणात्मक विलयनीकरण द्वारा धनायनों को पृथक करने के बाद अभिनिर्धारण परीक्षणों द्वारा प्रत्येक धनायन की अतिरिक्त संपुष्टि की जाती है।

लेड(II) का अभिनिर्धारण

लेड सल्फेट का सफेद रंग होता है। अवक्षेप को दो भागों में विभाजित करने के बाद निम्नलिखित परीक्षण करें:

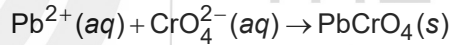
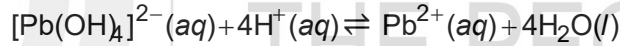
- i) अवक्षेप के एक भाग को अमोनियम ऐसीटेट विलयन की अधिकता के साथ गरम करें। टेट्राऐसीटेटोप्लम्बेट(II) संकुल आयन के बनने से अवक्षेप घुल जाता है :



- ii) लेड सल्फेट के अवक्षेप के दूसरे भाग को सोडियम हाइड्रॉक्साइड की अधिकता के साथ गरम करें। टेट्राहाइड्रॉक्सोप्लम्बेट(II) आयन के बनने से अवक्षेप घुल जाता है और रंगहीन विलयन प्राप्त होता है :

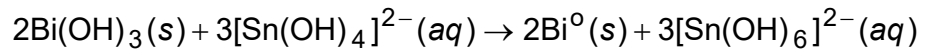


विलयन का ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय करने के बाद पोटैशियम क्रोमेट विलयन मिलाएं। लेड क्रोमेट का पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है :

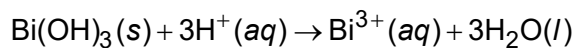


बिस्मथ(III) का अभिनिर्धारण

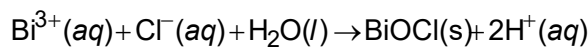
$\text{Bi}(\text{OH})_3$ का अवक्षेप पारदर्शक और जिलेटिनी होता है। $\text{Bi}(\text{OH})_3$ में ताजा बना सोडियम टेट्राहाइड्रॉक्सोस्टेनेट(II) अभिकर्मक (सोडियम स्टेनाइट) मिलाएं। काले रंगका धात्विक बिस्मथ अवक्षेपित होता है, जिससे बिस्मथ(III) की उपस्थिति की संपुष्टि होती है:



वैकल्पिक रूप से $\text{Bi}(\text{OH})_3$ को तनु HCl में घोलकर दो भागों में विभाजित करें।

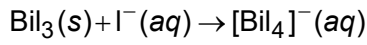
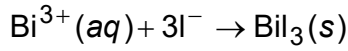


- i) एक भाग में आसुत जल मिलाएं जबकि सफेद बिस्मथ ऑक्सीक्लोराइड अवक्षेपित होता है :



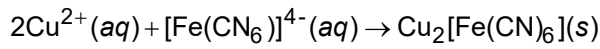
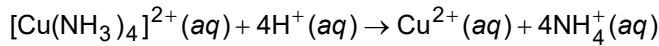
- ii) दूसरे भाग में बूंद-बूंद करके पोटैशियम आयोडाइड अभिकर्मक मिलाएं। BiI_3 का काले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है, जो पोटैशियम आयोडाइड अभिकर्मक की

अधिकता में शीघ्र घुल जाता है और नारंगी रंग के टेट्राआयोडोबिस्मथेट आयन बनते हैं :



कॉपर(II) का अभिनिर्धारण

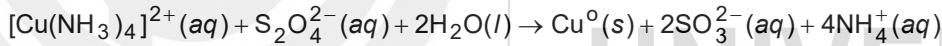
कॉपर की उपस्थिति की संपुष्टि करने के लिए विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय किया जाता है और फिर पोटेशियम हेक्सासायनोफेरेट(II) मिलाया जाता है। $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ का लाल-भूरे रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है :



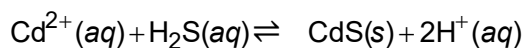
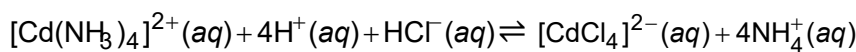
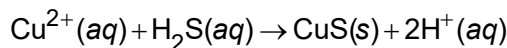
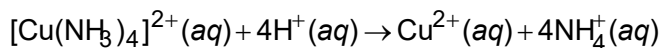
समान परिस्थितियों में कैडमियम आयनों द्वारा सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है :

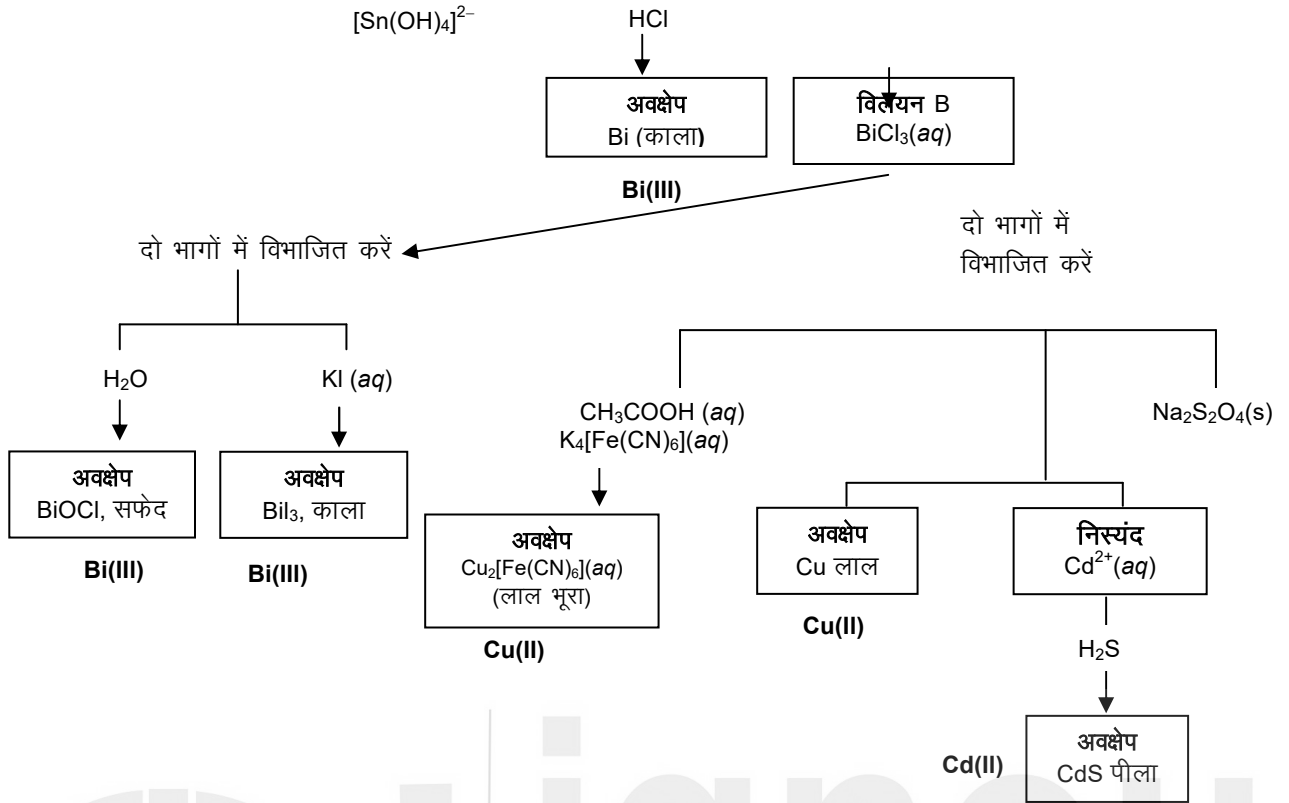


यदि कॉपर(II) और कैडमियम(II) दोनों उपस्थित हों, तो ऐम्मीन संकुल का $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (सोडियम डाइथायोनेट) से अपचयन करके कॉपर आयन धात्विक कॉपर के रूप में पृथक कर लिए जाते हैं। इन परिस्थितियों में कैडमियम आयन अपचित नहीं होते हैं। इसलिए धात्विक कॉपर को पृथक करने के बाद विलयन को H_2S से संतृप्त कर लिया जाता है जब पीले रंग का CdS अवक्षेपित होता है :



वैकल्पिक रूप से जिस विलयन में $\text{Cu}(\text{II})$ और $\text{Cd}(\text{II})$ हों, उसे तनु HCl मिलाकर अम्लीय कर लें और H_2S गैस प्रवाहित करें। केवल काले रंग का CuS अवक्षेपित होता है। अवक्षेप को पृथक कर लें। विलयन को कम से कम 100 गुना तनु बनाकर H_2S प्रवाहित करें। CdS का पीले रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है :





↓ H₂S

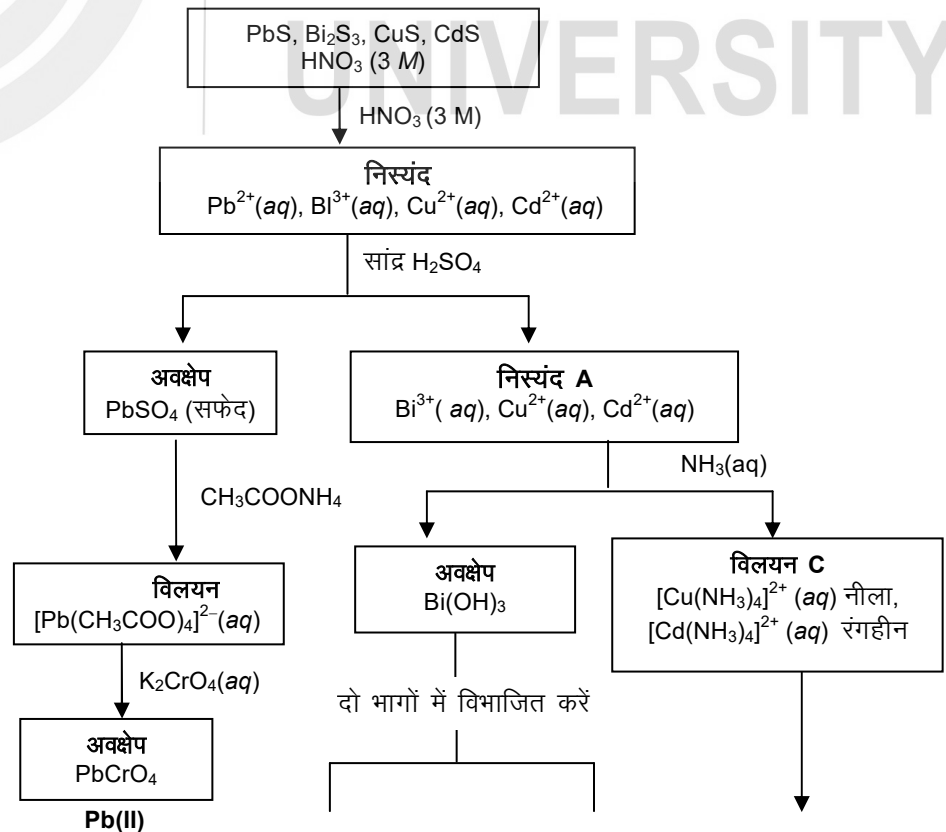
अवक्षेप
CdS पीला

Cd(II)

