प्रयोग 2

भारात्मक विश्लेषण

प्रयोग की रूपरेखा

2.1 प्रस्तावना

उद्देश्य

2.2 प्रयोग 2(क) : निकेल डाइमेथिलग्लाइऑक्सिमेट के रूप में निकेल स्टील में निकेल(II) के गुरूत्वमितीय आकलन

सिद्धांत

आवश्यकताएँ

कार्य–विधि

प्रेक्षण

परिकलन

परिणाम

2.3 प्रयोग 2(ख): ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलिनेट के रूप में ऐलुमिनियम का निर्धारण

सिद्धांत

आवश्यकताएँ

कार्य–विधि

प्रेक्षण

परिकलन

परिणाम

2.4 पाठन सामग्री

2.1 प्रस्तावना

आप जानते हैं कि रासायनिक विश्लेषण का उद्देश्य प्रकृति में पाए जाने वाले अथवा कृत्रिम रूप से निर्मित पदार्थों का संघटन (composition) निर्धारित करना है। यह कार्य प्रायः दो चरणों में किया जाता है। पहले चरण में पदार्थ के विभिन्न घटकों की पहचान करने के लिए गुणात्मक विश्लेषण (qualitative analysis) किया जाता है। दूसरे चरण में मात्रात्मक विश्लेषण (quantitative analysis) किया जाता है जिससे इन संघटकों की आपेक्षित मात्राएं निर्धारित की जाती हैं। इस प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में आपको केवल ज्ञात पदार्थों के घटकों का मात्रात्मक विश्लेषण करना है। इस इकाई में मात्रात्मक विश्लेषण को स्पष्ट करने के उद्देश्य से कुछ आयनों के भारात्मक निर्धारण (gravimetric determination) के लिए कुछ प्रयोगों की चर्चा की जाएगी। ये पाठ्यक्रम के इकाई 1 में अकार्बनिक लवणों के मिश्रणों के गुणात्मक विश्लेषण की योजना का विस्तार से व्याख्या किया था।

मात्रात्मक विश्लेषण की विधियों को मोटे तौर पर दो वर्गों में विभाजित किया जाता है:

i) उपयुक्त रासायनिक अभिक्रियाओं के मात्रात्मक निष्पादन पर आधारित रासायनिक विधियां। अनुमापनमिति (titrimetry) अथवा आयतनमिति (volumetry) और गुरूत्वमिति (gravimetry) मात्रात्मक विश्लेषण की रासायनिक विधियों के उदाहरण हैं।

ii) यंत्रीय विधियां (instrumental) जिनमें पदार्थों के संघटन को ज्ञात करने के लिए पदार्थो के वैद्युत अथवा प्रकाशिक गुणधर्मों के समान भौतिक गुणधर्मों को नापने के लिए यंत्रों का उपयोग किया जाता है। चालकतामिति (conductometry), विभवमिति (potentiometry) और वर्णमिति (colorimetry) इस वर्ग के कुछ उदाहरण हैं।

रसायन प्रयोगशाला (BCHCL 132) पाठ्यक्रम में आपने अनुमापनमिति, चालकतामिति, विभवमिति और वर्णमिति पर आधारित कुछ प्रयोग किए होंगे। इस पाठ्यक्रम में आप गुरूत्वमिति (gravimetry) पर आधारित कुछ प्रयोग करेंगे।

भारात्मक विश्लेषण में जिस घटक का निर्धारण करना होता है, उसे अविलेय अवक्षेप में परिवर्तित किया जाता है। अवक्षेप को पहले छान लिया जाता है और उसके बाद सुखाकर प्रज्वलित कर तोल लिया जाता है। अवक्षेपण में निहित रासायनिक अभिक्रिया की रससमीकरणमिति ज्ञात होने पर अवक्षेप के द्रव्यमान का उपयोग पदार्थ में घटक की मात्रा को निर्धारित करने के लिए किया जाता है।

उद्देश्य

दिए गए प्रयोग को करने के बाद, आप:

- निकेल और ऐलुमिनियम को उनके लवणों में निर्धारण कर सकेंगे;
- अवक्षेपण, निस्यंदन, धावन, शुष्कन, शीतलन और तोलन आदि भारात्मक निर्धारण में शामिल विभिन्न प्रचालनों को कर सकेंगे;
- भारात्मक निर्धारण से संबंधित परिकलन कर सकेंगे; और
- स्टील में निकेल और ऐलुमिनियम को ऐलुमिनियम 8–हाइड्रॉक्सीक्यूनोलेट रूप में निर्धारण का के गुरूत्वमितीय आकलन अंतर्निहित सिद्धांत व्याख्या करेंगे।

