Name of the Teacher-SUTAPA CHAKRABARTY

Subject: Chemistry

Class: Semester-4

Paper: GE4T:Chemical Analysis

Topic: Gravimetric Analysis

PART 1

1.1.2 দ্রাব্যতা গুণফল (Solubility Product) :

যখন কম দ্রাব্যতাযুক্ত লবণ (sparingly soluble salt), যেমন AgCl, $BaSO_4$ ইত্যাদি জলে দ্রবীভূত করা হয়, তখন তাদের সম্পৃক্ত দ্রবণে দ্রাবকটি তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য হিসাবে কাজ করে ও আয়নে বিয়োজিত হয়ে যায়। ফলে দ্রবণের মধ্যে অতিরিক্ত কঠিন AgCl ও Ag^+, Cl^- আয়নের মধ্যে সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়—$AgCl\ (\text{কঠিন}) \rightleftharpoons AgCl\ (\text{দ্রবীভূত}) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

রাসায়নিক সাম্য সূত্র ব্যবহারের ফলে ঐ বিক্রিয়ায় সাম্যধ্রুবকের মান হবে,

$$K = \frac{^{a}Ag + ^{a}Cl^-}{^{a}AgCl}$$

... যেখানে 'a' পদগুলি 'এ্যাকটিভিটি' (activity বা সক্রিয়ভর) সূচিত করে। বিশুদ্ধ কঠিন পদার্থের এ্যাক্টিভিটির মান এক,

$^{a}AgCl = 1$, সুতরাং, $K_{SP} = K.^{a}AgCl = ^{a}Ag + ^{a}Cl^-$

যেখানে K_{SP} -কে AgCl-এর **দ্রাব্যতা গুণফল ধ্রুবক** বলে। কম দ্রাব্যতাযুক্ত লবণের জলীয় সূচকযুক্ত গাঢ়ত্বের গুণফলকে দ্রাব্যতা গুণফল বলে। যেহেতু লবণটি কম দ্রাব্যতাযুক্ত এবং দ্রবণটি লঘু, সেজন্য এ্যাক্টিভিটি পদগুলি গাঢ়ত্ব পদ (Concentration) দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা হলে,

$$K_{SP} = C_{Ag^+}.C_{Cl^-}$$

যেখানে C_{Ag+}, C_{Cl^-} হল Ag^+ ও Cl^- আয়নের গাঢ়ত্ব (মোল/লিটার এককে)

উক্ত সমীকরণে K_{SP} -এর মান একটি নির্দিষ্ট লবণের জন্য নির্দিষ্ট।

লবণের অধঃক্ষিপ্ত হওয়ার প্রাথমিক শর্ত : কোনো দ্রবণে আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল যদি লবণের দ্রাব্যতা গুণফলের মান অপেক্ষা বেশি হয়, তাহলে K_{SP} ধ্রুবক রাখার জন্য, কিছুটা লবণ অধঃক্ষিপ্ত হবে। আর যদি আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল K_{SP} -এর মান অপেক্ষা কম বা সমান হয়, তবে লবণটি দ্রবণে দ্রবীভূত অবস্থায় থাকবে।

1.1.3 সমআয়ন প্রভাব (Common-ion effect) :

সংজ্ঞা : কোন একটি অল্প দ্রাব্য লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে যে আয়নগুলি আছে তার যে কোন একটি আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করা হলে, অল্প দ্রাব্য লবণ কিছুটা অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই ঘটনাকে **সম-আয়ন প্রভাব** বলে। সম আয়ন বাইরে থেকে যোগ করার ফলে দ্রবণে দ্রাবের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায়, কিন্তু দ্রাবের দ্রাব্যতা গুণফল (Ksp) ধ্রুবক বলে দ্রাবের অপর আয়নের গাঢ়ত্ব হ্রাস পাবে, ফলে কিছুটা লবণ অধঃক্ষিপ্ত হয়।