तनु HNO_3 में कॉपर सल्फाइड को घोल लें और उद्वाष्पन द्वारा विलयन को लगभग सुखा लें। पानी के साथ निष्कर्षित करने के बाद जलीय अमोनिया मिलाकर उदासीन कर लें। $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ अभिकर्मक का उपयोग कर कॉपर(II) की संपुष्टि करें।

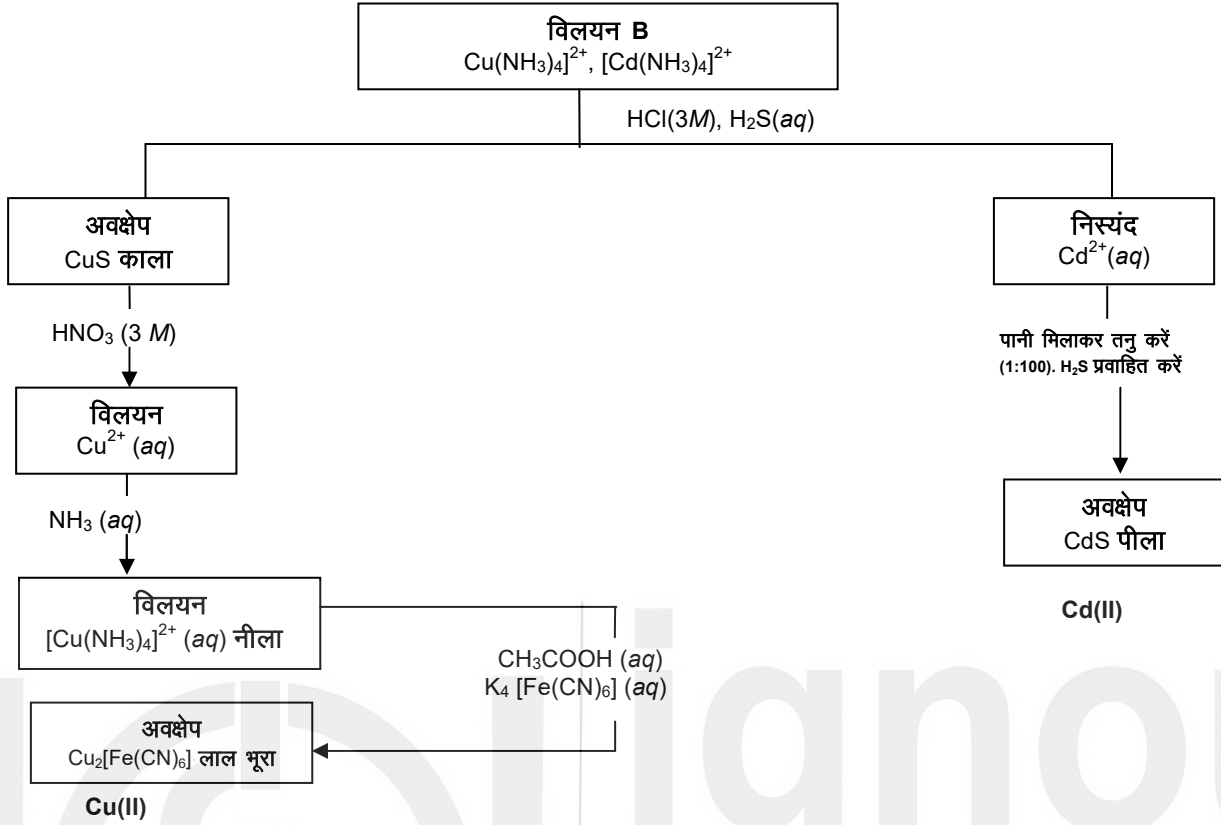
वैश्लेषिक समूह(II) (क) के धनायनों के पृथक्करण और अभिनिर्धारण को संक्षेप में प्रवाह संचित्र 1.3 में दिया गया है।

प्रवाह संचित्र 1.3 : वैश्लेषिक समूह II क के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



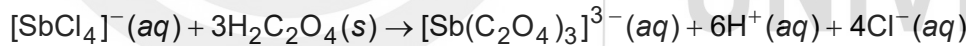
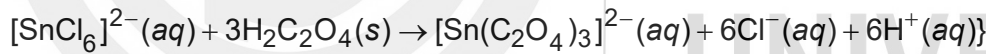
प्रवाह संचित्र 1.3 जारी

Cu(II) और Cd(II) का पृथक्करण की वैकल्पिक विधि

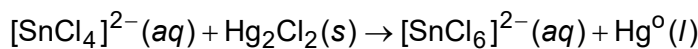
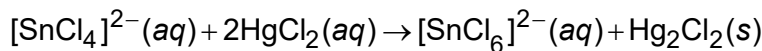
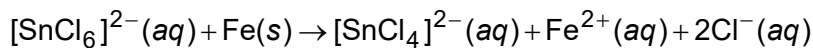
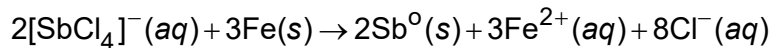


टिन (IV) और ऐन्टिमनी(III) का अभिनिर्धारण

Sn (IV) और Sb (III) आयन, ऑक्सैलिक अम्ल के साथ अभिक्रिया कर विलेय संकुल यौगिक बनाते हैं :



ऐन्टिमनी की उपस्थिति में टिन(IV) की संपुष्टि के लिए विलयन में लोहे का टुकड़ा डालें और 5 मिनट तक जल-अवगाह में गरम करें। इससे Sb(III) का Sb⁰ में तथा Sn(IV) का Sn(II) में अपचयन हो जाता है। ऐन्टिमनी के काले रंग के निक्षेप को छानकर उसमें HgCl₂ की कुछ बूंदें मिलाएं और प्रतीक्षा करें। HgCl₂ का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है, जो कुछ समय ठहरने के बाद धूसर रंग का हो जाता है। यदि तात्विक लोहा उपलब्ध न हो तो उसके सीन पर ऐलुमिनियम के तार के टुकड़े का उपयोग कर सकते हैं :

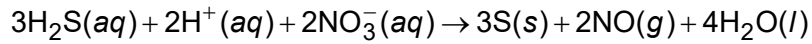
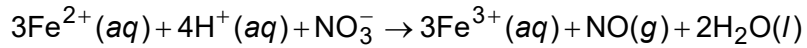


H₂S इस परीक्षण में बाधा डालती है, अतः परीक्षण करने से पहले उसे उबालकर निकाल देना चाहिए। HCl की सांद्रता अधिक नहीं होनी चाहिए क्योंकि उससे (HgCl₄)²⁻ बन जाता है जो विलयन में Hg²⁺ आयनों की सांद्रता को कम कर देता है।

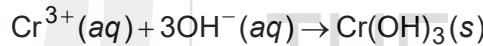
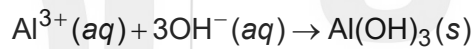
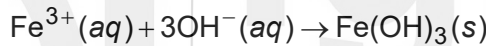
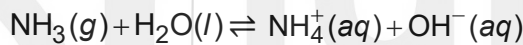
वैश्लेषिक समूह II (ख) के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह संचित्र 1.4 में दिखाया गया है।

1.12.6 वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का विश्लेषण

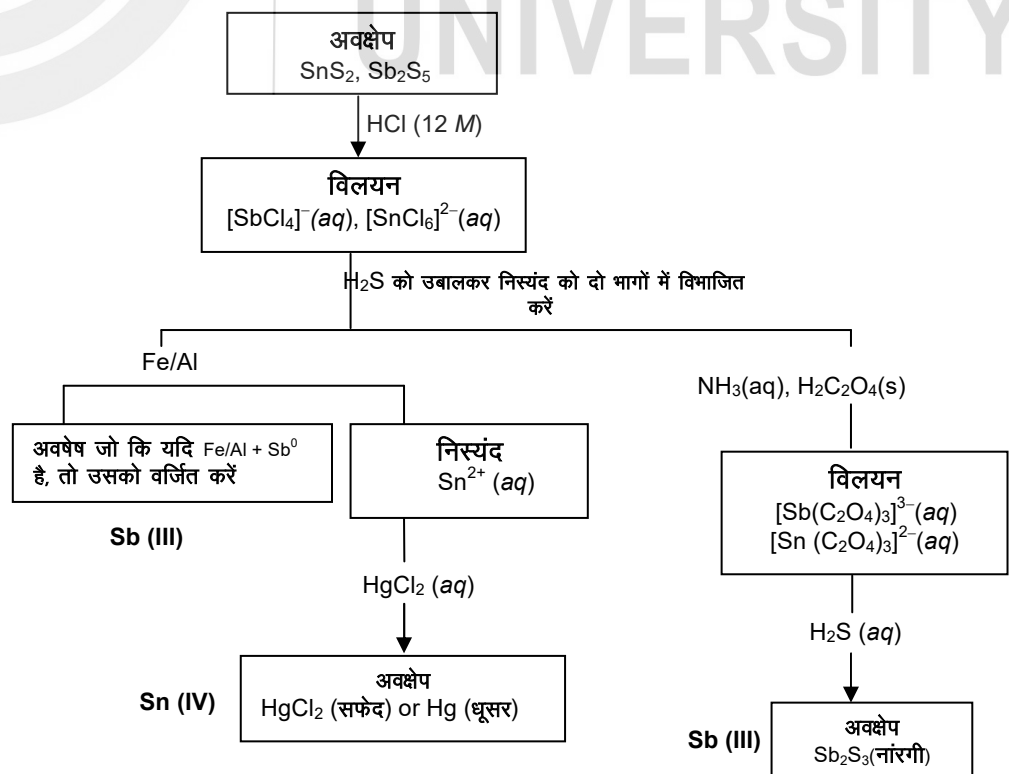
वैश्लेषिक समूह II के धनायनों को पृथक् करने के बाद प्राप्त निस्पंद को एक चाइना डिश में उबाला जाता है ताकि H_2S गैस निकल जाए। इस विलयन में सान्द्र HNO_3 की 5–6 बूंदें मिलाकर फिर से गरम किया जाता है ताकि आयरन(II), आयरन(III) में ऑक्सीकृत हो जाए और H_2S , यदि शेष रह गई हो, तो मुक्त सल्फर में ऑक्सीकृत हो जाए जिसे छान लिया जाता है :