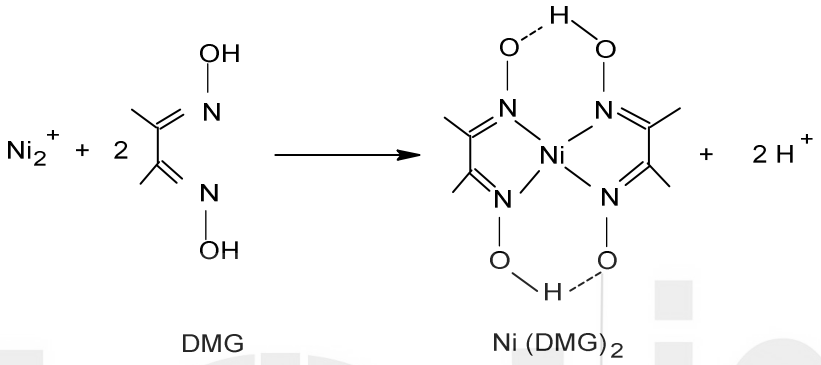
संकुल गठन में दो लिगंडों पर एक ऑक्सीम समूह का आयनीकरण और नाइट्रोजन परमाणुओं के साथ उपसहसंयोजक आबंधों का निर्माण शामिल है।

2.2 प्रयोग 2(क) : निकेल डाईमेथिलग्लाइऑक्सिमेट के रूप में निकेल स्टील में निकेल(II) के गुरूत्वमितीय आकलन

इस प्रयोग में आप दिए गए स्टील के नमूना में निकेल का आकलन करना सीखेंगे और करेंगे। स्टील लोह का एक मिश्रधातु है, लेकिन ये मिश्र धातुओं में तत्वों का एक विस्तृत परास प्रयोग हेाते हैं जिसमें मुख्यतः कार्बन है। स्टील का वांछित विशेषताओं और अनुप्रयोग दिए गए तत्वों का प्रकृति और परिमाण निर्धारण करते हैं। स्टील में परिमाण निकेल से तनन शक्ति बढ़ाते हैं और संक्षारण से प्रतिरोध दिखाते हैं।

2.2.1 सिद्धांत

स्टील में निकेल का भारात्मक निर्धारण में, स्टील का नमूना को सांद्र अम्ल में विलयन करके निकेल(II) आयनों को विलयन में लिया जाता है। डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम (H_2DMG) का (एल्कोहॉल में विलयन) के साथ एक थोड़े से क्षारीय माध्यम से ये अवक्षेपित होते हैं। जलीय अमोनिया विलयन को साथ ही साथ डालके माध्यम को क्षारीय बनाया जाता है। निकेल अभिकर्मक के साथ एक शुद्ध स्थायी यौगिक बनाते हैं जो आसानी से तोलन किया जा सकता है। निकेल का संकुल, बिस डाईमेथिलग्लाइऑक्सिमेट निकेल(II) संरचना नीचे दी गई है।



DMG Ni $(DMG)_2$

ये स्थायी संकुल ज्यादा से ज्यादा विलेय नहीं होते हैं और इसका संघटन की जानकारी है। अवक्षेप का ठंडा पानी में धोकर 110-120 °C में शुष्कित करते हैं ताकि कुछ अवक्षेपित अभिकर्मक वाष्पशीलित हो जाते हैं।

विलयन में लोहे की उपस्थिति निर्धारण में बाधा डालती है क्योंकि लोहे आयन भी डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम के साथ लाल रंग के संकुल बनाती हैं। इसलिए, निकेल आयनों को विलयन में लाते समय फेरस आयन नाइट्रिक अम्ल द्वारा फेरिक आयनों मे ऑक्सीकृत हो जाते हैं। फिर इन्हें टार्टारेट या साइट्रेट आयनों की मदद से प्रच्छादन किया जाता है जो Fe(II) आयनों को विलयन में रखते हैं और उन्हें DMG के साथ संकुल नहीं होने देते हैं।

