अध्याय – 9

गुणात्मक विश्लेषण

(QUALITATIVE ANALYSIS)

प्रायोगिक रसायन को अध्ययन की सुविधा हेतु दो शाखाओं में विभाजित किया गया है –

(i) विश्लेषिक रसायन (Analytical Chemistry) और

(ii) सांश्लेषिक रसायन (Synthetic Chemistry)

(i) विश्लेषिक रसायन : प्रायोगिक रसायन की इस शाखा के अन्तर्गत पदार्थों के गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषण की विधियों का अध्ययन किया जाता है।

गुणात्मक विश्लेषण के अन्तर्गत अज्ञात पदार्थ, मिश्रण या यौगिक में उपस्थित तत्वों तथा मूलकों की पहचान की जाती है, जबकि मात्रात्मक विश्लेषणों में ज्ञात पदार्थ, मिश्रण या यौगिक में उपस्थित तत्वों तथा अवयवों की मात्रा का निर्धारण करते हैं।

अकार्बनिक गुणात्मक विश्लेषण में अज्ञात लवण या लवणों के मिश्रण में उपस्थित धनायनों (क्षारीय मूलकों) तथा ऋणायनों (अम्लीय मूलकों) की पहचान रासायनिक क्रियाओं द्वारा की जाती है। इस प्रकार का परीक्षण दो प्रमुख विधियों द्वारा किया जाता है –

(i) शुष्क परीक्षण (Dry Test) और

(ii) आर्द्र परीक्षण (Wet Test)

अकार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण में ज्ञात लवण या लवणों के मिश्रण में उपस्थित अवयवों की मात्रा का निर्धारण करते हैं। इसकी दो प्रमुख विधियां हैं –

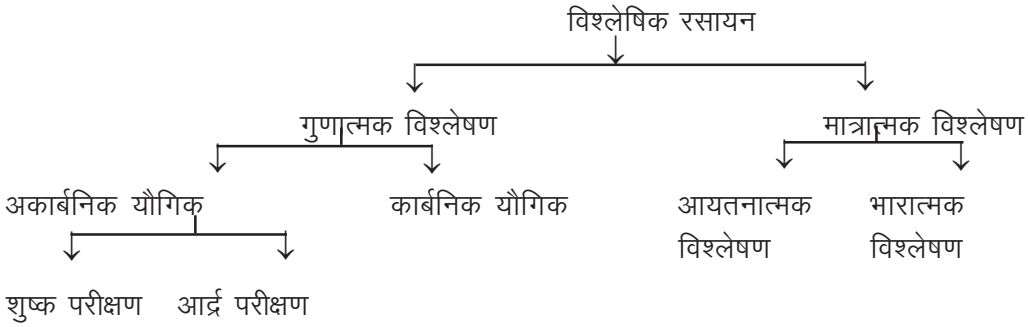
(i) आयतनी विश्लेषण (Volumetric analysis) और

(ii) भारात्मक विश्लेषण (Gravimetric analysis)

आयतनी विश्लेषण का अध्ययन पिछले अध्याय में किया जा चुका है।

कार्बनिक गुणात्मक विश्लेषण में अज्ञात कार्बनिक यौगिक की पहचान यौगिक में उपस्थित तत्वों और क्रियात्मक समूहों के परीक्षण द्वारा की जाती है।

स्पष्ट है कि विश्लेषण के वर्गीकरण को संक्षेप में निम्नानुसार प्रदर्शित किया जा सकता है –



(ii) साश्लेषिक रसायन :

प्रायोगिक रसायन की इस शाखा के अन्तर्गत विभिन्न अकार्बनिक और कार्बनिक पदार्थों का रासायनिक क्रियाओं द्वारा नये पदार्थों के रूप में संश्लेषण किया जाता है।

1.0 गुणात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त सिद्धान्त एवं तकनीक :

गुणात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त होने वाले मूल सिद्धांत और उनकी व्याख्या निम्नलिखित है–

(i) आयनिक सिद्धांत (Ionic Theory) :

कुछ पदार्थ जैसे ग्लूकोस, फ्रॅक्टोस आदि के जलीय विलयन विद्युत धारा का चालन नहीं करते हैं, ऐसे पदार्थ विद्युत अन–अपघट्य कहलाते हैं। इसके विपरीत वे पदार्थ जिनके जलीय विलयन विद्युत धारा का चालन करते हैं, विद्युत अपघट्य कहलाते है, जैसे नमक का जलीय विलयन।