विलयन को NH_4Cl-NH_4OH द्वारा उभय-प्रतिरोधी बनाया जाता है। विलयन में NH_4^+ आयनों को मिलाकर OH^- आयनों की सान्द्रता नियंत्रित की जाती है जिसके फलस्वरूप केवल $Fe(III)$, $Cr(III)$ और $Al(III)$ के हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित होते हैं। इस योजना में केवल Mg^{2+} धनायन ही शेष रहता है जो अवक्षेपणीय हाइड्रॉक्साइड बनाता है। किन्तु यह हाइड्रॉक्साइड बहुत विलेय होता है और NH_4^+ आयनों की उपस्थिति में जितनी हाइड्रॉक्साइड आयन सान्द्रता उपलब्ध रहती है, $Mg(OH)_2$ के अवक्षेपण के लिए उससे अधिक सान्द्रता की आवश्यकता होती है :

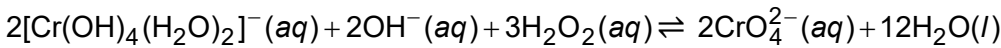
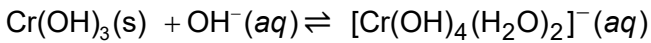
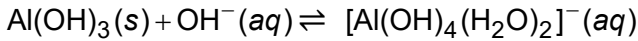


प्रवाह संचित्र 1.4 : वैश्लेषिक समूह II (ख) के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

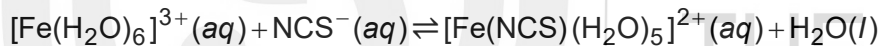
ऐलुमिनियम और क्रोमियम हाइड्रॉक्साइड उभयधर्मी होते हैं। वे pH से ऊपर क्षारीय विलयन में शीघ्र घुलकर $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^- (\text{aq})$ (रंगहीन) और $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})] (\text{aq})$ (हरा) संकुल स्पीशीज बनाते हैं। किन्तु आयरन(III) हाइड्रॉक्साइड क्षार की अधिकता में नहीं घुलता है। इसके अलावा टेट्राहाइड्रॉक्सोक्रोमेट संकुल आयन को H_2O के साथ गरम करने से वह आयानी से पीले रंग के क्रोमेट आयन, CrO_4^{2-} , में ऑक्सीकृत हो जाता है। H_2O क्षारीय विलयन में प्रबल ऑक्सीकारक होता है :



इसलिए $\text{Fe}(\text{III})$ को $\text{Al}(\text{III})$ और $\text{Cr}(\text{III})$ से आसानी से पृथक् किया जा सकता है।

आयरन (III) का अभिनिर्धारण

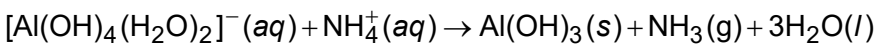
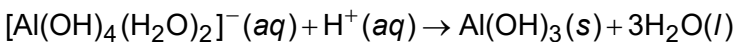
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ के भूरे रंग के अवक्षेप को तनु HNO_3 में घोलने से हल्के पीले रंग का विलयन प्राप्त होता है जिसमें $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$ आयन होते हैं। प्रशियन ब्लू, $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ के अभिलाक्षणिक रंग अथवा थायोसायनेटोफोरेट(III) आयन, $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ के रुधिर लाल रंग के उत्पन्न होने से Fe^{3+} की उपस्थिति की संपुष्टि होती है :



थायोसायनेट की सान्द्रता के अनुसार विलयन में अनेक संकुल पाए जाते हैं। किन्तु पानी से तनु करने पर ये संकुल वियोजि हो जाते हैं। इसलिए इस परीक्षण को करते समय थायोसायनेट की उच्च सान्द्रता होनी चाहिए।

ऐलुमिनियम(III) का अभिनिर्धारण

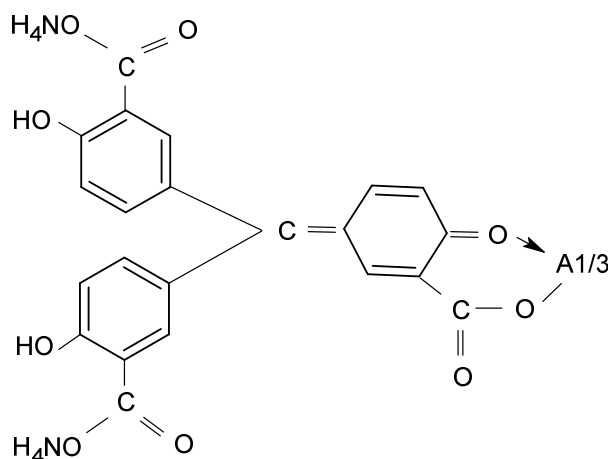
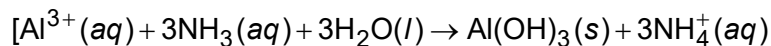
जिस विलयन में डाइएक्रोटेट्राहाइड्रॉक्सोऐलुमिनेट(III), $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ होता है, उसके अम्लीकरण से, अथवा उसे NH_4Cl के साथ उबालने से ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड पुनः अवक्षेपित हो जाता है :



विलयन में ऐलुमिनियम आयनों की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए उसमें ऐलुमिनॉन (ऑरिनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल का अमोनियम लवण) मिलाया जाता है, जिससे अविलेय लाल रंग का लेक उत्पन्न होता है।

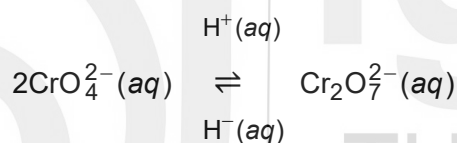
ऐलुमिनॉन अभिकर्मक के स्थान पर नीले लिटमस विलयन का उपयोग भी किया जा सकता है। नीले लिटमस विलयन का उपयोग करने पर विलयन में नीला प्लवी लेक (floating lake) बन जाता है। इस परीक्षण के लिए एक परखनली में ऐलुमिनियम(III) का अम्लीकृत विलयन लिया जाता है जबकि परखनली के पार्श्व से लगातार अमोनिया

मिलाई जाती है। जिलेटिनी ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड के अवक्षेप पर रंजक (dye) अवशोषित हो जाता है :

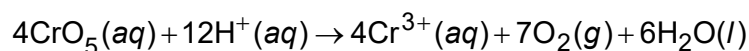
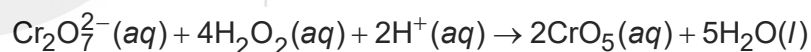


क्रोमियम(III) का अभिनिर्धारण

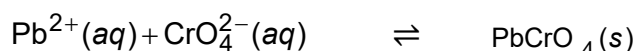
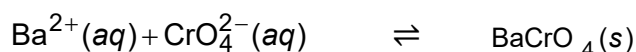
यदि ऑक्सीकरण के बाद विलयन का पीला रंग हो, तो उससे क्रोमेट आयन, CrO_4^{2-} की उपस्थिति का संकेत मिलता है। अम्लीकरण करने के बाद इस विलयन का नारंगी रंग हो जाता है जिसका कारण pH आश्रित साम्यावस्था है :



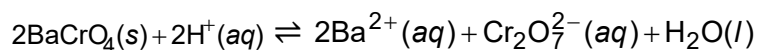
क्रोमियम की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए CrO_4^{2-} आयनों वाले विलयन का H_2O_2 की उपस्थिति में अम्लीकरण करने से नीला रंग उत्पन्न होता है। यह नीला रंग शीघ्र क्षीण हो जाता है और मुक्त ऑक्सीजन उत्पन्न होती है। यदि H_2O_2 मिलाने से पहले ऐमिल ऐल्कोहॉल अथवा ईथर मिला दिया जाए तो रंग स्थाई रह सकता है :



यदि CrO_4^{2-} आयनों वाले विलयन में ऐसीटिक अम्ल मिलाकर अम्लीय करने के बाद Pb^{2+} अथवा Ba^{2+} मिलाया जाए तो $PbCrO_4$ अथवा $BaCrO_4$ का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है :



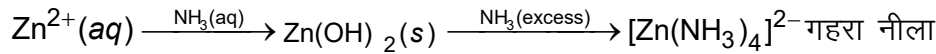
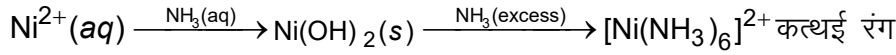
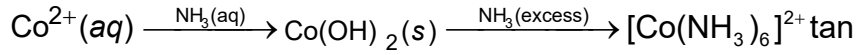
किन्तु प्रबल अम्ल की उपस्थिति में पीला अवक्षेप घुल जाता है :



