



# धातुकर्म

## 1. प्रस्तावना :

धातु के वे यौगिक जो प्रकृति में पाये जाते हैं खनिज कहलाते हैं। वह खनिज जिससे धातु का निष्कर्षण कम खर्च और आसानी से किया जा सकता है, अयस्क कहलाते हैं। अयस्क में सामान्यतः मिट्टी या अवाछनीय पदार्थ मिले हुए रहते हैं, जो अपअयस्क (गैंग) कहलाते हैं। वास्तव में सभी खनिज अयस्क नहीं होते हैं लेकिन सभी अयस्क खनिज होते हैं। अयस्क को निम्न चार वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

- प्राकृतिक अयस्क :** इनमें धातु मुक्त अवस्था में पायी जाती है, जैसे चाँदी, सोना, प्लेटिनम आदि प्राकृतिक अयस्क के रूप में पाए जाते हैं।
- ऑक्साइड अयस्क :** ये अयस्क धातु के ऑक्साइडों या ऑक्सी लवणों (जैसे कार्बोनेट्स, फास्फेट्स, सल्फेट्स और सिलिकेट) के रूप में पाये जाते हैं।
- सल्फ्यूरिकृत (Sulphurised) अयस्क :** ये अयस्क धातुओं जैसे आयरन, लैड, जिंक, मर्करी, कॉपर आदि के सल्फाइडों से युक्त होते हैं।
- हैलाइड अयस्क :** इन अयस्कों में धातु के हैलाइड्स होते हैं।

## 2. खण्ड (A) : अयस्क और इसके सान्द्रण की विधियाँ

### महत्वपूर्ण अयस्क :

#### 2.1. ऑक्साइड अयस्क रू

- बॉक्साइट  $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Al का मुख्य अयस्क)
- हेमेटाइट  $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
- जिंकाइट = ZnO
- \*\*\*केसिटेराइट या टिन स्टोन  $\rightarrow \text{SnO}_2$  (काला टिन = 60–70%  $\text{SnO}_2$ )

#### 2.2. कार्बोनेट अयस्क :

- चूना पत्थर  $\rightarrow \text{CaCO}_3$
- डोलोमाइट  $\rightarrow \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
- सिडेराइट  $\rightarrow \text{FeCO}_3$
- मैलाकाइट  $\rightarrow \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
- एजुराइट  $\rightarrow 2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
- \*\*\*कैलेमाइन  $\rightarrow \text{ZnCO}_3$
- \*\*सेरुसाइट  $\rightarrow \text{PbCO}_3$

#### 2.3. सल्फेट अयस्क :

एप्सोम लवण  $\rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

#### 2.4. सिलिकेट अयस्क :

फेल्सपार  $\rightarrow \text{KAlSi}_3\text{O}_8$

#### 2.5. सल्फ्यूरिकृत अयस्क :

धातु सल्फाइडों की उपस्थिति आयरन, लेड, जिंक तथा मर्करी के समान होती है।

- आयरन पायराइट  $\rightarrow \text{FeS}_2$
- कॉपर ग्लांस  $\rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$
- कॉपर पायराइट या चाल्कोपायराइट  $\rightarrow \text{CuFeS}_2$
- जिंक ब्लेंड  $\rightarrow \text{ZnS}$
- गैलेना  $\rightarrow \text{PbS}$
- सिनेबार  $\rightarrow \text{HgS}$



## 2.6. हैलाइड अयस्क :

- क्रायोलाइट  $\rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$
- फ्लुओस्फार  $\rightarrow \text{CaF}_2$
- \*\*कार्नेलाइट  $\rightarrow \text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- सिलवाइन  $\rightarrow \text{KCl}$
- हॉर्न सिल्वर  $\rightarrow \text{AgCl}$

नोट : समुद्री जल व भू-पर्पटी दोनों से Mg प्राप्त होता है।

### 2.6.1 Solved Example

उदा-1 कौनसी धातुएँ प्रकृति में प्राकृतिक अवस्था में पायी जाती हैं ?

हल. वैद्युत रासायनिक श्रेणी में हाइड्रोजन के नीचे आने वाले तत्व जैसे Cu, Ag, Au आदि प्राकृतिक अयस्कों के रूप में रहते हैं।

उदा-2 स्तम्भ-I में दिये गये अयस्क को स्तम्भ-II में दिये गये सही रासायनिक सूत्र से सुमेलित कीजिए ?

	स्तम्भ-I		स्तम्भ-II
(A)	कैसीटेराइट	(p)	$\text{FeCO}_3$
(B)	सिडेराइट	(q)	$\text{SnO}_2$
(C)	सैरुसाइट	(r)	$\text{PbSO}_4$
(D)	ऐंग्लैसाइट	(s)	$\text{PbCO}_3$

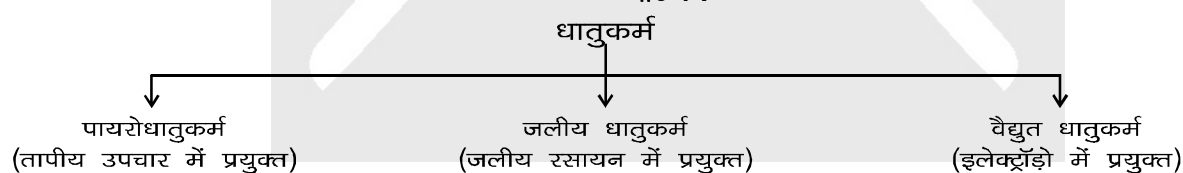
हल. (A)  $\rightarrow$  (q) ;  $\text{SnO}_2$  कैसीटेराइट या टिन स्टोन कहलाता है। (B)  $\rightarrow$  (p) ;  $\text{FeCO}_3$  सिडेराइट कहलाता है।  
(C)  $\rightarrow$  (s) ;  $\text{PbCO}_3$  सैरुसाइट कहलाता है। (D)  $\rightarrow$  (r) ;  $\text{PbSO}_4$  ऐंग्लैसाइट कहलाता है।