आरेनिअस के अनुसार जब किसी विद्युत अपघट्य को जल में विलेय करते हैं तो वह दो प्रकार के आवेशित कणों में विभक्त हो जाता है। धनावेशित कणों को धनायन (क्षारीय मूलक) तथा ऋणात्मक कणों को ऋणायन (अम्लीय मूलक) कहते हैं। विलयन में उपस्थित इन मूलकों को उनके विशिष्ट गुणों तथा विशिष्ट अभिकर्मकों की सहायता से पहचाना जाता है।

उदाहरण के लिए अमोनियम क्लोराइड (NH_4Cl) के विलयन में NH^+_4 तथा Cl^- आयन होते है। जब इसमें सिल्वर नाइट्रेट ($AgNO_3$) विलयन मिलाया जाता है, जिसमें Ag^+ तथा NO_3^- आयन उपस्थित होते हैं तो Ag^+ और Cl^- आयन संयोग कर AgCl का श्वेत अवक्षेप बनाते हैं।

यदि शुद्ध क्लोरोफॉर्म ($CHCl_3$) में सिल्वर नाइट्रेट विलयन मिलाया जाये तो सिल्वर क्लोराइड (AgCl) का श्वेत अवक्षेप प्राप्त नहीं होता है, क्योंकि क्लोरोफॉर्म सहसंयोजक यौगिक है, जो क्लोराइड आयनों (Cl^-) में आयनित नहीं होता।

(ii) समआयन प्रभाव (Common ion effect) :

किसी दुर्बल विद्युत अपघट्य के विलयन में उसके आयनों में से किसी एक आयन युक्त प्रबल विद्युत अपघट्य का विलयन मिलाया जाए तो दुर्बल विद्युत अपघट्य के आयनन की मात्रा कम हो जाती है। इस प्रभाव को समआयन प्रभाव कहते है।

सम आयन प्रभाव का मूल कारण ली–शैटेलिए का नियम है, जिसके अनुसार "साम्यावस्था में किसी आयन की सान्द्रता बढ़ा दी जाए तो साम्य विपरीत दिशा में विस्थापित होने लगता है।"

उदाहरण के लिए द्वितीय समूह के परीक्षण के लिए लवण के मूल विलयन में H_2S गैस प्रवाहित करने से पूर्व विलयन में तनु HCl मिलाकर इस अम्लीकृत करते हैं। तनु HCl जो प्रबल विद्युत अपघट्य है, विलयन को H^+ आयन प्रदान करता है एवं H_2S गैस (दुर्बल विद्युत अपघट्य) का आयनन समआयन प्रभाव द्वारा कम हो जाता है। H_2S तथा HCl का आयनन निम्नानुसार होता है –

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$K = \frac{[S^{2-}]\,[H^+]^2}{[H_2S]}$$

H_2S का वियोजन समआयन प्रभाव के कारण कम होता है, जिससे विलयन में सल्फाइड आयनों (S^{2-}) की सान्द्रता बहुत कम हो जाती है और यह केवल दूसरे समूह के धातुओं के सल्फाइडों का अवक्षेपण करती है, क्योंकि इन धातुओं के सल्फाइड़ों के विलयेता गुणनफल के मान अपेक्षाकृत कम होते है। चतुर्थ समूह के धातुओं के सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल के मान उच्च होने के कारण विलयन में ही रह जाते हैं और अवक्षेपित नहीं होते हैं।

इसी प्रकार तृतीय समूह के मूलकों $Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ को इनके हाइड्रॉक्साइडों के रूप में अवक्षेपित करने के लिए द्वितीय समूह के छनित में ठोस NH_4Cl मिलाकर NH_4OH का विलयन मिलाया जाता है। NH_4Cl प्रबल विद्युत अपघट्य है। जो विलयन में NH_4^+ आयन देता है। इसकी उपस्थिति में विलयन में NH_4OH (दुर्बल विद्युत अपघट्य) का आयनन समआयन प्रभाव के कारण कम हो जाता है और विलयन में OH^- आयनों की उतनी ही सान्द्रता प्राप्त होती है, जो तृतीय समूह के मूलकों $Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ को हाइड्रॉक्साइडों के रूप में अवक्षेपित कर सके। क्योंकि इनके हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल कम होते हैं। यहां उच्च वर्ग के मूलकों के हाइड्रॉक्साइड अवक्षेपित नहीं हो पाते।

$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ (प्रबल विद्युत अपघट्य)

$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (दुर्बल विद्युत अपघट्य)

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

(iii) विलेयता और विलेयता गुणनफल (Solubility Product) :