উদাহরণ : NaCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণের মধ্যে HCl গ্যাস পাঠালে দ্রবণ থেকে NaCl-এর কেলাস অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই ঘটনাকে **সম-আয়ন প্রভাব** বলে। (এখানে Cl আয়ন সমআয়ন)। এর কারণ হল এই যে, NaCl লবণের একটি নির্দিষ্ট K_{SP} মান থাকে। যখন HCl গ্যাস যোগ করা হয়, দ্রবণে Cl^- আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায়, সুতরাং K_{SP} -এর মান নির্দিষ্ট রাখতে হলে, Na^+ গাঢ়ত্ব কমাতে হবে (কারণ, $K_{SP} = C_{Na^+}.C_{Cl^-}$) সুতরাং দ্রবণ থেকে NaCl কেলাস আকারে অধঃক্ষিপ্ত হবে। এই ঘটনার সাহায্যে দ্রবণের মধ্যে একটা সম-আয়ন যোগ করে, লবণকে বিশুদ্ধ অবস্থায় পৃথক করা হয়।

সুতরাং সমআয়ন ঘটনার জন্য লবণের দ্রাব্যতা প্রভাবিত হয়।

যদি NaCl -এর দ্রাব্যতা (solubility) S গ্রাম/লিটার হয়,

তাহলে, $K_{SP} = C_{Na^+}.C_{Cl^-} = S \times S = S^2$

এখন এই দ্রবণে s^1 মাত্রার HCl যোগ করা হলে, HCl থেকে ক্লোরাইড আয়নের গাঢ়ত্ব s^1 জলের মধ্যে চলে আসে। সুতরাং মোট ক্লোরাইড আয়নের গাঢ়ত্ব হবে $(s+s^1)$। এখন NaCl-এর K_{SP} -এর মান ধ্রুবক রাখার জন্য, NaCl-এর দ্রাব্যতা হ্রাস পাবে, মনে কর x হল, সুতরাং $K_{SP} = x\left(x+s^1\right)$, সুতরাং NaCl দ্রবণ থেকে অধঃক্ষিপ্ত হবে।

অঙ্ক

1. 27°C উষ্ণতায় AgCl-এর দ্রাব্যতা হল 0.0018 গ্রাম/লিটার। ঐ লবণের দ্রাব্যতা গুণফল কত হবে?

[সংকেত — $C_{Ag^+}C_{Cl^-} = 0.0018$ গ্রাম/লিটার $K_{SP} = C_{Ag^+}.C_{Cl^-} = \ldots$]

2. 27°C উষ্ণতায় $Mg(OH)_2$-এর দ্রাব্যতা গুণফল 1.3×10^{-11} তাহলে (i) বিশুদ্ধ জলে ও (ii) 0.02(M) NaOH দ্রবণে $Mg(OH)_2$-এর দ্রাব্যতা কত হবে?

[সংকেত — (i) $Mg(OH)_2$-এর জন্য, $K_{SP} = C_{Mg^{++}}.C^2_{OH^-} = S(2S)^2 = 4S^{3\hat{A}}$]

1.1.4. দ্রাব্যতা গুণফল নীতির ব্যবহার (Application of Solubility Product Principle) :

সমআয়ন প্রভাবে অল্প দ্রাব্য লবণের দ্রবণ থেকে লবণ অধঃক্ষিপ্ত করা যায়, **অজৈব রাসায়নিক বিশ্লেষণে এই নীতির ব্যবহার** আলোচনা করা হল।

ধরা যাক, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ লবণ (Cu গ্রুপ হল II ও Zn হল গ্রুপ IV-এর ধাতু) দ্রবণের একসঙ্গে মিশ্রিত করা আছে। এর মধ্যে HCl অ্যাসিড যুক্ত করে H_2S গ্যাস পাঠালে, Cu^{++} আয়ন CuS হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত হয়, কিন্তু Zn^{++} অধঃক্ষিপ্ত হয় না। কারণ, HCl মাধ্যমে সম-আয়নের (HCl থেকে H^+, H_2S -এর মধ্যে H^+) জন্য H_2S -এর বিয়োজন ($H_2S = 2H^+ + S^=$) হ্রাস পায়, $S^=$ -এর গাঢ়ত্ব কম থাকে। কিন্তু এই কম $S^=$ আয়ন গাঢ়ত্বকে Cu^{++} আয়নের গাঢ়ত্বকে Zn^{++} আয়নের গাঢ়ত্ব দিয়ে গুণ করলে ZnS -এর K_{SP} -এর মান