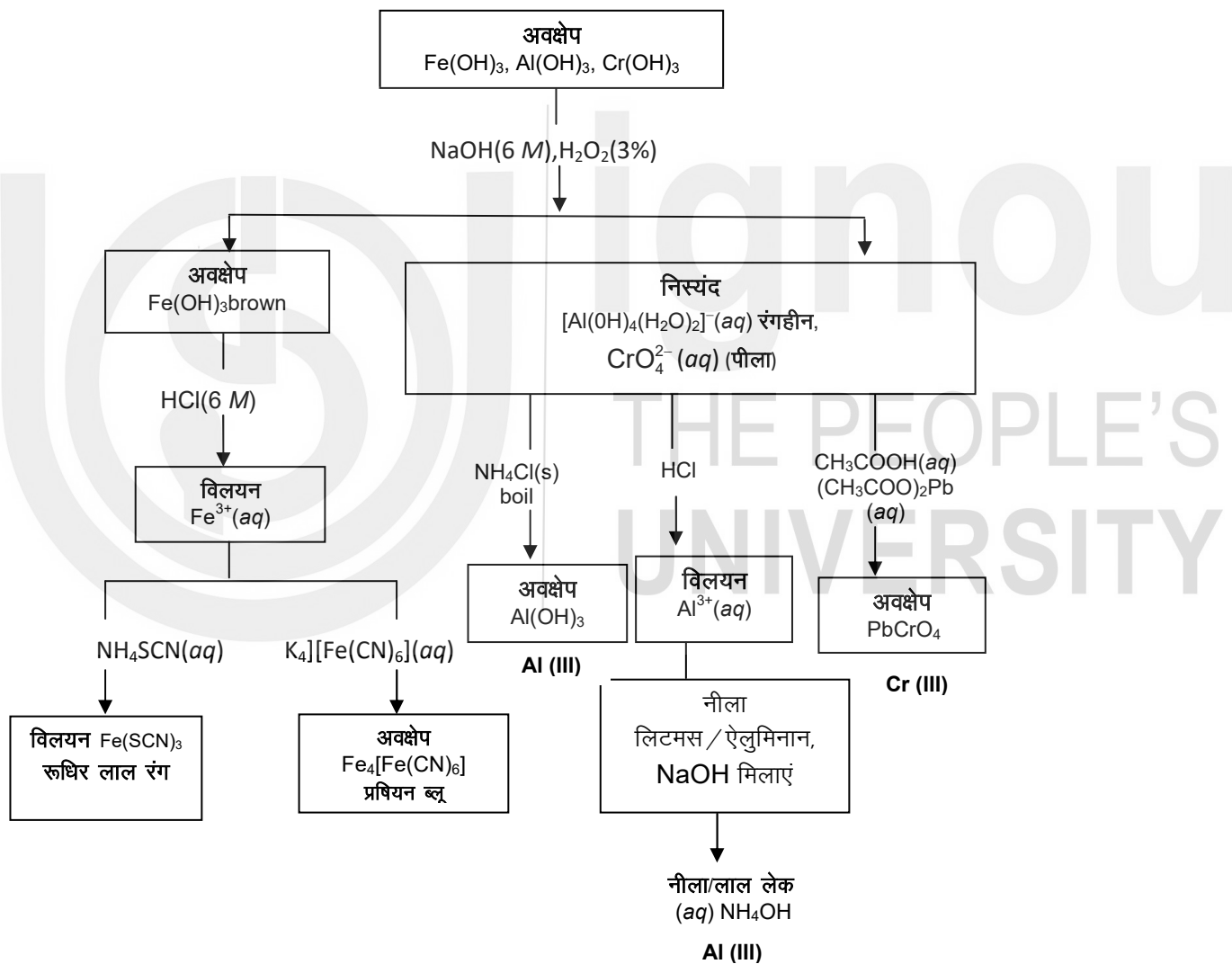
समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह संचित्र 1.5 में दिया गया है।

1.12.7 वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का विप्लेषण

वैश्लेषिक समूह III के धनायनों को पृथक करने के बाद प्राप्त निस्पंद में कोबाल्ट(II), निकैल(II), और जिंक(II) के ऐमीन संकुल और $Mn(OH)_2$ होते हैं। इसमें $Mn(OH)_2$ अवक्षेपित नहीं होता है क्योंकि OH^- को NH_4^+ आयन नियंत्रित करते हैं जो NH_4Cl मिलाने से उत्पन्न होते हैं :



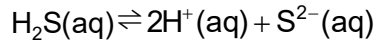
प्रवाहि संचित्र 1.5 : वैश्लेषिक समूह III के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



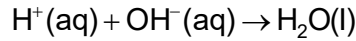
समूह II के सल्फाइडों की अपेक्षा इस समूह के सल्फाइडों के K_{sp} मान अधिक होते हैं। इसलिए इस समूह के सल्फाइडों के अवक्षेपण के लिए S^{2-} आयनों की उच्च सान्द्रता की आवश्यकता होती है। H_2S से निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार S^{2-} आयन उत्पन्न होते हैं : $H_2S(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + S^{2-}(aq)$

समूह II के सल्फाइडों की अपेक्षा इस समूह के सल्फाइडों के K_{sp} मान अधिक होते हैं। इसलिए इस समूह के सल्फाइडों के अवक्षेपण के लिए S^{2-} आयनों की उच्च सान्द्रता की

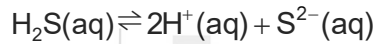
आवश्यकता होती है। H_2S से निम्नलिखित अभिक्रिया के अनुसार S^{2-} आयन उत्पन्न होते हैं :



पिछली इकाई में आपने पढ़ा कि $[H^+]$ आयनों की सान्द्रता को नियंत्रित करने से S^{2-} आयनों की सान्द्रता नियंत्रित की जा सकती है। यदि $[H^+]$ घटती है, तो S^{2-} बढ़ जाएगी क्योंकि अग्र अभिक्रिया में वृद्धि से नया साम्य स्थापित हो जाएगा। वांछित $[S^{2-}]$ उत्पन्न करने के लिए अमोनियम हाइड्रॉक्साइड द्वारा नियंत्रित अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है ताकि प्रबल अग्र अभिक्रिया द्वारा $[H^+]$ कम हो जाए :



H^+ आयन सान्द्रता को और भी कम करके सल्फाइड आयनों की सान्द्रता में वृद्धि की जाती है क्योंकि उससे H_2S के वियोजन की अभिक्रिया और आगे की ओर विस्थापित हो जाती है

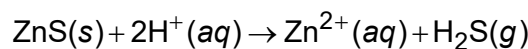
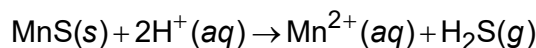


इसलिए H_2S प्रविष्ट करने से इस समूह के धनायन NH_4Cl-NH_4OH द्वारा उभय-प्रतिरोधित विलयन से सल्फाइड के रूप में अवक्षेपित होते हैं।

कोबाल्ट सल्फाइड के दो रूप पाए जाते हैं : पहला $\alpha-CoS$, जो कि HCl (6 M) में शीघ्र विलेय है। किन्तु $\alpha-CoS$ कुछ समय बाद स्वतः $\beta-CoS$ में परिवर्तित हो जाता है। $\beta-CoS$ तनु HCl में किंचित विलेय होता है। ताजे अवक्षेपित NiS की प्रवृत्ति कोलॉइड के रूप में परिवर्तित होने की होती है। इसलिए निस्पंदन से पहले यह वांछनीय है कि NH_4Cl (ठोस) मिलाकर विलयन को जल-अवगाह में हल्का गरम किया जाए। इससे अवक्षेप का केवल ऊर्णन (flocculation) ही नहीं होता बल्कि $\alpha-CoS$ भी $\beta-CoS$ में परिवर्तित हो जाता है।

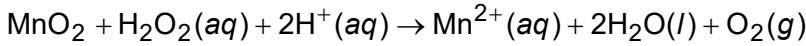
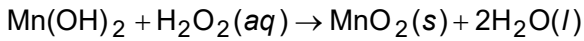
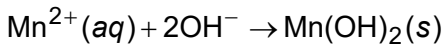
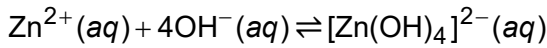
वैश्लेषिक समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

इस समूह के धनायनों को निकैल-कोबाल्ट और जिंक-मैंगनीज उप-समूहों में विभाजित किया जा सकता है। जिंक और मैंगनीज के सल्फाइड तनु HCl में आसानी से घुल जाते हैं जबकि कोबाल्ट और निकैल सल्फाइड अल्प-विलेय होते हैं। इसलिए समूह IV के अवक्षेप का तनु HCl के साथ उपचार किया जाता है ताकि उन्हें दो पृथक उप-समूहों में विभाजित किया जा सके। ZnS और MnS का विलयन बन जाता है जबकि CoS और NiS अवक्षेप के रूप में ही रहते हैं जिसे छानकर पृथक कर लिया जाता है :

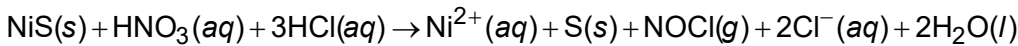
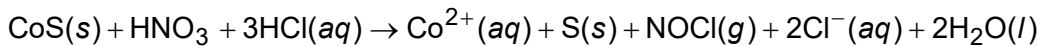


विलयन में $Mn(II)$ और $Zn(II)$ होते हैं। H_2S को निष्काषित करने के लिए विलयन को उबाला जाता है। $Mn(II)$ से $Zn(II)$ को पृथक करने के लिए जिंक हाइड्रॉक्साइड क उभयधर्मी गुण का लाभ उठाया जाता है। इसलिए जब विलयन को $NaOH$ के साथ उबाला जाता है, तो $Zn(II)$ का विलेय टेट्राहाइड्रॉक्सोजिंकेट(II), $[Zn(OH)_4]^{2-}$ में

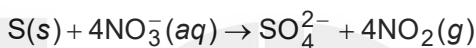
परिवर्तित हो जाता है और काले-भूरे रंग का $MnO_2 \cdot xH_2O$ शेष रह जाता है जिसे छान लिया जाता है। नाइट्रिक अम्ल की उपस्थिति में H_2O_2 द्वारा काले MnO_2 के ऑक्सीकरण से मैंगनीज(II) का विलयन प्राप्त होता है:



उसके बाद CoS और NiS के अवशेष का ऐक्का रेजिया में घोल लिया जाता है :

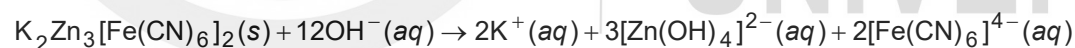
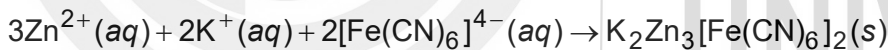
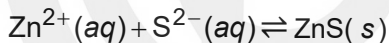


अधिक समय तक गरम करने पर विलयन स्वच्छ हो जाता है क्योंकि सल्फर का सल्फेट आयनों में ऑक्सीकरण हो जाता है :



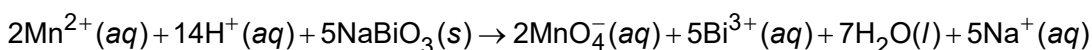
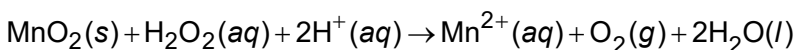
जिंक(II) का अभिनिर्धारण

जिंक(II) की उपस्थिति की संपुष्टि या तो जिंक सल्फाइड के पुनः अवक्षेपण द्वारा अथवा अम्लीय विलयन में $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ के धूसर सफेद अवक्षेप के उत्पन्न होने से की जा सकती है। अधिकतर हेक्सामासायनोफेरेट अम्लीय विलयन में विलेय होते हैं जबकि यह धूसर-सफेद रंग का अवक्षेप क्षारकीय विलयन में घुलता है :