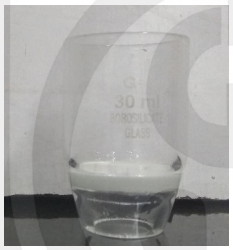
संकुल गठन की प्रक्रिया में हाइड्रोजन आयनों की उत्पादन ने सुझाव दिया कि अम्लीय माध्यम में विपरीत अभिक्रिया महत्वपूर्ण होगी। इसलिए संकुल गठल क्षारीय विलयन में किया जाता है।

2.2.2 आवश्यकताएँ

उपकरण	संख्या	रासायनिक द्रव्य
बीकर (400 cm^3)	1	निकेल स्टील (विश्लेषण के लिए नमूना)
बीकर (250 cm^3)	2	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल (AR: 6 *M*)
तोल बोतल	1	एथेनॉल में डाइमेथिलग्लाइऑक्सिम 1% (w/v)
वाच ग्लास	2	

काँच की छड़	1	तनु अमोनिया विलयन (6 *M*)	
रबर पुलिस मैन	1	ह्वॉटमन फिल्टर का कागज 41	
कीप	1	टार्टरिक अम्ल 15% (w/v)	
त्रिपाद स्टैंड	1	सान्द्र अमोनिया	
धावन बोतल	1		
Gooch सिन्टरित काँच क्रूसिबल	1		
जल–अवगाह	1		
वैश्लेषिक / इलेक्ट्रॉनिक तुला	1		
तार की जाली	1		

दिए गए विलयनः इन विलयनों को तैयार करने की प्रक्रिया जानकारी के लिए दी गई है। ये विलयन परामर्शदाता द्वारा आपके लिए तैयार किए जाते हैं।



गूच क्रूसिबल

डाइमेथिलग्लॉक्साइम विलयन (1%): यह 95% एथेनॉल के 100 cm^3 में 1 g डाइमेथिलग्लॉइक्साइम को घोलकर तैयार किया जाता है।

तनु अमोनिया विलयन (6*M*): यह 250 cm^3 बीकर में लिए गए जल के 100 cm^3 जल में सावधानी से 100 cm^3 . लिकर अमोनिया मिलाकर तैयार किया जाता है।

15% (w/v) टार्टरिक अम्लः यह 250 cm^3 बीकर में लिए गए लगभग 60 cm^3 जल में 15 g टार्टरिक अम्ल को घोलकर और आयतन को 100 cm^3 बनाकर तैयार किया जाता है।

2.2.3 कार्य–विधि (Procedure)

स्टील में निकेल के गुरूत्वमितीय निर्धारण की प्रक्रिया को निम्नलिखित चरणों में विभाजित किया जा सकता हैः

क) स्टील में मौजूद निकेल को Ni(II) आयनों के रूप में विलयन में लाना और लोहे को Fe(III) आयनों में ऑक्सीकृत करना

ख) क्षारीय माध्यम में DMG के साथ निकल आयनों का चयनात्मक अवक्षेपण

ग) अवक्षेप को छानना और धोना।

घ) अवक्षेप को ठंडा करना और तोलना

इन कार्यों को पूरा करने क लिए नीचे दिए गए निर्देशों को क्रमिक क्रम में पालन करें।

क) स्टील में मौजूद निकेल को Ni(II) आयनों के रूप में विलयन में लाना और Fe(II) को Fe(III) अवस्था में ऑक्सीकृत करना।

ख) क्षारीय माध्यम में DMG के साथ निकेल आयनों का चयनात्मक अवक्षेपण।

i) किसी 400 cm^3 बीकर में विलयन को लगभग 250 cm^3 तक तनु करें और टार्टरिक अम्ल के 5g (या टार्टरिक अम्ल के 15% (w/v)) घोल के 30 cm^3 को मिलाएं (यदि टार्टरिक अम्ल उपलब्ध नहीं है तो आप साइट्रिक अम्ल का उपयोग कर सकते हैं)।