অতিক্রম করে না, ফলে $ZnSO_4$ দ্রবণে দ্রাব্য অবস্থায় থাকে, অধঃক্ষিপ্ত হয় না। অপরপক্ষে, ক্ষারীয় (NH_4OH) মাধ্যমে, H_2S -এর বিয়োজন খুব বেশি হয় (কারণ এখান সম-আয়নের প্রভাব থাকে না), ফলে বেশি $S^=$ গাঢ়ত্ব দেয়, এখন এই $S^=$ আয়ন গাঢ়ত্বকে Zn^{++} আয়ন গাঢ়ত্ব দিয়ে গুণ করলে ZnS -এর K_{SP} মান বেশি হয়, ফলে ZnS দ্রবণ থেকে অধঃক্ষিপ্ত হয়।

ঠিক একইভাবে, গ্রুপ IIIA-এর ধাতু Fe^{+3}, Al^{+3}-কে NH_4Cl, NH_4OH -এর মাধ্যমে হাইড্রোক্সাইড হিসাবে অধঃক্ষিপ্ত হয়, কিন্তু Zn^{++} ও Mg^{++} আয়ন এখানে অধঃক্ষিপ্ত হয় না, কারণ এদের হাইড্রোক্সাইডের দ্রাব্যতা গুণফলের (K_{SP}) মান অনেক বেশি।

1.2.0

রসায়নশাস্ত্রে বিভিন্ন পদার্থের রাসায়নিক বিশ্লেষণ নানান পদ্ধতিতে করা হয়, তার মধ্যে প্রধান হল **ওজন-বিশ্লেষণ বা তৌলিক বিশ্লেষণ বা তৌলমিতি** (Gravimetric analysis) ও **টাইট্রেশন-বিশ্লেষণ** (Volumetric analysis).

তৌলিক বিশ্লেষণ পদ্ধতির মূল নীতি হল কোন পদার্থকে প্রথমে বিশুদ্ধ অবস্থায় পৃথক করা এবং তারপর তার ওজন নির্ণয় করা হয়। যৌগের সংকেত জানা থাকলে ও যৌগে মৌলগুলির পারমানবিক ওজন জানা থাকলে, কোন একটি মৌলের ওজন গণনা করা যায়। এই পদ্ধতির প্রধান দুটি অসুবিধা হল পদার্থের রাসায়নিক বিশুদ্ধ অবস্থায় পৃথকীকরণ এবং এই পদ্ধতিতে প্রচুর সময়ের প্রয়োজন হয়।

1.3.0 তৌলিক বিশ্লেষণ পদ্ধতি দ্বারা কয়েকটি পদার্থের পরিমাণ নির্ণয় :

তৌলিক পদ্ধতি দ্বারা ক্লোরাইড, সালফেট, লেড, বেরিয়াম, আয়রন, অ্যালুমিনিয়াম, নিকেল, কপার, জিঙ্ক এর পরিমাণ নির্ণয় করা যায়।

1.3.1 ক্লোরাইডের পরিমাণ নিরুপণ (Estimation of chloride) :

নীতি— ক্লোরাইডকে AgCl হিসাবে পরিমাপ করা হয়। ক্লোরাইড লবনের জলীয় আম্লিক দ্রবনে (0.01(M) HNO_3 এ্যাসিড যুক্ত) অতিরিক্ত পরিমানে $AgNO_3$ দ্রবণ যোগ করায় ফলে AgCl অধঃক্ষিপ্ত হয়।

$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$ (AgCl এর দ্রাব্যতা গুণফল : 1.7×10^{-10}, 25° C উষ্ণতায়)

(35.5) (107) (142.5)

AgCl অধঃক্ষেপকে ফিলটার করে, লঘু HNO_3 দ্রবন দ্বারা ধোওয়া হয় ও 140^0C উষ্ণতায় উত্তপ্ত করার পর AgCl-এর ওজন নেওয়া হয়।