मैंगनीज(II) का अभिनिर्धारण

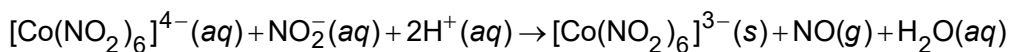
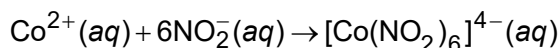
जब मैंगनीज(II) ऑक्साइड के भूरे रंग के अवक्षेप को H_2O_2 युक्त नाइट्रिक अम्ल में घोला जाता है और उसके बाद सोडियम बिस्मथेट(V) अथवा लेड(IV) ऑक्साइड जैसे किसी प्रबल ऑक्सीकारक द्वारा ऑक्सीकरण किया जाता है, तो बैंगनी रंग का परमैंगनेट आयन, MnO_4^- उत्पन्न होता है। मैंगनीज(II) की पहचान का यह उत्तम संपुष्टि परीक्षण है :



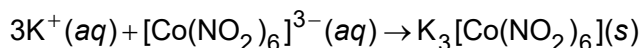
कोबाल्ट(II) का अभिनिर्धारण

कोबाल्ट का अभिनिर्धारण पोटैशियम हेक्सानाइट्राटोकोबाल्टेट(II) के सुनहरे पीले रंग द्वारा अथवा थायोसायनेटो संकुल $[Co(NCS)_4]^{2-}$ के नीले रंग द्वारा अथवा 1-नाइट्रोसो-2-नैपथोलेट संकुल के लाल रंग द्वारा किया जाता है।

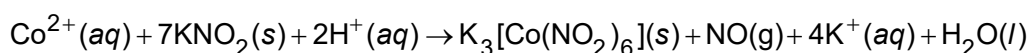
विलयन में पोटैशियम नाइट्राइट मिलाकर ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय कर लें जिससे हेक्सानाइट्राइटोकोबाल्टेट(II), $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$, उत्पन्न होता है जो हेक्सानाइट्राइटोकोबाल्टेट(II) आयन $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, में ऑक्सीकृत हो जाता है :



इस प्रकार $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ विलयन में मौजूद पोटैशियम आयनों के साथ अभिक्रिया कर पोटैशियम हेक्सानाइट्राइटोकोबाल्टेट(II) का सुनहरे पीले रंग का अवक्षेप उत्पन्न करता है:

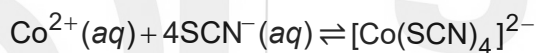


समग्र अभिक्रिया इस प्रकार व्यक्त की जा सकती है :

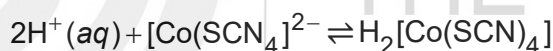


विलयन में कोबाल्ट की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए अन्य परीक्षण किए जा सकते हैं।

विलयन में ऐमिल ऐल्कोहॉल अथवा ईथर और ठोस अमोनियम थायोसायनेट मिलाएं और उसके बाद सांद्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाएं। ऐल्कोहॉल अथवा ईथर की परत का गहरा नीला रंग कोबाल्ट(II) की संपुष्टि करता है:

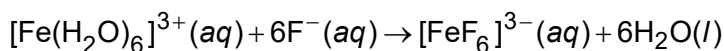


टेट्राथायोसायनेटकोबाल्टेट(II)

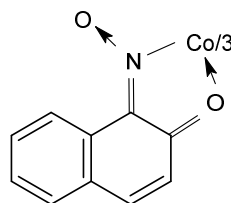


ऐल्कोहॉल अथवा ईथर में गहरा नीला रंग

$\text{Fe}(\text{III})$ भी रूधिर लाल रंग का संकुल $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ बनाता है, अतः कोबाल्ट के परीक्षण में बाधा उत्पन्न करेगा। सोडियम फ्लुओराइड मिलाने से स्थाई $[\text{FeF}_6]^{3-}$ संकुल आयन बन जाता है और इस प्रकार कोबाल्ट के परीक्षण में बाधा उत्पन्न नहीं होती :

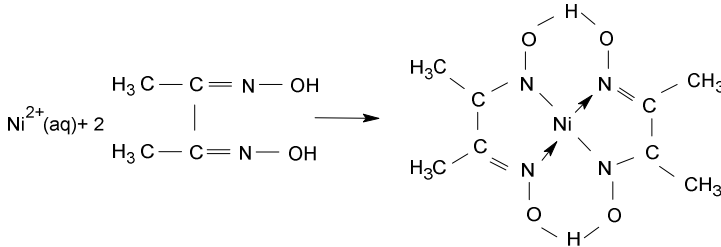


विलयन में 1-नाइट्रोसो-2-नैफथॉल अभिकर्मक मिलाएं। नारंगी-लाल अवक्षेप उत्पन्न होता है जो क्लोरोफॉर्म में निष्कर्षणीय है। इस अभिकर्मक के साथ निकैल(II), कॉपर(II), आयरन(II), आदि अन्य धातु आयन भी अविलेय अवक्षेप बनाते हैं। कोबाल्ट निष्क्रिय संकुल बनाता है जो सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में भी अप्रभावित रहता है। अन्य संकुल नियोजित होकर वापिस जलीय प्रावस्था में चले जाते हैं।



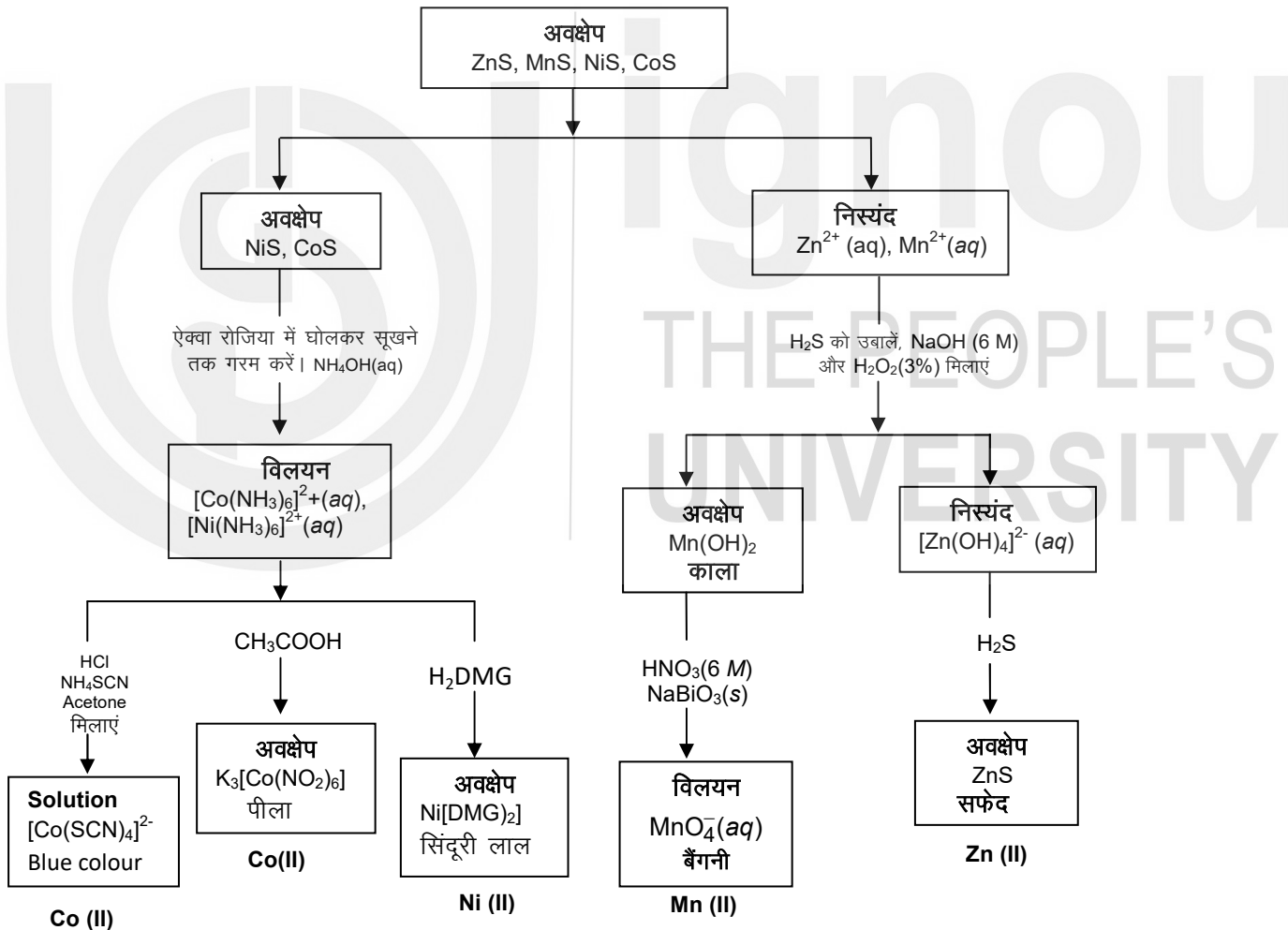
निकैल(II) का अभिनिर्धारण

विलयन में निकैल की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए उसमें डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम अभिकर्मक मिलाया जाता है जिससे सिंदूरी लाल रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है। कोबाल्ट(II) भी अभिकर्मक के साथ संकुल बनाता है। किन्तु यह अवक्षेपित न होकर विलयन में ही रहता है और निकैल की पहचान करने में बाधा उत्पन्न नहीं करता है।



समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण संक्षेप में प्रवाह संचित्र 1.6 में दिया गया है।

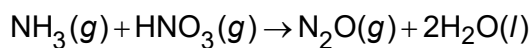
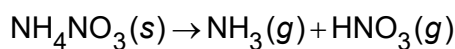
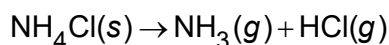
प्रवाह संचित्र 1.6 : समूह IV के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



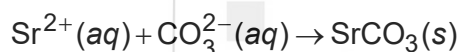
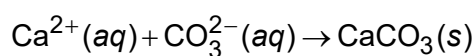
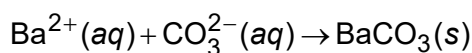
1.12.8 वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का विप्लेषण