तनु जलीय अमोनिया विलयन से विलयन को उदासीन कीजिए। आपके इस प्रक्रिया में एक पूरी तरह से स्वच्छ विलयन प्राप्त करना चाहिए (यदि एक अवक्षेप दिखाई देता है या यदि इसे अमोनियायुक्त बनाया जाता है तो विलयन स्वच्छ नहीं होता है, तो विलयन को वापस अम्लीकृत करें और अधिक टार्टरिक (या साइट्रिक अम्ल) जोड़ें।

iii) यदि कोई अविलेय पदार्थ अभी भी है तो इसे छाने लें और गर्म पानी से धो लें जिसमें थोड़ा अमोनिया/अमोनियम क्लोराइड विलयन हो।)

iv) विलयन अत्यधिक अमोनियायुक्त हो जाता है तो आपको तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मिलाकर अम्लीकरण करना चाहिए। प्रक्रिया की निगरानी के लिए आप pH कागज़ पर लिटमस कागज़ का उपयोग कर सकते हैं। NH_3 की गंध नहीं होना चाहिए।

v) विलयन को 60-80 °C तक गर्म करें और डाइमेथिइलगॉक्साइम के 1% एथेनॉलिक विलयन का 20-25 cm^3 डालें, तुरंत बाद तनु अमोनिया के विलयन की बूँद–बूँद डालें ताकि द्रव थोड़ा अमोनियायुक्त न हो जाए।

vi) अच्छी तरह से हिलाएँ और बीकर को 20-30 मिनट के लिए जल के स्थान पर रख दें और विलयन को लगभग एक घंटे तक रख दें: इस दौरान तापमान कमरे के तापमान के नीचे आना चाहिए।

क) अवक्षेप का निस्यंदन और धुलाई

i) एक स्थिर भार गूच क्रूसिबल लें और ऊपर प्राप्त अवक्षेप को छान लें।

ii) निस्यंद की कुछ बूंदों में थोड़ा DMG विलयन मिलाकर पूर्ण अवक्षेपन के लिए निस्यंद का परीक्षण करें।

iii) अवक्षेप को तब तक ठंडे जल से धोएं जब तक कि यह क्लोराइड आयन से मुक्त न हो जाएं, क्लोराइड आयनों की उपस्थिति का परीक्षण एक परखनली में निस्यंद की कुछ बूंदों को इकट्ठा करके, HNO_3 के साथ अम्लीकरण करके और 0.1 *M* $AgNO_3$ की कुछ बूंदों को जोड़कर किया जा सकता है। एक सफेद अवक्षेप या आविलता क्लोराइड आयनों की उपस्थिति को इंगित करता है। जब क्लोराइड आयन नहीं होते हैं तो धुलाई पूरी हो जाती है।

iv) क्रूसिबल को 100-120 ºC पर ओवन में 45-60 मिनट के लिए रख कर अवक्षेप को सुखा लें।

v) क्रूसिबल को संगलित कैल्शियम क्लोराइड युक्त जलशुष्कित्र में स्थानांतरित करें और ठंडा होने दें।

vi) क्रूसिबल को जलशुष्कित्र के बाहर निकालें और क्रूसिबल को अवक्षेप के साथ तोलें।

vii) क्रूसिबल को फिर से ओवन में लगभग 10 मिनट के लिए रख दें, जलशुष्कित्र में ठडा करें और फिर से तोलें।

viii) एक स्थिर द्रव्यमान प्राप्त होने तक गरम करना–शीतलन–तोलन चक्र को दोहराएं।

सावधानियाँ

- अगर टार्टरिक अम्ल का विलयन साफ नहीं है तो उसे साफ किया जाना चाहिए।
- जिस विलयन से अवक्षेपन की जानी है उसका pH सावधानीपूर्वक नियंत्रित किया जाना चाहिए।
- जोड़े गए अवक्षेपण एजेंट की मात्रा को नियंत्रित किया जाना चाहिए। यदि आप DMG का अधिक उपयोग करते हैं तो अवक्षेप का एक भाग विलेय हो सकता है क्योंकि विलयन में एल्कोहॉल की मात्रा काफी हद तक बढ़ जाती है।

2.2.4 प्रेक्षण

स्टील का द्रव्यमान

i) खाली क्रूसिबल का द्रव्यमान = g

ii) खाली क्रूसिबल + स्टील का द्रव्यमान = g

iii) बीकर में स्टील स्थानांतरित करने के बाद खाली तोल बोतल का द्रव्यमान = g

आपके एक से ज्यादा पाठ्यांक लेना पड़ेगा जब तक क्रूसिबल का द्रव्यमान स्थिर नहीं होता है।