পদ্ধতি— ক্লোরাইড লবনের Wgm. পরিমান সঠিকভাবে রাসায়নিক ব্যালেন্সে ওজন করে 250ml বিকারে নেওয়া হয়, যার মধ্যে একটি কাচদন্ড ও ঢাকনা থাকে। 150ml. জল দিয়ে দ্রবণ করা হয় ও 0.5ml. ঘন HNO_3 দেওয়া হয়। এর পর 0.1(M) $AgNO_3$ দ্রবন ধীরে ধীরে যোগ করা হয় ও মাঝে মাঝে আলোড়িত করা হয়। একটু অতিরিক্ত পরিমানে $AgNO_3$ দ্রবন যোগ করা হয়, যেন অধঃক্ষেপন সম্পূর্ণ হয়। অন্ধকারে বিকারটি 1 ঘন্টা স্থির অবস্থায় রাখার পর Gooch বা Sintered crucible (যার ওজন পূর্বে নেওয়া আছে) এ ফিলটার করা হয়। লঘু HNO_3 দ্বারা ধোওয়ার পর অধঃক্ষেপ সহ

Crucible কে 140^0C উষ্ণতায় 1 ঘন্টা ধরে উত্তপ্ত করা হয়। ডেসিকেটারে ঠান্ডা করার পর ওজন নেওয়া হয়। উত্তাপ, ঠান্ডা ও ওজন এই প্রক্রিয়া বারংবার করা হয় যেন স্থির ওজনের আসে।

গণনা —

মনে কর, গৃহীত ক্লোরাইডের ওজন = W gm.; খালি Crucible এর ওজন = W_1 gm.

Crucible + অধঃক্ষেপের (AgCl) ওজন = W_2 gm.

∴ AgCl এর ওজন = $(W_2 - W_1)$ gm.

107 + 35.5 = 142.5 gm AgCl-এর মধ্যে 35.5 gm Cl আছে

∴ 1 gm AgCl-এর মধ্যে $\frac{35.5}{142.5}$ = 0.24737 gm Cl থাকবে।

∴ ক্লোরাইডের ওজন = $(W_2 - W_1) \times 0.24737$ gm.

∴ ক্লোরাইডের শতকরা পরিমান $= \left[\frac{(W_2 - W_1) \times 0.24737 \times 100}{W}\right]$.

সতর্কতা :

(i) AgCl-এর অধঃক্ষেপ প্রথমে কলয়েড অবস্থায় থাকে। সেজন্য মিশ্রণকে ভালভাবে নাড়িয়ে উত্তপ্ত করতে হয়। ফলে অধঃক্ষেপে পরিণত হয়।

(ii) AgCl অধঃক্ষেপ লঘু HNO_3 দ্রবণ দিয়ে ধোওয়া হয়, কারণ বিশুদ্ধ জল দিয়ে ধোওয়া হলে অধঃক্ষেপ কলয়েডে পরিণত হয়।

(iii) AgCl আলোয় বিয়োজিত হয়, সেজন্য অল্প আলোতে কাজ করা হয়।

1.3.6. বেরিয়াম নিরুপণ (Estimation of Barium) ঃ—

(a) বেরিয়াম সালফেট হিসাবে : (সালফেট, 1.4)

(b) বেরিয়াম ক্রোমেট হিসাবে :

নীতি : এ্যামোনিয়াম এ্যাসিটেট বাফারের উপস্থিতিতে লঘু এ্যাসেটিক এ্যাসিড মাধ্যমে বেরিয়ামকে ক্রোমেট হিসাবে অধঃক্ষেপ ফেলা হয়।

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow BaCrO_4 + 2KCl.$$

পদ্ধতি : বেরিয়াম লবণের জলীয় দ্রবনের মধ্যে 1 c.c. 6(M) এ্যাসেটিক এ্যাসিড, 10 c.c. 3(M) এ্যামোনিয়াম এ্যসিটেট দ্রবন যোগ করার পর, দ্রবন ফোটানো হয় এবং কিছুটা অতিরিক্ত পরিমানে উত্তপ্ত লঘু পটাসিয়াম ক্রোমেট দ্রবণ যোগ করা হয় (বুরেট থেকে ফোঁটা ফোঁটা করে) ও আলোড়িত করা হয়। জলগাহে বসিয়ে উত্তপ্ত করা হয় যতক্ষণ না অধঃক্ষেপ তলায় থিতিয়ে পড়ে।