समूह IV के धनायनों को पृथक् करने के बाद निस्पंद में NH₄⁺ लवणों की उच्च सान्द्रता के अलावा Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ और K⁺ विद्यमान रहते हैं। विलयन को HCl से अम्लीकृत करने के बाद उबाला जाता है ताकि H₂S निकल जाए। अमोनियम लवणों को

तेज गरम करके अथवा उन्नत ताप पर सान्द्र HNO_3 के साथ गरम करके अपघटित किया जाता है :

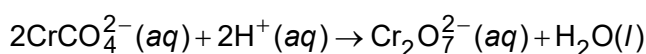
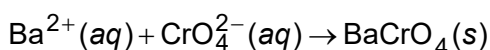
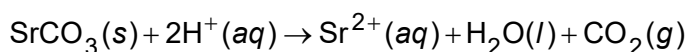
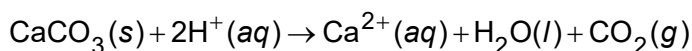
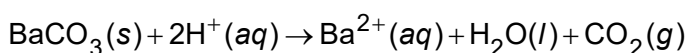


इस समूह के धनायनों को $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ से उभयप्रतिरोधित विलयन में $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ मिलाकर कार्बोनेटों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है :



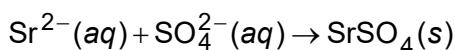
वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण

इस समूह के धनायनों को पृथक् करने के लिए क्रोमेटों की विलेयताओं में विश्लेषण की दृष्टि से उपयोगी अंतर का लाभ उठाया जाता है। कैल्सियम क्रोमेट विलेय होता है। बेरियम क्रोमेटे को अवक्षेपित किया जा सकता है किन्तु यदि CrO_4^{2-} आयनों की उच्च सान्द्रता हो, तो साथ में SrCrO_4 भी अवक्षेपित हो जाता है। ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति से CrO_4^{2-} आयनों की सान्द्रता कम हो जाती है जिससे केवल BaCrO_4 अवक्षेपित होता है तथा Sr(II) और Ca(II) विलयन में ही रहते हैं। गरम विलयन से अवक्षेपण करके SrCrO_4 के सह-अवक्षेपण की संभावना को भी रोका जाता है। इस समूह के कार्बोनेटों को ऐसीटिक अम्ल में घोला जाता है और K_2CrO_4 मिलाकर बेरियम क्रोमेट को अवक्षेपित किया जाता है :



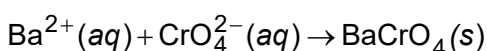
यद्यपि SrSO_4 और CaSO_4 के भी K_{sp} मान एक-दूसरे के निकट होते हैं, किन्तु विलयन में $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ मिलाने से केवल SrSO_4 अवक्षेपित होता है। संभवतः Ca(II) विलेय सल्फेटों संकुल $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ बना लेता है। इसलिए SO_4^{2-} आयनों की साधारण

सान्द्रता का उपयोग कर SrSO_4 को अवक्षेपित किया जा सकता है जबकि Ca^{2+} विलयन में ही रहता है :

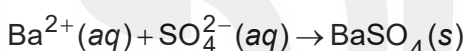
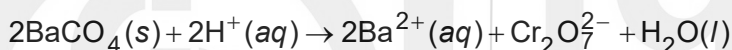


बेरियम(II) का अभिनिर्धारण

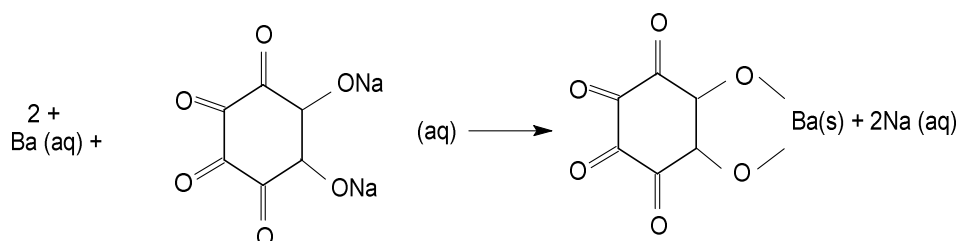
विलयन में बेरियम की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए उसमें पोटैशियम क्रोमेट मिलाया जाता है जिससे पीले रंग का BaCrO_4 अवक्षेपित होता है। यदि CrO_4^{2-} आयनों की सान्द्रता अधिक हो, तो स्ट्रॉन्शियम क्रोमेट भी अवक्षेपित हो सकता है। ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति से CrO_4^{2-} आयनों की सान्द्रता कम हो जाती है जिससे SrCrO_4 अवक्षेपित नहीं होता है। अमोनियम ऐसीटेट मिलाकर विलयन का pH मान 7.0 बनाए रखता है :



अतिरिक्त संपुष्टि के लिए बेरियम क्रोमेटे में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर बेरियम क्लोराइड प्राप्त किया जाता है। बेरियम क्लोराइड के साथ या तो (i) ज्वाला परीक्षण किया जाता है अथवा (ii) सफेद रंग का BaSO_4 अवक्षेपित किया जाता है :

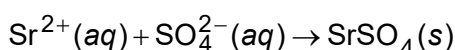


बेरियम ज्योतिहीन ज्वाला को घास के समान हरा रंग प्रदान करता है। बेरियम की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए Ba^{2+} आयन वाले विलयन की एक बूंद एक निस्पंदन पत्र पर डाली जाती है। उसमें सोडियम रोडिजोनेट विलयन की एक बूंद मिलाई जाती है। बूंद वाले स्थान का रंग लाल-भूरा हो जाता है। तनु HCl मिलाने पर भी रंग पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है :

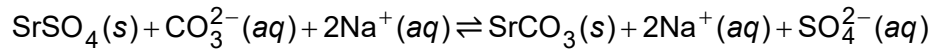


स्ट्रॉन्शियम(II) का अभिनिर्धारण

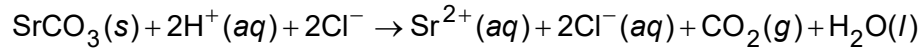
विलयन में स्ट्रॉन्शियम आयनों की उपस्थिति की संपुष्टि के लिए उसमें $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ का संतृप्त विलयन मिलाया जाता है जिससे सफेद रंग का SrSO_4 अवक्षेपित होता है। यद्यपि SrSO_4 और CaSO_4 के K_{sp} मान एक-दूसरे के निकट होते हैं, किन्तु संभवतः कैल्केट(II) आयन, $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, के बनने के कारण CaSO_4 अवक्षेपित नहीं होता है :



सोडियम कार्बोनेट विलयन के साथ अभिक्रिया से SrSO_4 अवक्षेप SrCO_3 में परिवर्तित हो जाता है:



अंत में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर SrCO_3 को SrCl_2 में परिवर्तित करने के बाद ज्वाला परीक्षण करें। :

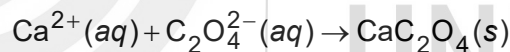


ज्वाला का रंग लाल अथवा सिंदूरी हो जाता है। यह रंग कोबाल्ट के अकेले नीले कांच से दिखाई देता है किन्तु कांच के बहुस्तरों से दिखाई नहीं देता है (K^+ से भिन्नतर)।

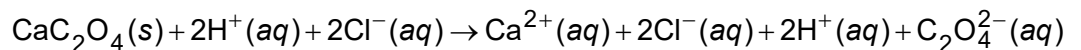
अतिरिक्त संपुष्टि के लिए उदासीन विलयन की एक बूंद निस्पंदन पत्र पर डाली जाती है। उसमें सोडियम रोडिजोनेट की एक बूंद मिलाई जाती है। इस स्थान पर रंग लाल-भूरा हो जाता है। स्ट्रॉनिशियम रोडिजोनेट तनु HCl में विलेय होता है (बेरियम से भिन्नता) और तनु अम्ल मिलाने पर रंग लुप्त हो जाता है।

कैल्सियम(II) का अभिनिर्धारण

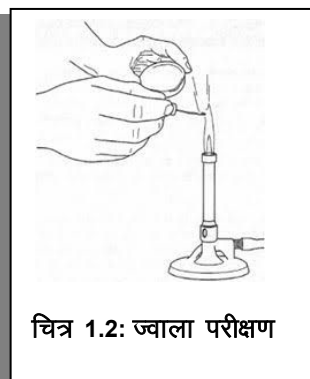
विलयन में कैल्सियम की पहचान करने के लिए उदासीन अथवा किंचित क्षारीय विलयन से कैल्सियम ऑक्सैलेट अवक्षेपित किया जाता है। यह अवक्षेप ऐसीटिक अम्ल माध्यम में अविलेय होता है। अपितु वह धीरे-धीरे अवक्षेपित होता है। अतः अवक्षेपण को तीव्र करने के लिए अमोनियम हाइड्रॉक्साइड मिलाकर विलयन में अम्ल की सान्द्रता को उपयुक्त मात्रा में समंजित कर लेना चाहिए :



हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घोलने के बाद ज्वाला परीक्षण करें। ज्वाला का रंग ईंट के समान लाल हो जाता है।



ज्वाला परीक्षणों द्वारा Ba^{2+} , Sr^{2+} और Ca^{2+} की संपुष्टि



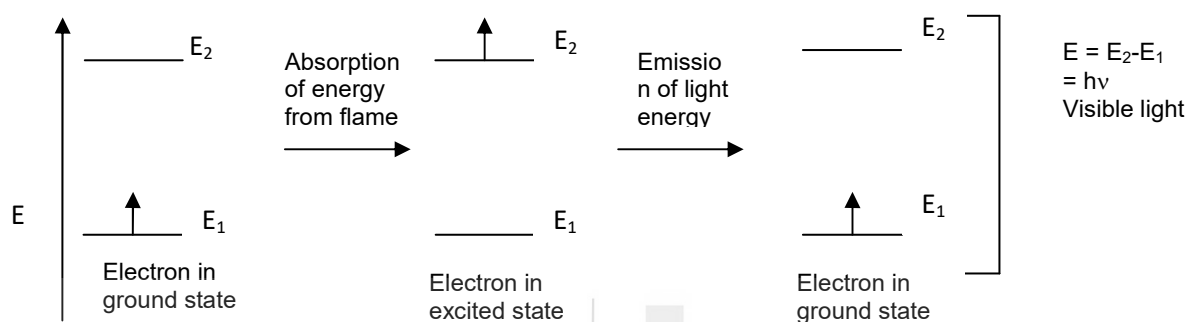
चित्र 1.2: ज्वाला परीक्षण

जब बेरियम, स्ट्रॉनिशियम, कैल्सियम, सोडियम, पोटैशियम और कुछ अन्य धातुओं के क्लोराइडों को बुन्सन बर्नर की दीप्तिहीन ज्वाला में निविष्ट किया जाता है तो वे ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इस प्रकार ज्वाला के रंगका उपयोग, ज्वाला में निविष्ट धातु क्लोराइड के अभिनिर्धारण के लिए किया जाता है। इस प्रकार के परीक्षण को ज्वाला-परीक्षण कहते हैं।