## 3. धातुकर्म %

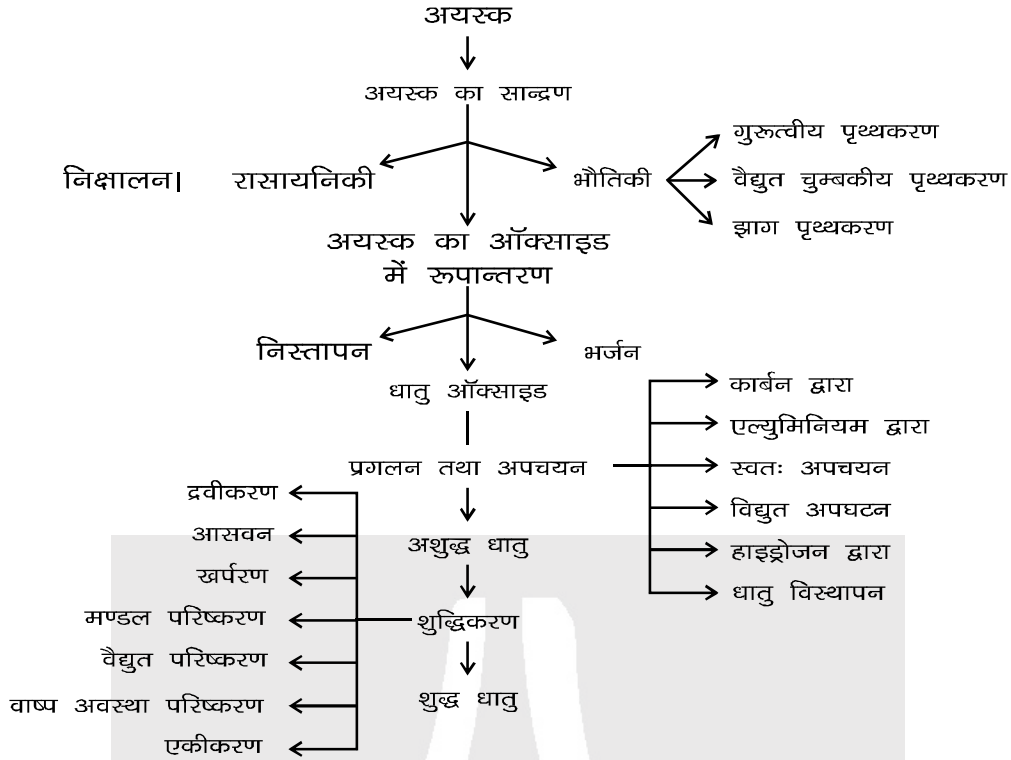
अयस्कों से धातु के निष्कर्षण/पृथक्करण के लिए प्रयुक्त होने वाली वैज्ञानिक व प्रौद्योगिक प्रक्रिया धातुकर्म कहलाती है। अयस्कों से धातुओं के पृथक्करण तथा निष्कर्षण के लिए मुख्यतः निम्नलिखित पद सम्मिलित हैं।

- अयस्क को पीसना
- अयस्क का प्रसाधन या सान्द्रण
- सान्द्रित अयस्क से अशोधित धातु का पृथक्करण
- धातु का शुद्धिकरण या परिशोधन

चार्ट-1 :



चार्ट-2 : धातुकर्म में सम्मिलित पद :



### 3.1. भौतिक विधि :

### 3.2. तोड़ना और पीसना :

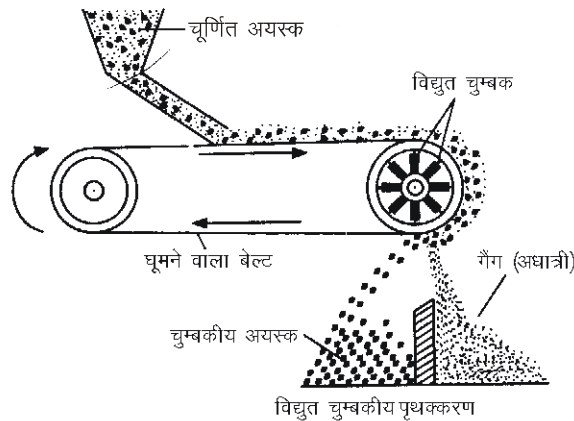
अयस्क को सर्वप्रथम चक्की (jaw crushers) द्वारा पीसा जाता है और उपकरणों जैसे बालमिलों और स्टैम्प मिलों से पाउडर में परिवर्तित किया जाता है।

### 3.3. सान्द्रण :

अयस्क से अवांछनीय अनुपयोगी अशुद्धियों को हटाने की क्रिया ड्रेसिंग; सान्द्रण या अयस्क का लक्ष्मीकरण कहलाती है। इसमें बहुत से पद सम्मिलित हैं तथा इन पदों का चुनाव धातु के यौगिक तथा अपअयस्क (गैंग) के भौतिक गुणों के अन्तर पर निर्भर करता है। कुछ प्रमुख प्रक्रमों का नीचे वर्णन किया गया है।

(i) **जलीय धावन या गुरुत्वीय पृथक्करण या लेवीगैशन (आर्द्धपेषण) विधि :** यह विधि गैंग और अयस्क के कणों के आपेक्षिक घनत्वों में अन्तर पर निर्भर करती है। इसमें पिसे हुए अयस्क को जल की बहती धारा के साथ प्रवाहित किया जाता है भारी अयस्क के कण शीघ्रता से तली पर बैठ जाते हैं जबकि हल्की अशुद्धियाँ जैसे मिट्टी, चट्टाने आदि जल के साथ बह जाती हैं। इस विधि में हाइड्रॉलिक क्लासिफायर या विलफले टेबल प्रयुक्त होती है। ऑक्साइड तथा प्राकृतिक अयस्क को इस विधि द्वारा सान्द्रित किया जाता है।

(ii) **वैद्युत-चुम्बकीय पृथक्करण :** यह विधि अयस्क घटकों के चुम्बकीय गुणों में भिन्नता पर आधारित है।





इस विधि का उपयोग तब किया जाता है जब या तो अयस्क या अशुद्धियाँ चुम्बकीय प्रकृति की होती हैं। एक चुम्बकीय पृथक्कारक में एक बेल्ट (चमड़े या ब्रॉस की) दो रोलर पर घूमती है जिनमें से एक चुम्बकीय रोलर होता है। जब चूर्णित अयस्क को बेल्ट पर डाला जाता है तो अयस्क के चुम्बकीय घटक चुम्बकीय रोलर की ओर आकर्षित होते हैं और रोलर के नजदीक गिर जाते हैं जबकि अचुम्बकीय अशुद्धियाँ दूर गिरती हैं।

**उदाहरण :** क्रोमाइट अयस्क ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), को अचुम्बकीय अनचाही अशुद्धियों से और कैसीटेराइट अयस्क ( $\text{SnO}_2$ ) को चुम्बकीय वॉल्फ्रेमाइट ( $\text{FeWO}_4 + \text{MnWO}_4$ ) से पृथक इसी विधि के द्वारा किया जाता है।