विलेयता (Solubility) : निश्चित ताप पर एक लीटर संतृप्त विलयन में घुली हुई विलेय (Solute) की अधिकतम ग्राम मोल मात्रा को पदार्थ की विलेयता कहते है।

संतृप्त विलयन में अविलेय ठोस प्रदार्थ, विलेय हुए पदार्थ के साथ साम्यावस्था में रहते हैं। इस ताप पर विलयन में और अधिक विद्युत अपघट्य मिलाने पर यह अविलेय रहता है। इस अवस्था में अविलेय ठोस के अनआयनित और आयनित विद्युत अपघट्य के आयनों के मध्य निम्नानुसार साम्यावस्था स्थापित होती है –

$$\underset{\text{अविलेय (ठोस)}}{AB} \rightleftharpoons \underset{\text{विलेय (विलयन)}}{AB} \rightleftharpoons \underset{\text{आयनित}}{A^+ + B^-}$$

विलेयता गुणनफल :

निश्चित ताप पर किसी पदार्थ के संतृप्त विलयन में उपस्थित आयनों की सान्द्रता के गुणनफल को पदार्थ का विलेयता गुणनफल कहते है। इसे K_{SP} से प्रदर्शित करते हैं –

$$AB_{(ठोस)} \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$K = \frac{[A^+]\,[B^-]}{[AB_{(ठोस)}]}$$

चूंकि निश्चित ताप पर संतृप्त विलयन की सान्द्रता $AB_{(ठोस)}$ स्थिर रहती है अतः K और $[AB_{(ठोस)}]$ का गुणनफल स्थिरांक हो जाता है इसे विलेयता गुणनफल कहते हैं।

$$K\,[AB_{(ठोस)}] = [A^+]\,[B^-] = K_{SP}$$

K_{SP} का मान निश्चित ताप पर स्थिर होता है। ताप परिवर्तन होने पर इसका मान परिवर्तित हो जाता है।

अवक्षेपण के लिए आवश्यक शर्त :

यदि किसी विद्युत अपघटय के आयनों की सान्द्रताओं का गुणनफल (आयनिक गुणनफल) उसके विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है तो साम्यावस्था बायीं ओर विस्थापित हो जाती है तथा विद्युत अपघट्य का अवक्षेपण हो जाता है। यह विलयन अति संतृप्त विलयन कहलाता है। अतः यदि –

आयनिक गुणनफल > विलेयता गुणनफल, तो अवक्षेपण हो जाता है।

(अति संतृप्त विलयन)

आयनिक गुणनफल < विलेयता गुणनफल, तो अवक्षेपण नहीं होता है।

(असंतृप्त विलयन)

आयनिक गुणनफल = विलेयता गुणनफल, तो यह संतृप्त विलयन होता है।

गुणात्मक विश्लेषण में विलेयता गुणनफल के उपयोग :

प्रथम समूह के मूलकों [$Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}$] के विलयन के समूह अभिकर्मक तनु HCl मिलाने पर ये अपने क्लोराइडों के रूप में अवक्षेपित होते हैं। क्योंकि तनु HCl के आयनन से प्राप्त Cl^- आयनों व विलयन में उपस्थित धातु आयनों की सान्द्रताओं का गुणनफल इनके विलेयता गुणनफल से अधिक हो जाता है। इसका कारण प्रथम समूह के धातु क्लोराइडों के विलेयता गुणनफल का मान कम होना है। जैसा कि सारणी 2.1 से स्पष्ट है। अन्य समूहों के धातु क्लोराइड़ों के विलेयता गुणनफल के मान उच्च होने के कारण के अवक्षेपित नहीं हो पाते।

सारणी 9.1

प्रथम समूह के धातु क्लोराइड और उनके गुणनफल

यौगिक	विलेयता गुणनफल
$PbCl_2$	1.6×10^{-18}
AgCl	1.5×10^{-18}
Hg_2Cl_2	3.5×10^{-18}

$PbCl_2$ के विलेयता गुणनफल का मान उच्च होने के कारण यह प्रथम समूह में पूर्ण अवक्षेपित नहीं हो पाता है अतः Pb^{2+} को द्वितीय समूह में भी रखा गया है।