जब ऊपर बताए गए धातुओं के क्लोराइडों को ज्वाला में निविष्ट किया जाता है तो वाष्पित होकर धातु और क्लोरीन परमाणुओं में वियोजित हो जाते हैं। धातु परमाणु में विद्यमान इलेक्ट्रॉनों का उच्चतर ऊर्जा स्तरों में उन्नयन करने के लिए बर्नर की ज्वाला पर्याप्त गरम होती है। जब उत्तेजित धातु परमाणु ज्वाला के गरम क्षेत्र से बाहर निकलते

हैं, तो इलेक्ट्रॉन अपने मूल अवस्था ऊर्जा-स्तरों में वापिस चले जाते हैं और ऊर्जा मुक्त होती है। जब मुक्त ऊर्जा दृश्य प्रकाश के रूप में उत्सर्जित होती है तो धातु परमाणु ज्वाला को अभिलाक्षणिक रंग प्रदान करते हैं। इसका कारण यह है कि ऊर्जा स्तरों के बीच के अंतर अति विशिष्ट होते हैं और वे दृश्य क्षेत्र में विशिष्ट तरंग दैर्घ्यों वाले प्रकाश के तदनुरूप होते हैं।

ज्वाला परीक्षण के समय होने वाली इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को चित्र 1.1 में निरूपित किया गया है।



चित्र 1.1 : ज्वाला परीक्षण में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण

ज्वाला परीक्षण प्लैटिनम तार के टुकड़े की सहायता से किए जाते हैं। प्लैटिनम-तार या तो किसी नलिका के सिरे पर जुड़ा रहता है अथवा छोटे कॉर्क पर लगा रहता है।

ज्वाला-परीक्षण अत्यंत सुग्राही होते हैं इसलिए उन्हें करने से पहले तार को भलीभांति साफ कर लेना चाहिए। तार के सिरे को एक लूप के रूप में मोड़ लिया जाता है ताकि जब उसे विलयन में डुबाया जाए तो द्रव की एक फिल्म लूप को ढक लें।

बर्नर की ज्वाला को इस प्रकार समंजित किया जाता है कि वह अधिक से अधिक गरम हो और उसमें एक सुस्पष्ट नीला शंकु बना हो तथा ज्वाला का बाहरी भाग बहुत कम रंगीन हो। तार के लूप को तनु HCl में डुबोकर धीरे-धीरे नीले शंकु के बाहरी किनारे तक लाया जाता है और तब तक वहीं रखे रहते हैं जब तक लूप लाल गरम न हो जाए। गरम लूप को पुनः तनु HCl में डुबोकर इस प्रक्रिया को तब तक दोहराया जाता है, जब तक तार द्वारा ज्वाला को रंग प्रदान बंद न हो जाए (चित्र 1.2)।

उसके बाद स्वच्छ तार को उस विलयन में डुबोया जाता है जिसका ज्वाला-परीक्षण करना हो। विलयन में डुबोने के बाद उसे नीले शंकु के बाहरी किनारे तक लाया जाता है।

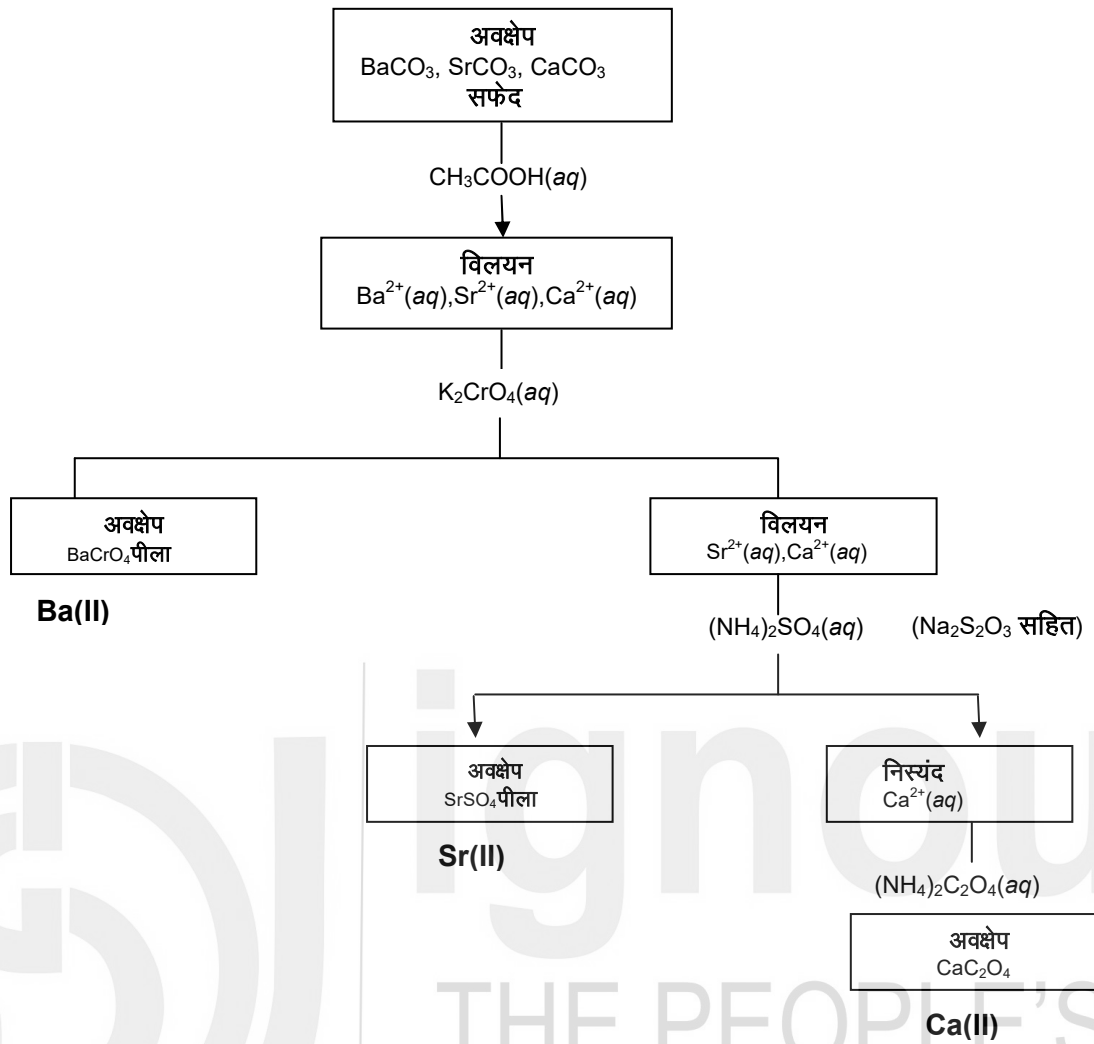
समूह V के धनायन और शून्य समूह के धनायन ज्वाला को निम्नलिखित रंग प्रदान करते हैं :

Ba^{2+} फीका हरा, Sr^{2+} किरमिजी लाल

Ca^{2+} ईंट क समान लाल, Na^{2+} गहरा पीला

K^+ बैंगनी

प्रवाह संचित्र 1.7 : वैश्लेषिक समूह V के धनायनों का पृथक्करण और अभिनिर्धारण



1.12.9 शून्य वैश्लेषिक समूह के धनायनों का विश्लेषण

इस समूह के सदस्य वे धनायन हैं, जो क्लोराइडों, हाइड्रॉक्साइडों, सल्फाइडों, कार्बोनेटों अथवा फॉस्फेटों के रूप में अवक्षेपित नहीं होते हैं। इस समूह को कभी-कभी विलेय समूह भी कहा जाता है। कभी-कभी इस समूह के धनायनों को शून्य समूह के धनायन भी कहा जाता है क्योंकि समूह I के धनायनों के विश्लेषण से पहले इन धनायनों का अभिनिर्धारण करना उपयुक्त होता है। सोडियम, पोटैशियम, रूबीडियम, सीजियम, अमोनियम आदि इस समूह के सदस्य हैं। यहाँ पर केवल NH_4^+ और K^+ आयनों के अभिनिर्धारण की चर्चा की जाएगी।

NH_4^+ और K^+ लवणों का विलेयता व्यवहार लगभग समान होता है क्योंकि उनकी आयनी त्रिज्याएं समान होती हैं ($\text{K}^+ = 133 \text{ pm}$, $\text{NH}_4^+ = 143 \text{ pm}$)। इसलिए किसी भी संभावित बाधा से बचने के लिए अवक्षेपण द्वारा K^+ आयन का अभिनिर्धारण करने से पहले NH_4^+ आयन का निराकरण आवश्यक है।

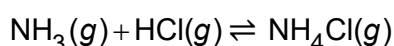
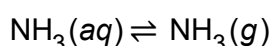
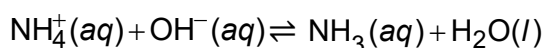
इन धनायनों का पृथक्करण आवश्यक नहीं है क्योंकि उनके अभिनिर्धारण के लिए स्वतंत्र परीक्षण उपलब्ध है। अतः यह उचित होगा कि समूह V के धनायन के विश्लेषण के बाद परीक्षण करने की अपेक्षा मूल मिश्रण अथवा जलीय निष्कर्ष से सीधे ही परीक्षण किए जाएं।

अमोनियम आयन (NH_4^+) का अभिनिर्धारण

अमोनियम लवणों को प्रबल कारक (OH^- आयन) के साथ गरम करने से अमोनिया मुक्त हो जाती है जिसकी निम्नलिखित परीक्षणों द्वारा पहचान की जा सकती है :

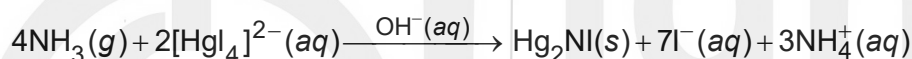
i) उसकी लाक्षणिक गंध होती है (वाष्प को नाक से सीधे न सूँघें)।

ii) HCl के साथ घने सफेद धूम देती है।

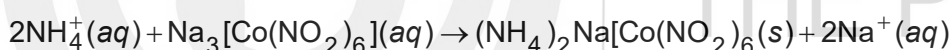


iii) आर्द लाल लिटमस को NH_3 वाष्प में उद्भासित करने से उसका रंग नीला हो जाता है।

iv) क्षारीय नेस्लर अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया से भूरा रंग उत्पन्न होता है।