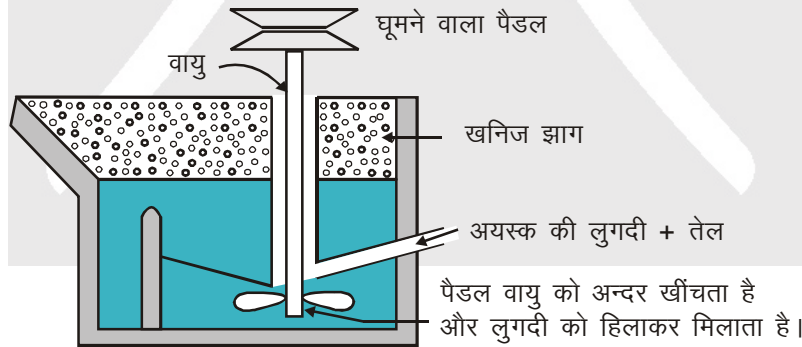
**(iii) झाग प्लावन विधि :** इस विधि का उपयोग साधारणतः निम्न स्तर के सल्फाइड अयस्क जैसे गैलेना,  $\text{PbS}$  ( $\text{Pb}$  का अयस्क); कॉपर पाइराइट  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  या  $\text{CuFeS}_2$  (कॉपर का अयस्क); जिंक ब्लेंड,  $\text{ZnS}$  (जिंक का अयस्क) आदि के सांद्रण के लिए करते हैं और यह इस तथ्य पर आधारित है कि अपअयस्क (गैंग) तथा अयस्क कणों की जल तथा चीड़ के तेल के साथ भीगने की कोटि भिन्न-भिन्न होती है। अपअयस्क (गैंग) के कण जल द्वारा भीग जाते हैं जबकि अयस्क के कण तेल द्वारा भीग जाते हैं। इस प्रक्रम में एक या एक से अधिक रासायनिक प्लवन कारक (Frothing agent) मिलाते हैं:

**(a) झागकारी (Frothers) :** ये स्थायी झाग बनाते हैं जो झाग प्लावनक सैल के ऊपर बनते हैं। तेल जैसे चीड़ तेल, कपूर तेल आदि झागकारी (Frothers) की तरह प्रयुक्त होते हैं। इन्हें बहुत कम मात्रा में मिलाते हैं।

झागकारी (Frothers) में स्थायी कारक (stabilizers) मिलाते हैं, जिससे कि झाग लम्बे समय तक बना रह सकें।

**(b) संग्राहक (Collectors) :** पोटेशियम या सोडियम एथिल जैन्थेट का उपयोग संग्राहक के रूप में होता है। ये सल्फाइड अयस्क के कणों के साथ संयोजित हो जाते हैं तथा इन्हें जल प्रतिकर्षी बनाते हैं। इसी क्रम में अयस्क के कण झाग पर आ जाते हैं। संग्राहक को हमेशा कम मात्रा में मिलाते हैं।

**(c) सक्रियकारी तथा अवनमक अभिकर्मक :** जब एक खनिज दूसरे खनिजों को अशुद्धि के रूप में रखता है। इसमें सक्रियकारी या अवनमक अभिकर्मक को मिलाने पर अन्य खनिजों के रूप में उपस्थित अशुद्धियों की प्लवन प्रकृति को बढ़ा या घटा देता है इस प्रकार अशुद्धियों को अलग करने में मदद करता है। उदाहरण के लिए, गैलेना ( $\text{PbS}$ ) साधारणतः  $\text{ZnS}$  तथा पाइराइट ( $\text{FeS}_2$ ) लवणों को अशुद्धि के रूप में रखता है। प्लवन पोटेशियम इथाइल जैन्थेट (संग्राहक) को  $\text{NaCN}$  तथा  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (अवनमक अभिकर्मक की तरह उपयोग करते हैं) के साथ मिलकर उत्पन्न होता है।  $\text{NaCN}$  तथा  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  का मिलाना  $\text{ZnS}$  तथा  $\text{FeS}_2$  के प्लवन गुण को कम कर देता है, इसलिए जब वायु प्रवाहित करते हैं तो झाग में मुख्यतः  $\text{PbS}$  रहता है।  $\text{PbS}$  को झाग से एकत्रित करके इस प्रक्रम को दोबारा  $\text{CuSO}_4$  (सक्रियकारी) मिलाकर दोहराते हैं जो  $\text{ZnS}$  के प्लवन गुण को बढ़ता है। जिसे अब झाग से हटा लेते हैं। प्लवन सैल में शेष बचे पदार्थ का अम्लीकरण  $\text{FeS}_2$  के प्लवन के लिए उत्तरदायी है।



झाग प्लावन विधि

### Solved Example

**Example 1**  $\text{NaCN}$ ,  $\text{ZnS}$  के झाग को बनने से रोकने के लिए किस प्रकार अवनमक के रूप में कार्य करता है।

**हल.**  $\text{NaCN}$ ,  $\text{ZnS}$  के साथ क्रिया कर  $\text{ZnS}$  की सतह पर  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$  संकुल के स्तर का निर्माण करता है इस प्रकार यह झाग के बनने को रोकता है।

**Example 2** झाग प्लवन विधि में स्थायीकारक की भूमिका क्या होती है ?

**हल.** स्थायीकारक की उपस्थिति में झाग काफी लम्बे समय तक बने रहते हैं।



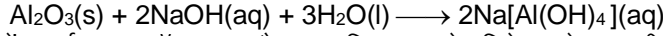
## 2. रासायनिक विधि :

(iv) **निक्षालन (Leaching)** : यदि अयस्क किसी उपयुक्त विलायक जैसे अम्लों, क्षारों तथा उपयुक्त रासायनिक अभिकर्मकों में विलेय हो तो प्रायः निक्षालन का उपयोग करते हैं।

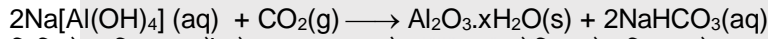
उदाहरण, Al अयस्क, Ag अयस्क, Au अयस्क, निम्न स्तर का कॉपर अयस्क इत्यादि।

**बॉक्साइट से ऐलुमिना का निक्षालन (Leaching of alumina from bauxite) :**

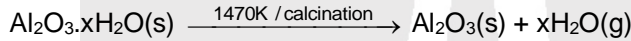
ऐलुमिनियम के मुख्य अयस्क बॉक्साइट में अधिकांशतः SiO<sub>2</sub>, आयरन ऑक्साइड तथा टाईटेनियम ऑक्साइड (TiO<sub>2</sub>) की अशुद्धियाँ होती हैं। 473 - 523 K ताप तथा 35 - 36 bar दाब पर चूर्णित अयस्क को सान्द्र सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन से पाचित्र (digest) कर सान्द्रित किया जाता है। इस प्रकार Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> सोडियम ऐलुमिनेट के रूप में एवं SiO<sub>2</sub>, सोडियम सिलिकेट के रूप में निक्षालित हो जाता है तथा आयरन ऑक्साइड व टाईटेनियम ऑक्साइड की अशुद्धियाँ शेष रह जाती हैं।



विलयन में कार्बन डाइऑक्साइड गैस प्रवाहित कर ऐलुमिनेट को उदासीन कर लिया जाता है एवं जलयोजित Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> अवक्षेपित हो जाता है। इस अवस्था पर विलयन को ताज़ा बने हुए जलयोजित Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> के नमूने से बीजारोपित किया जाता है, जो कि अवक्षेपण को प्रेरित करता है।