(ii) द्वितीय समूह के सल्फाइडों का अवक्षेपण :–

द्वितीय समूह के धनायनों का अवक्षेपण सल्फाइड़ों के रूप में करते है। इन सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल बाद में आने वाले समूहों के सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल से कम होते हैं। अतः द्वितीय समूह के सल्फाइडों का अवक्षेपण सल्फाइड आयनों की सान्द्रता पर निर्भर करता है। इसके लिए लवण के विलयन में HCl की उपस्थिति में गैस प्रवाहित की जाती है, जो दुर्बल विद्युत अपघट्य होने के कारण की उपस्थिति में कम आयनित हो पाती है। इस कारण विलयन में आयनों की सान्द्रता कम हो जाती है। इस सान्द्रता पर द्वितीय समूह के धनायनों के सल्फाइड ही अवक्षेपित हो पाते हैं, अन्य समूहों के नहीं। सारणी 9. 2 से यह बात स्पष्ट हो जाती है।

सारणी 9.2

द्वितीय एवं चतुर्थ समूह के सल्फाइडों का विलेयता गुणनफल

द्वितीय समूह के सल्फाइड	विलयता गुणनफल	चतुर्थ समूह के सल्फाइड	विलेयता गुणनफल
HgS	4.0×10^{-54}	ZnS	1.2×10^{-23}
CuS	1.0×10^{-44}	MnS	1.4×10^{-15}
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}	NiS	1.4×10^{-24}
PbS	5.0×10^{-29}	CoS	3.0×10^{-26}
CdS	1.4×10^{-28}		
As_2S_3	1.0×10^{-40}		
Sb_2S_3	1.0×10^{-80}		
Sns	8.0×10^{-29}		

(ii) चतुर्थ समूह के सल्फाइडों का अवक्षेपण :–

चतुर्थ समूह के धातु आयनों के सल्फाइडों के विलेयता गुणनफल अधिक होने के कारण अम्लीय माध्यम में H_2S प्रवाहित करने पर ये अवक्षेपित नहीं हो पाते हैं। इसके लिए विलयन में NH_4OH मिलाकर माध्यम क्षारीय बनाया जाता है। इससे H_2S का आयनन बढ़ जाता है।

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4 + OH^-$$

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \text{ (अल्प आयनित)}$$

क्षारीय माध्यम में H_2S के वियोजन से प्राप्त H^+ आयन, NH_4OH के वियोजन से प्राप्त OH^- आयनों से संयोग कर अल्प आयनित H_2O बनाते है। इससे विलयन में H^+ आयनों की सान्द्रता में कमी आती है जिसे पूरा करने के लिए H_2S का आयनन अधिक होता है। फलस्वरूप सल्फाइड (S^{2-}) आयनों की सान्द्रता इतनी बढ़ जाती है कि चतुर्थ समूह के धनायनों के सल्फाइडों का आयनिक गुणनफल इनके विलयेता गुणनफल से अधिक हो जाता है और ये अवक्षेपित हो जाते है।

(iv) तृतीय समूह के हाइड्रॉक्साइडों का अवक्षेपण :–

द्वितीय समूह के छनित से H_2S दूर करने के लिए इसे उबालकर इसमें सान्द्र HNO_3 मिलाते है। इस समूह के ध नायनों का अवक्षेपण इनके हाइड्रॉक्साइडों के रूप में करते है। इसके लिए विलयन में ठोस NH_4Cl मिलाकर NH_4OH विलयन मिलाते है। NH_4Cl की उपस्थिति में NH_4OH का आयनन कम हो जाता है।

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4 + Cl^- \qquad \text{(प्रबल विद्युत अपघट्य)}$$

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{(दुर्बल विद्युत अपघट्य)}$$

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

NH_4Cl के NH_4^+ आयनों की उपस्थिति में सम आयन प्रभाव के कारण NH_4OH का आयनन कम हो जाता है। विलयन में OH^- आयनों की सान्द्रता कम हो जाती है। इस सान्द्रता पर तृतीय समूह के धनायनों के हाइड्रॉक्साइडों के आयनिक गुणनफल इसके विलेयता गुणनफलों से उच्च हो जाते हैं और ये अवक्षेपित हो जाते हैं। आगे के समूहों के धनायनों के हाइड्रॉक्साइडों के विलेयता गुणनफल उच्च होने के कारण वे अवक्षेपित नहीं होते और विलयन में ही रह जाते हैं।

(iv) संकुल आयन (Complex Ion) :

साधारण आयन के साथ उदासीन अणुओं अथवा विपरीत आवेश वाले आयनों की क्रिया से बनने वाले जटिल आयनों को संकुल आयन कहते हैं। उदारणार्थ –

$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightarrow [Ag\ (NH_3)_2]^+$	डाइएमीन सिल्वर (I) आयन
$Cu^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-}$	टेट्रासायनो क्यूप्रेट (II) आयन
$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_3]^{2+}$	ट्राईएमीन कॉपर (II) आयन
$Cd^{2+} + 4\ CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$	टेट्रासायनोकेडमेट (II) आयन