खाली क्रूसिबल का द्रव्यमान

iv) खाली क्रूसिबल का पहला द्रव्यमान = ...g

v) खाली क्रूसिबल का दूसरा द्रव्यमान =.....g

क्रूसिबल का द्रव्यमान + $Ni(DMG)_2$ (अवक्षेप)

vi) क्रूसिबल + अवक्षेप का पहला द्रव्यमान =.....g

vii) क्रूसिबल + अवक्षेप का दूसरा द्रव्यमान =.....g

2.2.5 परिकलन

स्टील का द्रव्यमान = ii) – iii) = w g

$Ni(DMG)_2$ (अवक्षेप) का द्रव्यमान = vii) – v) = p g

$Ni(DMG)_2$ के द्रव्यमान में एक मोल Ni^{2+} आयनों है।

इसलिए, 288.7 g (1 मोल) $Ni(DMG)_2$ में p[58.7/288.7] g Ni^{2+} आयनों है।

इसलिए दिए गए स्टील के नमूने में Ni का द्रव्यमान = p[587.7/288.7] g = ……..g

दिए गए स्टील के नमूने में निकेल का % = 100 (निकेल के द्रव्यमान /स्टील के द्रव्यमान)%, इसलिए,

$$\%Ni^{2+} = \frac{p}{w} \times 100$$

दिए गए व्यंजक में ये मान प्रतिस्थापित करके हम दिए गए स्टील के नमूने में निकेल का प्रतिशत पाएंगे।

2.2.6 परिणाम

दिए गए निकेल स्टील के नमूने में निकेल का प्रतिशत = %

2.3 प्रयोग 2(ख) : ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलिनेट के रूप में ऐलुमिनियम का निर्धारण

प्रयोग 2(क) में बापने डाईमेथिलग्लाइऑक्सिमेट के रूप में निकेल स्टील में निकेल(II) आयनों का निर्धारण किया। इस प्रयोग में आप ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलिनेट के रूप में अर्थात् ऑक्सीनेट के रूप में ऐलुमिनियम आयनों का निर्धारण करेंगे।

2.3.1 सिद्धांत

pH 5.0 पर अमोनियम ऐसीटेट–ऐसीटिक अम्ल उभय–प्रतिरोधी (buffer) विलयन में ऐलुमिनियम आयनों को ऐलुमिनियम(III) ऑक्सीनेट के रूप में अवक्षेपित किया जाता है। इसके लिए 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन (ऑक्सीन) का ऐसीटिक अम्ल में बना विलयन मिलाया जाता है। अवक्षेप को सिन्टरित काँच क्रुसिबल में छान लिया जाता है। उसके बाद पानी से धोकर 130-140° C पर विद्युत् ओवन में सुखा लिया जाता है और ऐलुमिनियम(III) ऑक्सीनेट के रूप में तोल लिया जाता है।

$$Al^{3+}(aq) + 3C_9H_7ON(aq) \rightarrow Al(C_9H_6ON)_3(s) + 3H^+(aq)$$

2.3.2 आवश्यकताएं

उपकरण	संख्या	रासायनिक द्रव्य
बीकर (400 cm^3)	1	पोटैश फिटकरी

बीकर (250 cm^3)	2	सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
तोल बोतल	1	ऐसीटिक अम्ल
वाच ग्लास	1	अमोनियम ऐसीटेट
काँच की छड़	1	8–हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन
रबर पुलिस मैन	1	ह्वॉटमन फिल्टर का कागज 41
कीप	1	
त्रिपाद स्टैंड	1	
संदंशिका	1	
धावन बोतल	1	
सिन्टरित काँच क्रूसिबल (G4)	1	
जलशुष्कृत	1	
जल–अवगाह	1	
वैश्लेषिक / इलेक्ट्रॉनिक तुला	1	
तार की जाली	1	

2.3.3 कार्य–विधि

एक तोल बोतल में लगभग 0.5 g पोटैश फिटकरी ठीक–ठीक तोलकर 400 cm^3 बीकर में डालें और 20–25 cm^3 आसुत में घोल लें। वैकल्पिक रूप से अपने परामर्शदाता द्वारा बनाए गए विलयन के 25 cm^3 लें। 1 cm^3 सान्द्र HCl मिलाएं और जल मिलाकर 150 cm^3 बना लें। इसके बाद 8–हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन (ऑक्सीन) अभिकर्मक (20% ऐसीटिक अम्ल में 10% विलयन) के 5–6 cm^3 मिलाएं और 70-80° C तक गरम करें। धीरे–धीरे 2 *M* अमोनियम ऐसीटेट विलयन के बूंद–बूंद करके मिलाएं। लगातार विलोडित करते रहें ताकि पूर्ण अवक्षेपण सुनिश्चित हो जाए। यदि अधिप्लवी (supernatant) द्रव का पीले से नारंगी रंग हो, तो इसका अर्थ हुआ कि 8-हाइड्रॉक्सीक्विनोलीन की पर्याप्त मात्रा मिलाई गई है। अवक्षेप को उबालते जल–अवगाह में आधे घंटे तक गरम करें ताकि अवक्षेप दानेदार हो जाए तथा आसानी से छाना जा सके। ठंडा होने दें।