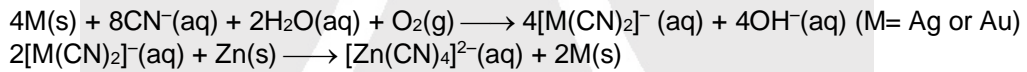
सोडियम सिलिकेट विलयन में शेष रह जाता है तथा जलयोजित ऐलुमिना को छानकर, सुखाकर तथा गरम करके पुनः शुद्ध Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> प्राप्त कर लिया जाता है।



ये पद **बेयर प्रक्रम** के अन्तर्गत आते हैं।

**अन्य उदाहरण (Other examples) :**

**चाँदी तथा सोने** के धातुकर्म में धातुओं/अयस्क का निक्षालन वायु या ऑक्सीजन की उपस्थिति में सोडियम साइनाइड अथवा पोटेशियम साइनाइड के तनु विलयन द्वारा किया जाता है जिसमें से धातु बाद में जिंक के टुकड़ों के साथ प्रतिस्थापन द्वारा प्राप्त कर ली जाती है।



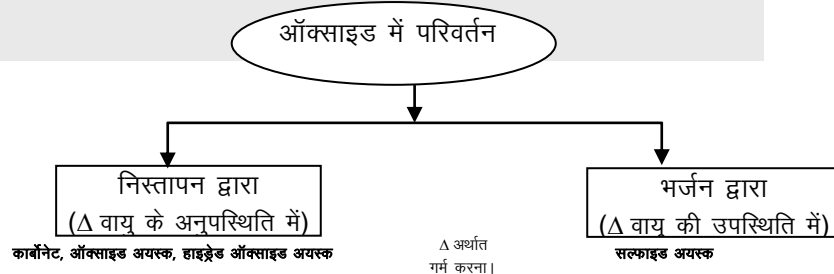
**(C) सान्द्रित अयस्कों से अशोधित धातुओं का निष्कर्षण (Extraction of crude metal from concentrated ore) :**

सान्द्रित अयस्कों का ऐसे प्रारूपों में परिवर्तन करना आवश्यक है जो कि अपचयन के लिए उपयुक्त हों। सामान्यतः सल्फाइड अयस्कों को अपचयन से पहले ऑक्साइड के रूप में परिवर्तित करते हैं। ऑक्साइड आसानी से अपचयित होते हैं। अतः सान्द्रित अयस्क से धातुओं का पृथक्करण दो मुख्य पदों में होता है। जिन्हें नीचे दिया गया है।

(i) **ऑक्साइड में परिवर्तन**

(ii) **ऑक्साइड का धातु में अपचयन**

(i) **ऑक्साइड में परिवर्तन :**

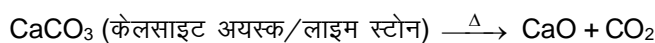
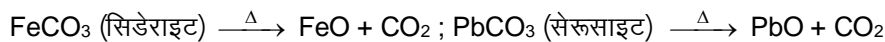


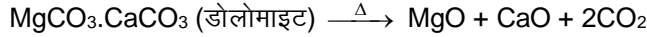
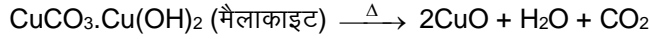
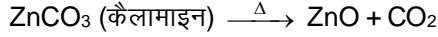
अयस्क का उसके ऑक्साइड में परिवर्तन अयस्क की प्रकृति के आधार पर दो प्रकार से करते हैं।

**निस्तापन :** निस्तापन में सान्द्रित अयस्क को वायु की अनुपस्थिति या सीमित मात्रा में प्रबल रूप से गर्म किया जाता है।

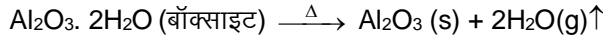
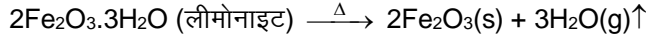
निस्तापन के प्रक्रम में निम्न परिवर्तन होते हैं :

(a) कार्बोनेट अयस्क विघटित होकर धातु के ऑक्साइड देता है, उदाहरण,





(b) जलीय ऑक्साइड अयस्क में उपस्थित क्रिस्टलीकरण का जल नमी के रूप में निकल जाता है, उदाहरण,



(c) कार्बनिक पदार्थ, यदि अयस्क में उपस्थित हो तो दूर हो जायेंगे और अयस्क संरक्षित हो जायेगा। वाष्पशील अशुद्धियाँ भी दूर हो जायेगी।

**भर्जन (Roasting) :** भर्जन में सान्द्रित अयस्क (ore) को वायु या ऑक्सीजन के आधिक्य में धातु के गलनांक से नीचे के तापमान पर प्रबल रूप से गर्म किया जाता है। भर्जन एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है, एक बार प्रारम्भ होने के बाद अतिरिक्त ऊष्मा की आवश्यकता नहीं होती है। भर्जन में निम्न प्रक्रम होते हैं।

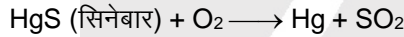
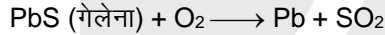
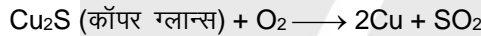
(a) सामान्य ताप पर भर्जन : सल्फाइड अयस्क जैसे गेलेना (PbS), जिंक ब्लेंड (ZnS) का कुछ भाग पहले धात्विक ऑक्साइड में परिवर्तित होता है फिर यदि तापमान कम (लगभग 500°C) तथा वायुमण्डल में SO<sub>2</sub> की सान्द्रता अधिक हो तो सल्फेट बन सकता है जो अधिक स्थायी है, तथा इसके अपघटन के लिए अधिक तापमान की आवश्यकता होती है।



कभी-कभी भर्जन के दौरान पूर्ण ऑक्सीकरण नहीं होता है।

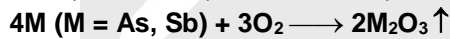


(b) उच्च ताप पर भर्जन : कुछ धातुएँ जैसे Cu, Pb, Hg, Sb आदि की सल्फाइड अयस्क वायु या O<sub>2</sub> की मुक्त आपूर्ति में प्रबल रूप से गर्म करने पर धात्विक ऑक्साइड में परिवर्तित हुये बिना ही सीधे धातु में अपचयित हो जाते हैं। उदाहरण,



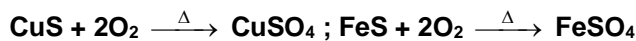
वायु या O<sub>2</sub> में सल्फाइड अयस्क को गर्म करने पर यह सीधे ही धातु में अपचयित हो जाता है। यह प्रक्रम कई नामों से जाना जाता है। जैसे स्वतः अपचयन, वायु-अपचयन आदि। उत्पादित SO<sub>2</sub> का उपयोग H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> निर्माण में होता है।