संकुल आयनों की गुणात्मक विश्लेषण में उपयोगिता :–

संकुल आयनों की गुणात्मक विश्लेषण में उपयोगिता निम्नलिखित उदाहरणों से स्पष्ट है –

(i) अमोनिया संकुल (Ammonia Complex) क्लोराइड Cl के निश्चयात्मक परीक्षण हेतु मिश्रण के जलीय विलयन या सोडियम कोर्बोनेट निष्कर्ष में तनु HNO_3 और $AgNO_3$ मिलाने पर AgCl का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है, जो NH_4OH के आधिक्य में विलेय होकर संकुल डाइएमीन सिल्वर (I) क्लोराइड बनाता है।

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

इसी प्रकार Cu^{2+} आयन के विलयन में NH_4OH मिलाने पर पहले क्यूप्रिक हाइड्रॉक्साइड का हल्का नीला अवक्षेप आता है जो NH_4OH को आधिक्य में मिलाने पर विलेयशील संकुल टेट्राएमीन कॉपर (II) आयन बनाता है और विलयन नीले रंग का हो जाता है।

$$Cu^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Cu(OH)_2 + 2NH_4^+$$
$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + 2OH^-$$

(ii) सायनाइड संकुल (Cyanide Complex)

द्वितीय समूह में Cu^{2+} तथा Cd^{2+} दोनों की एक साथ मिश्रण में उपस्थिति की अवस्था में इनके पृथक्करण में सायनाइड संकुल की उपस्थिति की महत्वपूर्ण भूमिका है। इनके विलयन आधिक्य में मिलाने पर निम्नलिखित संकुल बनते हैं –

$$Cu^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-}$$
$$Cd^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$$

केडमियम संकुल आयन कम स्थायी है। अतः विलयन में H_2S गैस प्रवाहित करने पर यह विघटित होकर CdS का पीला अवक्षेप बनाता है। जबकि कॉपर संकुल स्थायी होने के कारण विघटित नहीं होता।

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightleftharpoons CdS + 4CN^- + 2H^+$$

(iii) हाइड्रॉक्साइड संकुल (Hydroxide Complex)

Zn^{2+} तथा Al^{2+} के हाइड्रॉक्साइड NaOH के आधिक्य में संकुल बनने के कारण विलेय होता है।

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [Zn(OH_4)]^{2-}$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH_4)]^-$$

(iv) सल्फाइड संकुल (Sulphide Complex) :

As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} के सल्फाइडों का पीले अमोनियम सल्फाइड में विलेय होना, संकुल आयन बनने के कारण होता है। द्वितीय समूह में IIA और IIB के मूलकों का पृथक्करण इसी गुण पर आधारित है।

$$As_2S_3 + 3S_2^{2-} \rightarrow 2AsS_4^{3-} + S$$
$$Sb_2S_3 + 3S_2^{2-} \rightarrow 2SbS_4^{3-} + S$$
$$SnS + S_2^{2-} \rightarrow SnS_3^{2-}$$

महत्वपूर्ण बिन्दु

विज्ञान के छात्रों के लिए यह आवश्यक है कि वे प्रत्येक कार्य को वैज्ञानिक ढ़ग से करें। प्रत्येक परीक्षण को करने से पहले यह विचार करें कि ऐसा क्यों किया जा रहा है, इससे परिणाम किस प्रकार प्राप्त हो रहा है? अतः प्रयोगशाला में कार्य करते समय निम्नांकित सावधानियां रखनी चाहिए –

- परीक्षण करने से पूर्व उसके सिद्धान्तों का पूर्ण ज्ञान होना चाहिए।
- परखनली में रासायनिक पदार्थों की सूक्ष्म मात्रा प्रयुक्त करनी चाहिए।
- परखनली में पदार्थों को गरम करते समय अपनी तथा पड़ोसी विद्यार्थियों की सुरक्षा का ध्यान रखना चाहिए।
- अम्लीय मूलकों के परीक्षण में शुष्क परखनली प्रयुक्त करनी चाहिए।
- क्षारीय (भास्मिक) मूलकों के परीक्षण में समूह अभिकर्मक मिलाने पर उस समूह का अवक्षेप प्राप्त न हो तो इसी विलयन को अगले समूह के परीक्षण में प्रयुक्त करना चाहिए।
- अभिकर्मक बोतलों को अपनी सीट पर नहीं छोड़ना चाहिए। कार्य करने के बाद उन्हें यथास्थान रख देना चाहिए।