सरंध्रता G4 के स्थिर द्रव्यमान वाले सिंतरित क्रूसिबल के माध्य में अवक्षेप को छान लें। अवक्षेप को पहले गर्म जल से और फिर ठंडे जल से धो लें। तब तक धोते रहें जब तक कि निस्यंद लगभग रंगहीन न हो जाए। अवक्षेप को इलेक्ट्रिक सुखाने वाले ओवन में सुखाएं। एक जलशुष्कृत में ठंडा करें और द्रव्यमान के स्थिर होने तक गर्म करने, ठंडा करने और तोलने की प्रक्रिया को दोहराएं।

2.3.4 प्रेक्षण

पोटैश फिटकरी का द्रव्यमान

i) खाली तोल बोतल का द्रव्यमान = g

ii) खाली तोल बोतल का द्रव्यमान + पोटैश फिटकरी = g

iii) स्थानांतरित करने के बाद खाली तोल बोतल का द्रव्यमान = g

सिंटरित क्रूसिबल का द्रव्यमान

(iv) सिंटरित क्रूसिबल का पहला द्रव्यमान = g

(v) सिंटरित क्रूसिबल का दूसरा द्रव्यमान = g

सिंटरित क्रूसिबल + अवक्षेप का द्रव्यमान

(vi) सिंटरित क्रूसिबल + अवक्षेप का पहला द्रव्यमान = g

(vii) सिंटरित क्रूसिबल + अवक्षेप का दूसरा द्रव्यमान = g

2.3.5 परिकलन

पोटैश फिटकरी में ऐलुमिनियम आयन का प्रतिशत नीचे दिए गए जैसे आंकलन करें:

प्रयोग के लिए गए पोटैश फिटकरी का द्रव्यमान = ii) – iii) g

= w g

$Al(C_9H_6NO)_3$ का द्रव्यमान = vii) – v) g = x g

आप जानते हैं कि पोटैश फिटकरी ($K_2SO_4.Al_2(SO_4)_3.24H_2O$) के एक मोल में दो मोल ऐलुमिनियम आयन है जो दो मोल ऐलुमिनियम(III) 8-हाइड्रॉक्सीक्यूनोलेट देते हैं। तब,

$K_2SO_4Al_2(SO_4)_3.24H_2O = 2Al^{3+} = 2Al(C_6H_6NO)_3$

948.76 g = 2 × 26.98 g = 2 × 459.43 g

w g = y g ? = x g

इसलिए $Al(C_9H_6NO)_3$ के x g में Al^{3+} आयन का द्रव्यमान है

$$y = \frac{26.98}{459.43} \times x\,g$$

विश्लेषण करने के लिए जो पोटैश फिटकरी लिया उस का w g में ये y g Al^{3+} आयनों है। इसलिए पोटैश फिटकरी में Al^{3+} आयनों का प्रतिशत

$$\%\,Al^{3+} = \frac{y}{w} \times 100$$

$$= \frac{26.98\,x}{459.43 \times w} \times 100\%$$

$$\%\,Al = \frac{26.98 \times Al(C_9H_6NO)_3 \text{ का द्रव्यमान}}{459.43 \times \text{लिए हुए पोटैश फिटकरी का द्रव्यमान}} \times 100\%$$

2.3.6 परिणाम

आप परिणाम को परामर्शदाता के निर्देशानुसार नीचे दिए गए किसी भी रूप में लिख सकते हैं।

निर्मित $Al(C_9H_6NO)_3$ का भार = ... g

अथवा

पोटेश फिटकरी में ऐलुमिनियम आयनों की प्रतिशत मात्रा = ... %

2.4 पाठन सामग्री

1. Vogel's Qualitative Inorganic Analysis, G. Svehla, Orient Longman, Sixth edition, 1987.

2. A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, A.I. Vogel, J. Bassett, R.C. Denney, G.H. Jeffery, J. Mendham, Longman, Fourth edition, 1978.