(c) यह आसानी से आक्सीकृत होने वाली वाष्पशील अशुद्धियाँ जैसे आर्सेनिक (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> के रूप में), सल्फर (SO<sub>2</sub> के रूप में), फास्फोरस (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> के रूप में) तथा एन्टीमनी (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> के रूप में) आदि को हटा देता है।



ये ऑक्साइड वाष्पशील होते हैं इसलिए चिमनी से गैसों के रूप में बाहर निकलते हैं।

(d) जब सान्द्रित टिन स्टोन अयस्क SnO<sub>2</sub> (Sn का अयस्क) को वायु की मुक्त आपूर्ति में प्रबल रूप से गर्म (भर्जन) करते हैं, तो अयस्क में उपस्थित CuS तथा FeS की अशुद्धि क्रमशः CuSO<sub>4</sub> तथा FeSO<sub>4</sub> में बदल जाती है।



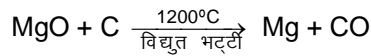
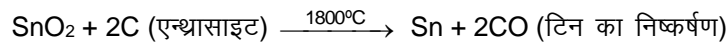
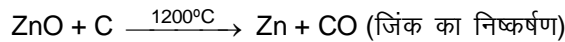
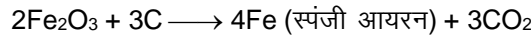
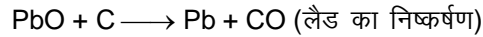
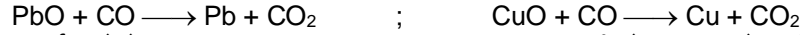
दोनों निस्तापन तथा भर्जन, साधारणतः परावर्तनी भट्टी में होते हैं, भर्जन की परिस्थिति में वायु के छिद्र खुले रहते हैं। जबकि निस्तापन की परिस्थिति में ये आंशिक या पूर्ण बन्द रहते हैं।

#### 4. खण्ड (B) : धातुकर्म का उष्मागतिकी सिद्धान्त

(ii) धातु ऑक्साइड का अपचयन :

रासायनिक अपचायक या वैद्युत अपघटन के द्वारा यौगिक के अपचयन पर मुक्त धातु प्राप्त होती है।

1. **रासायनिक अपचयन विधि :** इस श्रेणी के अर्न्तगत औद्योगिक प्रक्रमों की बड़ी संख्या सम्मिलित है। ऑक्साइडों तथा अन्य यौगिकों के अपचयन के लिए कार्बन को प्रयुक्त कर सकते हैं तथा सस्ती व कोक की उपलब्धता के कारण यह विधि मुख्यतः प्रयुक्त होती है। इस विधि की कमी यह है कि उच्च ताप की आवश्यकता होती है, जो कि महँगा है। इसके लिए वात्या भट्टी का उपयोग आवश्यक है।

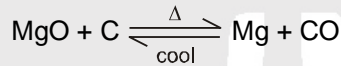
**(A) कार्बन के साथ अपचयन :****(B) CO के साथ अपचयन :** कई स्थिति में, भट्टी में उत्पन्न CO स्वयं अपचायक की तरह प्रयुक्त होती हैं।

कार्बन या कार्बन मोनोक्साइड अपचयन प्रक्रम सामान्यतः वात्या भट्टी में सम्पन्न होता है। कार्बन को अपचायक की तरह प्रयुक्त करने की कुछ हानियाँ हैं, जैसे :

(a) कुछ धात्विक ऑक्साइड जैसे CaO धातु के स्थान पर धात्विक कार्बाइड देते हैं।

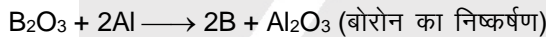
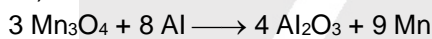


(b) कई स्थितियों में, उत्पादों के शीतलन के दौरान, ऑक्साइड व कार्बन का पुनः निर्माण हो सकता है।



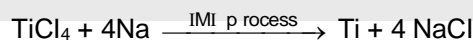
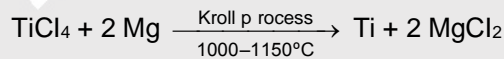
**2. अन्य धातुओं द्वारा अपचयन :** यदि कार्बन को एक ऑक्साइड में अपचयित करने के लिए अति उच्च ताप की आवश्यकता होती है तब आर्थिक या प्रायोगिक उद्देश्यों के लिए अन्य धातुओं द्वारा अपचयन करते हैं। फिर भी कुछ धात्विक ऑक्साइडों को कार्बन द्वारा अपचयित नहीं कर सकते हैं क्योंकि धातु के लिए ऑक्सीजन की बंधुता, कार्बन के लिए बन्धुता की तुलना में उच्च होती है। इस प्रकार धात्विक ऑक्साइडों, (Cr तथा Mn) को उच्च वैद्युत धनात्मक धातु जैसे एलुमिनियम द्वारा अपचयित कर सकते हैं जो  $\text{Al}_2\text{O}_3$  के ऑक्सीकरण पर ऊर्जा की अधिक मात्रा (1675 kJ/mol) मुक्त करती हैं। यह प्रक्रम गोल्ड रिमट या एलुमिनो तापीय प्रक्रम कहलाता है तथा अभिक्रिया थर्माइट अभिक्रिया कहलाती हैं।

$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$  (गलित) ;  $\Delta H = - 3230 \text{ kJ}$  (अभिक्रिया थर्माइट मिश्रण के लिए प्रयुक्त होती है।)



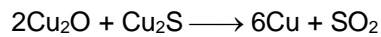
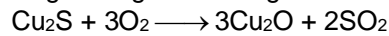
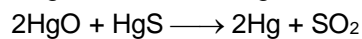
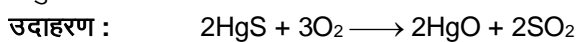
यह एक प्रबल ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है, यह विस्फोटित तीव्रता के साथ सम्पन्न होती है, इसके लिए केवल प्रारम्भिक ऊष्मा की आवश्यकता होती है।

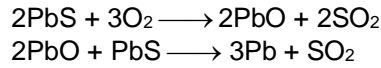
**मैग्नीशियम अपचयन विधि :** ऑक्साइडों के अपचयन के लिए मैग्नीशियम का प्रयोग करते हैं। कई परिस्थितियों में जहाँ पर ऑक्साइड अपचयन के लिए स्थायी हैं। वैद्युतधनात्मक धातुएँ हैलाइडों को अपचयित करने के लिए प्रयुक्त होती हैं।



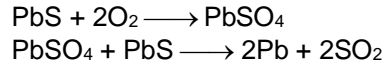
अपचायक के रूप में Na व Mg का उपयोग लाभदायक होता है क्योंकि धातुओं की उच्च अपचायक क्षमता व जल में इनके हैलाइडों की घुलनशीलता होती है इसलिए अशुद्धियों से मुक्त अपचयित धातुओं को धो (washed) सकते हैं।