ঠান্ডা করার পর, curcible এ ফিলটার করা হয়, গরম জল দিয়ে ধৌত করে স্থির ওজন পর্যন্ত 120^0C উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হয়। $BaCrO_4$ হিসাবে ওজন নেওয়া হয়।

1.3.7. কপারের পরিমাপণ :

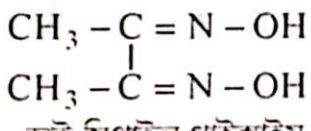
নীতি — কপার লবনের জলীয় দ্রবনে এ্যামোনিয়াম থায়োসায়ানাইড দ্রবন যোগ করার ফলে কপার (I) থায়োসায়ানেট হিসাবে অধঃক্ষেপ পড়ে।

$$Cu^+ + SCN^- \rightarrow CuSCN.$$

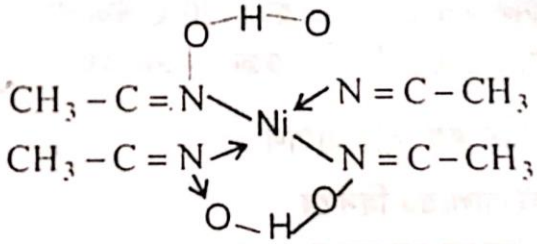
পদ্ধতি — প্রায় 0.4 gm. কপার লবণ নিখুঁতভাবে ওজন করে 250 c.c. বিকারে 50 c.c. জলের সঙ্গে দ্রবীভুত করা হয়। কয়েক ফোঁটা লঘু HCl যোগ করার পর, প্রায় 20 c.c. সদ্য প্রস্তুত সংপৃক্ত H_2SO_3 দ্রবন মিশ্রিত করা হয়। স্ফুটন পর্যন্ত উত্তপ্ত করা হয় ও সদ্য প্রস্তুত 10% NH_4CNS দ্রবন ধীরে ধীরে, ঝাঁকানো অবস্থায়, বুরেট থেকে দেওয়া হয়, (কিছুটা অতিরিক্ত পরিমানে)। ওজন করা porcelain crucible-এ ফিলটার করা হয়, অধঃক্ষেপ 10% NH_4CNS দ্রবন দ্বারা এবং শেষে 20% ইথানল দ্বারা ধৌত করা হয়। 120^0C উষ্ণতায় শুষ্ক করা হয় ও নির্দিষ্ট ওজন পর্যন্ত উত্তপ্ত করা হয়। কপার CuSCN হিসাবে ওজন নেওয়া হয়।

1.3.9. নিকেলের পরিমাপণ :

নীতি : Zn লবণের জলীয় দ্রবণের সঙ্গে অ্যালকোহলীয় ডাই-মিথাইল গ্লাইক্সাইম (D.M.G.) দ্রবণ যোগ করা হলে জিঙ্কের জটিল লবণ অধঃক্ষিপ্ত হয়।



ডাই মিথাইল গ্লাইক্সাইম



নিকেল

ডাই মিথাইল গ্লাইক্সাইম

$CH_3 . C(=N\ OH) . C (= N\ OH) . CH_3$ কে H_2 DMG হিসাবে লেখা হয়।

$Ni^{++} + 2H_2DMG \rightarrow Ni\ (HDMG)_2 + 2H^+$

পদ্ধতি : নিকেল লবণের (মৃদু অ্যাসিড দ্রবণে, 1 : 1 HCl) 70°C উষ্ণতায় উত্তপ্ত দ্রবণে সামান্য অতিরিক্ত NH_4OH দ্রবণ যোগ করার পর ডাই মিথাইল গ্লাইক্সাইম দ্রবণ মিশ্রিত করা হয়, ফলে নিকেল ডাইমিথাইল গ্লাইক্সাইম জটিল লবণ অধঃক্ষিপ্ত হয়। অধঃক্ষেপ ভালভাবে ধোওয়া হয়। ওজন করা crucible এ 120^0C উষ্ণতায় 45 মিনিট ব্যাপী উত্তপ্ত করার পর নিকেল ডাই মিথাইল গ্লাইক্সিমেট হিসাবে $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2]$, স্থির ওজন পর্যন্ত, ওজন নেওয়া হয়।

[**Reference:** Dr. AHINDRA KUMAR MANDAL, Dr.SAMIR KUMAR MANDAL, Degree Applied Chemistry]