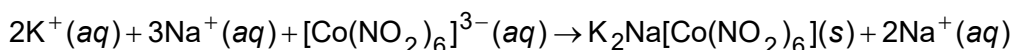
v) सोडियम हेक्सानाइट्राटोकोबाल्टेट(III), $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ के साथ पीला अवक्षेप प्राप्त होता है।



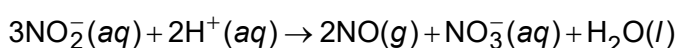
आगामी भाग में आप पढ़ेंगे कि $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ के साथ पोटैशियम लवण भी पीला अवक्षेप बनाते हैं।

पोटैशियम (K^+) का अभिनिर्धारण

पोटैशियम की पहचान करने के लिए लवण के जलीय विलयन में सोडियम हेक्सानाइट्राटोकोबाल्टेट(III), $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ मिलाया जाता है तो डाइपोटैशियम सोडियम हेक्सानाइट्राटोकोबाल्टेट(III), $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है:



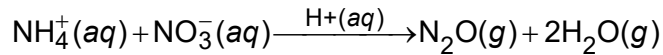
प्रबल अम्ल की उपस्थिति में नाइट्राइट आयन नष्ट हो जाते हैं, अतः इस परीक्षण को करने से पहले सदैव अभिकर्मक में सोडियम नाइट्राइट मिलाया चाहिए। अच्छा तो यह होगा कि अभिकर्मक के ताजे बने विलयन का उपयोग किया जाए। ऑक्सीकारकों और OH^- आयनों की उपस्थिति से अभिकर्मक का संघटन बदल जाता है जिससे वह प्रभावहीन हो जाता है :



ज्वाला-परीक्षण के लिए पीले अवक्षेप का उपयोग सुविधाजनक होता है क्योंकि अवक्षेप में K^+ आयनों की सांद्रता रहती है। नीले कोबाल्ट कांच के बहुस्तरों द्वारा देखने पर पोटैशियम आयन किरमिजी रंग उत्पन्न करते हैं। यदि परीक्षण लवणों के मिश्रण के साथ भी किया जाए तो इस परीक्षण में अन्य कोई आयन बाधा नहीं डालते हैं।

एक-दूसरे की उपस्थिति में पोटैशियम आयन और अमोनियम आयनों का परीक्षण

ये दोनों धनायन, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ के साथ पीला अवक्षेप बनाते हैं, अतः विलयन में K^+ आयन का परीक्षण करने से पहले अमोनियम लवणों को नष्ट कर देना चाहिए। इसकी आसान विधि यह है कि अमोनियम लवणों को सान्द्र नाइट्रिक अम्ल (5–10 बूंदें) के साथ गमर किया जाए ताकि वह सूख जाए। अवशिष्ट को पानी के साथ निष्कर्षित करने के बाद क्षारीय नेस्लर अभिकर्मक के साथ अमोनियम आयनों की अनुपस्थिति के लिए परीक्षण किया जाए:



विलयन में NH_4^+ आयनों की अनुपस्थिति की संपुष्टि हो जाने के बाद K^+ आयनों की $Na_3[Co(NO_2)_6]$ के साथ पहचान की जा सकती है। वैकल्पिक रूप से लवणों के मिश्रण का उपयोग कर ज्वाला-परीक्षण किया जाए।

पोटैशियम आयनों की अतिरिक्त संपुष्टि के लिए सोडियम टेट्रोफेनिलबोरॉन का सफेद प्राप्त होत है:



1.13 प्रयोग 1(क): ज्ञात नमूनों की गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण

6 ज्ञात प्रतिदर्श मिश्रणों का (H_2S का प्रयोग करके) अर्धसूक्ष्म गुणात्मक विश्लेषण, – चार आयनी स्पीशीज से अधिक नहीं, दो ऋणायनों और दो धनायनों वाला मिश्रण, अविलेय लवणों को छोड़कर)

[धनायन : NH_4^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+

ऋणायन: सल्फाइड, सल्फाइट, थायोसल्फेट, नाइट्राइट, ऐसीटेट, ऑक्सैलेट, क्लोराइड, ब्रोमाइड, आयोडाइड, फ्लोराइड, नाइट्रेट, सल्फेट, फॉस्फेट, बोरेट आयन।

ज्ञात प्रतिदर्श मिश्रणों (6) परामर्शदाता द्वारा प्रदान किए जाएंगे और पहले ऋणायनों के लिए परीक्षण (भाग 1.2 से 1.5 में चर्चा की गई विधियों का अनुसरण करते हुए, फिर धनायनों के लिए पुष्टिकरण परीक्षणों के साथ-साथ धनायनों के लिए व्यवस्थित विश्लेषण किया जाना चाहिए (1.6 से 1.12 भागों में चर्चा की गई विधियों का पालन करते हुए) आपको अपनी प्रयोगशाला नोटबुक में सभी प्रेक्षणों को नोट करना चाहिए और परिणाम अनुभाग में नमूने में मौजूद धनायनों और आयनों की रिपोर्ट करनी चाहिए।

उद्देश्य

दिए गए नमूने में दो ऋणायनों और दो धनायनों की पहचान के लिए नमूने का विश्लेषण करना।

आवश्यकताएँ:

यहां, आपको उन सभी उपकरणों, रासायनिक द्रव्यों और विलयनों का उल्लेख करना चाहिए जो परीक्षणों के आवश्यक है।

प्रेक्षण:

यहां सभी परीक्षणों को निम्नलिखित तरीक से आपको नोट करना होगा:

क्र.सं	प्रयोग	प्रेक्षण	निष्कर्ष

परिणाम: दिए गए लवणों में:

ऋणायन:

धनायन:

1.14 प्रयोग 1(ख): अज्ञात प्रतिदर्श मिश्रणों की गुणात्मक अकार्बनिक विश्लेषण

दो ऋणायनों और दो धनायनों वाला मिश्रण, अविलेय लवणों को छोड़कर (प्रयोग 1क) में की गई सूची में से कम से कम दो धनायन और दो ऋणायन करनी चाहिए।

अज्ञात प्रतिदर्श मिश्रणों (6) परामर्शदाता द्वारा प्रदान किए जाएंगे और पहले ऋणायनों के लिए परीक्षण प्रयोग 1क) के विधियों का अनुसरण करते हुए, फिर धनायनों के लिए पुष्टिकरण परीक्षणों के साथ-साथ धनायनों के लिए व्यवस्थित विश्लेषण किया जाना चाहिए। आपको अपनी प्रयोगशाला नोटबुक में सभी प्रेक्षणों को नोट करना चाहिए और परिणाम अनुभाग में नमूने में मौजूद धनायनों और आयनों की रिपोर्ट करनी चाहिए। ऊपर प्रयोग 1क) में दिए गए प्रेक्षण पुस्तिका के नमूने का अनुसरण करें।

1.15 सारांश

इस इकाई में आपने अकार्बनिक मिश्रण में उपस्थित धनायनों के गुणात्मक विश्लेषण की योजना का अध्ययन किया। आपने धनायनों के चयनात्मक अवक्षेपण द्वारा सात विश्लेषण समूहों में पृथक्करण का अध्ययन किया। क्रमिक तरीके से समूह अभिकर्मकों को जोड़कर चयनात्मक वर्षा की जाती है। आपने विभिन्न धनायनों की पहचान के लिए पुष्टिकरण परीक्षण भी सीखा। धनायनों के विश्लेषण की प्रक्रिया योजना 1.1 से 1.8 में परिशिष्ट में दी गई है।

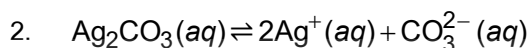
इस इकाई में आपने व्यक्तिगत आयनों की पहचान और पहचान के लिए परीक्षणों के बारे में सीखा, जो एक अकार्बनिक मिश्रण में मौजूद हो सकते हैं। आपने आयनों के मिश्रण के लिए विशेष परीक्षण भी सीखा। कुछ आयन, जैसे, ऑक्सालेट, फ्लोराइड, बोरेट और

फॉस्फेट, यदि मिश्रण में मौजूद हैं, तो मिश्रण में मौजूद धनायनों की पहचान की योजना में हस्तक्षेप करते हैं। इन आयनों को हस्तक्षेप करने वाले आयन कहा जाता है। इसलिए, हस्तक्षेप करने वाले आयनों की पहचान की जानी चाहिए और फिर मिश्रण में मौजूद धनायनों की पहचान करने का प्रयास करने से पहले उन्हें हटा देना चाहिए। आपने व्यतिकारी आयनों की पहचान के लिए परीक्षण और व्यतिकारी आयनों को हटाने के लिए मिश्रण को दिए जाने वाले उपचार के बारे में भी सीखा।

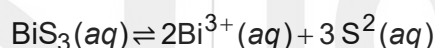
1.16 उत्तर

बोध प्रश्न

1. Cu^{2+} और Co^{2+} को क्रमशः अम्लीय और क्षारकीय माध्यम में H_2S के साथ अभिक्रिया द्वारा उनके सल्फाइडों के रूप में अवक्षेपित किया जाता है, इसलए उनका संबंध दो भिन्न वैश्लेषिक समूहों से है।



$$K_{\text{sp}}\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]$$



$$K_{\text{sp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) \rightleftharpoons [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$$

3. A_xB_y प्रकार के लवण के लिए विलेयता गुणनफल $K_{\text{sp}} = x^x \cdot y^y \cdot S^{x+y}$ जिसमें S लवण की विलेयता है। CaF_2 के लिए $x = 1$ और $y = 2$,



$$\text{इसलिए } K_{\text{sp}} = 1^1 \cdot 2^2 \cdot S^{1+2}$$

$$\text{अथवा } 4.0 \times 10^{-11} = 4S^3$$

$$\text{इसलिए, } S^3 = \frac{4.0 \times 10^{-11}}{4} = 1.0 \times 10^{-11}$$

$$\text{इसलिए } S = (1.0 \times 10^{-11})^{1/3} = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

इसलिए CaF_2 की विलेयता $2.15 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ है।

1.17 पाठन सामग्री

वोगल्स क्वालिटेटिव इनऑर्गेनिक एनालिसिस, जी. स्वेहलाए आरेएंट लॉन्गैन, छटा संस्करण, 1987।