**3. स्वतः अपचयन विधि :** यह प्रक्रम स्वतः अपचयन प्रक्रम या वायु अपचयन प्रक्रम भी कहलाता है। कुछ कम वैद्युतधनात्मक धातुएँ जैसे Hg, Cu, Pb, Sb आदि के सल्फाइड अयस्क को वायु में गर्म करते हैं तब इनका एक भाग ऑक्साइड या सल्फेट में रूपान्तरित हो जाता है जो सल्फाइड अयस्क के शेष भाग के साथ अभिक्रिया कर धातु व  $\text{SO}_2$  देता है।





वायु की उपस्थिति में इसके सल्फाइड अयस्क (PbS) से Pb के निष्कर्षण को निम्न प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं।



4. **वैद्युतअपघटनीय अपचयन** : यह सबसे महत्वपूर्ण अपचयन प्रक्रम है तथा अति शुद्ध उत्पाद देता है। यह रासायनिक प्रक्रम की तुलना में एक महँगा प्रक्रम है; यह प्रक्रम अति क्रियाशील धातुएँ जैसे मैग्नीशियम या एलुमिनियम या उच्च शुद्धता के नमूनों के उत्पादन के लिए प्रयुक्त होता है। कॉपर के वैद्युतअपघटनीय अपचयन से सिल्वर जैसी मूल्यवान धातु की अतिसूक्ष्म मात्रा में प्राप्ति एक अतिरिक्त लाभ है।

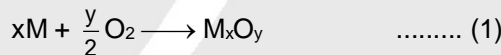
#### निष्कर्षण की ऊष्मागतिकी : धातु का एलिंगम आरेख

धातु के मानक अपचयन विभव अच्छे सूचक का कार्य करते हैं अथवा यौगिकों से इन धातुओं का निष्कर्षण सरल या कठिन होता है। फिर भी औद्योगिक महत्व की अधिकतर धातुएँ इनके ऑक्साइड के रासायनिक अपचयन द्वारा प्राप्त होती हैं। इन प्रक्रमों के दौरान मुक्त ऊर्जा परिवर्तन का बहुत अधिक महत्व है। वास्तविक तथ्य है कि रेडॉक्स अभिक्रियाएँ सदैव साम्य पर नहीं पहुँचती है ऊष्मागतिकी रूप से यह पहचान सकते हैं कि कौनसी अभिक्रिया सरलता से होती है। स्वतः अभिक्रिया के लिए मुक्त ऊर्जा  $\Delta G$  में परिवर्तन ऋणात्मक होना चाहिए,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

$\Delta G$  को समझने के लिए यह पर्याप्त है क्योंकि यह,  $\Delta G = -RT \ln K$  द्वारा साम्य नियतांक से सम्बंधित है।

यहाँ  $\Delta G$  का ऋणात्मक मान  $K > 1$  से सम्बंधित है, इसलिए यह अनुकूल अभिक्रिया है। अभिक्रिया दरे तत्संगत होती है किन्तु उच्च ताप पर अभिक्रियाएँ तीव्र हो जाती हैं व हम सामान्यतः मान सकते हैं कि कोई भी प्रक्रम ऊष्मागतिकी रूप से मान्य प्रक्रम सम्पन्न होता है। अयस्क से धातु निष्कर्षण की समस्या धातु ऑक्साइड के अपघटित होने से मुख्य रूप से सम्बंधित होती है (प्रकृति में पाये जाने वाले सरल द्विअंगी यौगिकों जैसे धातु सल्फाइड तथा धातु क्लोराइड को छोड़कर)। अधिकतर धातु ऑक्साइड एक या एक से अधिक अधातु ऑक्साइडों के संयोजन से बने होते हैं। अयस्कों जैसे कार्बोनेट, सल्फाइड आदि को अपचयन से पहले आक्साइडों में रूपान्तरित करते हैं।

निर्माण की मुक्त ऊर्जा  $\Delta G$  अभिक्रिया की मानक मुक्त ऊर्जा है।



$\Delta G$  प्रयुक्त होने वाले  $\text{O}_2$  के प्रति मोल निर्माण की मुक्त ऊर्जा है।

यदि दिये गये ताप पर निर्माण की मानक मुक्त ऊर्जा  $\Delta G$  ऋणात्मक है तब ऑक्साइड धातु एवं ऑक्सीजन से स्वतः ही बन सकता है। यदि  $\Delta G$  धनात्मक है तब ऑक्साइड स्वतः ही अपने तत्वों में विघटित हो जाता है।

एक ऑक्साइड के निर्माण की मुक्त ऊर्जा अब ज्ञात कर सकते हैं तथा इस आधार पर हम निर्माण की एन्ट्रॉपी भी ज्ञात कर सकते हैं।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots (3)$$

अभिक्रिया (2) के लिए अभिक्रिया प्रक्रम में ऑक्सीजन का प्रयोग होता है। गैसों द्रव व ठोस की तुलना में अधिक अनियमित संरचना (less ordered) रखती हैं।

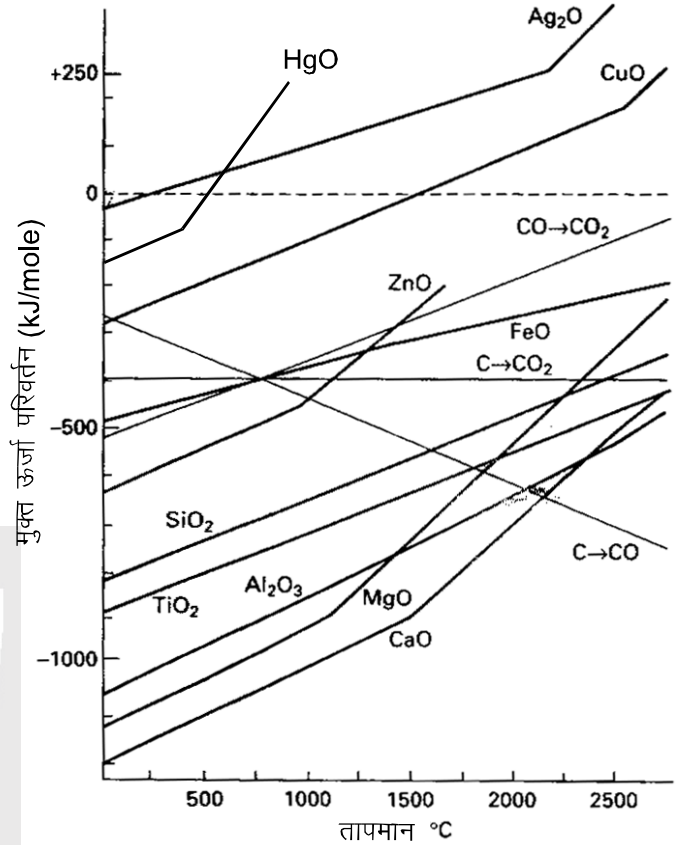
इस अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी या अनियमितता घट जाती है तथा इस प्रकार  $\Delta S$  ऋणात्मक हो जाता है (दर्शाता है कि न तो धातु ना इसके ऑक्साइड वाष्पित होते हैं) अतः यदि ताप बढ़ाते हैं तब  $T\Delta S$  अधिक ऋणात्मक हो जाता है चूँकि समीकरण (3) में  $T\Delta S$  घटाते हैं, तब  $\Delta G$  कम ऋणात्मक हो जाता है अतः ताप में वृद्धि के साथ मुक्त ऊर्जा में परिवर्तन घटता है।

उपरोक्त अभिक्रिया में जब 1 मोल सामान्य अभिकर्मक (इस स्थिति में  $\text{O}_2$ ) का प्रयोग करने पर मुक्त ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन को धातु के ऑक्साइड की अभिक्रिया संख्या के लिए ताप के विरुद्ध ग्राफ के रूप में आरेखित किया जा सकता है। निम्न चित्र में दर्शाया गया आरेख ऑक्साइडों का एलिंगम आरेख कहलाता है। इसी प्रकार से 1 मोल सल्फर का उपयोग करके सल्फाइड के लिए एलिंगम आरेख खींचा जा सकता है तथा 1 मोल हेलाजन उपयोग करके हेलाइड के लिए भी आरेख खींचा जा सकता है।



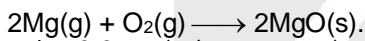


यह चित्र ऑक्साइड की संख्या दर्शाता है जिनमें ढाल  $\Delta G / T = -\Delta S$  है। यह ध्यान देने योग्य है कि अभिक्रिया (2) में एन्ट्रॉपी परिवर्तन प्रदान किये गये सभी धातु ऑक्साइडों के लिए लगभग समान होता है जबकि न तो धातु न ही ऑक्साइड का क्वथनांक बिन्दु को बढ़ा हो। इसलिए धातु के क्वथनांक बिन्दु के नीचे की सभी ढाल आरेख में लगभग समान होती है क्योंकि  $T\Delta S$  कारक समान होता है जबकि धातु कोई भी हो। जब ताप बढ़ाया जाता है तब क्वथनांक बढ़ जाता है जिस पर आरेख  $\Delta G = 0$  रेखा को पार कर जाता है। इस ताप के नीचे ऑक्साइड के निर्माण की मुक्त ऊर्जा ऋणात्मक होती है, इसलिए ऑक्साइड स्थायी होते हैं। इस ताप के ऊपर ऑक्साइड के निर्माण की मुक्त ऊर्जा धनात्मक होती है जहाँ ऑक्साइड अस्थायी होते हैं तथा धातु एवं ऑक्सीजन में विघटित हो जाते हैं। उदाहरण के लिए HgO को गर्म करने पर इसके तत्वों में सतत् रूप से विघटित होने को समझाया जा सकता है। सैद्धांतिक रूप से सभी ऑक्साइड विघटित होकर धातु एवं ऑक्सीजन देते हैं। यदि पर्याप्त मात्र में उच्च ताप प्राप्त किया जाता है



प्रयोग में यह सरलतापूर्वक प्राप्त करने योग्य है तथा ऐसी धातुओं को इनके ऑक्साइड के तापीय विघटन द्वारा निष्कर्षित किया जा सकता है।

उपरोक्त आरेख से यह पता लगता है MgO एवं ZnO तब विघटित होते हैं जब इन्हें बहुत अधिक गर्म किया जाता है, लेकिन ऐसा उच्च ताप पर ऑक्साइड को लगातार गर्म करके शुद्ध Mg प्राप्त करने के लिए नहीं कर सकते हैं। क्योंकि ऐसा करने पर धातु का क्वथनांक बिन्दु बढ़ जाता है इसलिए ढाल भी बढ़ जाती है। चूंकि अब अभिक्रिया में बहुत अधिक एन्ट्रॉपी परिवर्तन आ जाता है जिससे अभिकर्मक में अनियमितता बढ़ जाती है, उदाहरण के लिए,

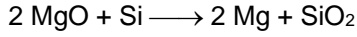


यहाँ अभिक्रिया में गैस प्रावस्था के तीन मोल ठोस प्रावस्था में रूपान्तरित हो जाते हैं। यह 1120°C से ऊपर सम्पन्न होता है जो कि Mg का क्वथनांक बिन्दु है।

इसी प्रकार 365°C पर Hg-HgO रेखा पर ढाल बदलती है। ढाल में अनियमित परिवर्तन बहुत सारे वक्र दर्शाते हैं धातु अवस्था परिवर्तन के अन्तर्गत, जो इस तापमान पर टूटती है। गलनांक बिन्दु पर, सूक्ष्म प्रभाव दिखाई देता है। यदि, ऑक्साइड की अवस्था में परिवर्तन होता है तो इसके ऑक्साइड की एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है तथा ऐसे बिन्दु पर, वक्र कम फैलाव लेता है। उदाहरण के लिए Pb की स्थिति में ऑक्साइड (PbO) क्वथीत होता है। जबकि लैड द्रव है इस उदाहरण में अभिक्रिया के लिए एन्ट्रॉपी परिवर्तन धनात्मक, है। इसलिए ढाल  $\Delta G/T$  का चिन्ह परिवर्तित होता है। जैसे ही Pb क्वथनांक बिन्दु पर पहुँचता है। अवस्था, सामान्य से विपरीत हो जाती है। इस सिद्धान्त पर एक धातु का वक्र दूसरी धातु के वक्र के नीचे होता है तब प्रथम धातु दूसरी धातु के ऑक्साइड को अपचयित करने पर सक्षम होती है। धातु ऑक्साइड के एलिंगम वक्र पर एक ऊर्ध्वाधर रेखा बनाते हैं जो किसी समय T पर एक धातु ऑक्साइड के स्थायीत्वता के क्रम को दर्शाती है। एक धातु अधिक स्थायी ऑक्साइड को बनाती है। कम स्थायी ऑक्साइड के लिए अपचयन विभव (अधिक- $\Delta G$ ) होता है। यदि दो रेखाएँ आपस में एक-दूसरे को काटती है। तब उसी ताप पर अपचयन के लिए मुक्त ऊर्जा परिवर्तन शून्य होगा तथा साम्य परिणाम परन्तु तापमान में परिवर्तन अभिक्रिया को अग्र दिशा में अग्रसर करती है। कोई गतिक अवरोध (सक्रियण ऊर्जा) अस्तित्व नहीं रखता है। इसलिए Mg धातु CuO को अपचयित करती है तथा FeO, लेकिन CaO को अपचयित नहीं करती है। एक कमरे के तापमान (27°C) पर दिखायी देता है। अपचायक क्षमता का क्रम मानक इलेक्ट्रोड विभव के लगभग समान होता है।



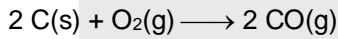
यद्यपि  $\text{SiO}_2$  रेखा  $\text{MgO}$  रेखा के ऊपर स्थिर होती है।  $\text{Si}$  सफलता पूर्वक  $\text{MgO}$  को मुक्त धातु में अपचयित कर सकता है।  $\text{Mg}$  का सामान्य क्वथनांक बिन्दु  $1100^\circ\text{C}$  तक होता है।  $\text{SiO}_2$  तथा  $\text{MgO}$  के निर्माण के लिए  $\Delta G$  ग्राफ समानान्तर है। एन्ट्रॉपी प्रभाव बढ़ने के कारण यद्यपि  $1100^\circ\text{C}$  के ऊपर,  $\text{MgO}$  के लिए वक्र परिवर्तित होता है।  $1700^\circ\text{C}$  के ऊपर मुक्त ऊर्जा में कमी के साथ  $\text{MgO}$  तथा  $\text{Si}$  के बीच अभिक्रिया आगे बढ़ती है। प्रायोगिकतः अभिक्रिया मिश्रण से  $\text{Mg}$  धातु के आसवन द्वारा अभिक्रिया आगे बढ़ती है।



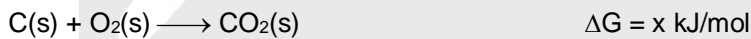
**कार्बन या कार्बनमोनोऑक्साइड अपचायक के रूप में :**

चित्र में  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$  परिवर्तन से सम्बन्धित ग्राफ एक क्षैतिज रेखा द्वारा दर्शाया गया है। इस अभिक्रिया के लिए  $\Delta S$  आपेक्षिक कम है क्योंकि इस स्थिति में एक मोल गैसीय उत्पाद बनता है जबकि एक मोल गैसीय क्रियाकारक प्रयुक्त होता है। इस अभिक्रिया के लिए  $\Delta G$  लगभग ताप से स्वतंत्र है। चित्र में  $\text{CO}_2$  के लिए ग्राफ आपेक्षिक रूप से उच्च है तथा निम्न ताप पर  $\text{C}$  धातु ऑक्साइड का कुछ भाग ही अपचयित करेगा, फिर भी विभिन्न धातुओं के लिए ग्राफ का ढाल इस प्रकार होता है कि  $\text{CO}_2$  ग्राफ को पार कर जाता है अतः सैद्धान्तिक रूप से यह धातुएँ अधिकतम (elevated) ताप पर  $\text{C}$  द्वारा अपचयित हो सकती है।

कार्बन व ऑक्सीजन आपस में संयोग कर  $\text{CO}$  का निर्माण करते हैं।



चूँकि एक मोल गैसीय क्रियाकारक से दो गैसीय उत्पाद बनते हैं। इस अभिक्रिया में एन्ट्रॉपी में वृद्धि होती है। चूँकि चित्र में नीचे ढाल वाली रेखा द्वारा दर्शाया गया है कि सम्बन्धित रेखा का ढाल ऋणात्मक है। यदि ताप को पर्याप्त उच्च करते हैं तब  $\text{C}$  सभी धातु ऑक्साइडों को अपचयित कर  $\text{CO}$  में रूपान्तरित हो जाना चाहिए। ऑक्सीजन के साथ  $\text{CO}$  की अभिक्रिया के लिए ग्राफ भी दर्शाता है। यहाँ कार्बन के लिए तीन वक्र दिये गये जो कि  $\text{C}$  का  $\text{CO}_2$  में पूर्ण ऑक्सीकरण से सम्बन्धित है।  $\text{CO}_2$  का आंशिक ऑक्सीकरण करने पर यह कार्बन मोनोऑक्साइड में तथा  $\text{CO}$  का पूर्ण ऑक्सीकरण करने पर कार्बनडाईऑक्साइड में परिवर्तित हो जाते हैं। ये तीनों वक्र  $710^\circ\text{C}$  पर एक उभयनिष्ठ बिन्दु से गुजरते हैं। इसलिए कार्बनमोनो ऑक्साइड से  $\text{CO}_2$  तथा कार्बन से कार्बनडाईऑक्साइड के निर्माण की मुक्त ऊर्जाएँ समान होती हैं।

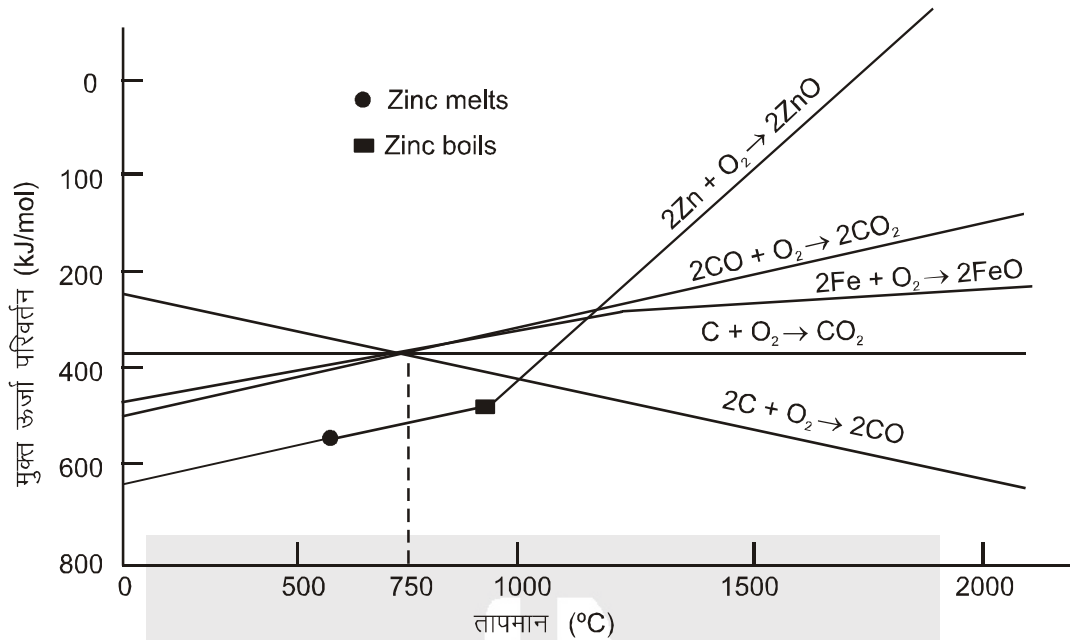


अन्य में से एक समीकरण घटाने पर तथा पुनर्व्यवस्थित करने पर निम्न समीकरण प्राप्त होती है।



यह एक साम्य समुच्चय है। यह स्पष्ट है कि  $710^\circ\text{C}$  ताप से नीचे  $\text{CO}$  कार्बन की तुलना में एक प्रभावी अपचायक है किन्तु इस ताप से ऊपर इसका विपरीत सत्य है। कार्बन निकाय के लिए सभी ऑक्सीकरण वक्र जिंक के ऑक्सीकरण वक्र से ऊपर स्थित होते हैं, जब तक ताप लगभग  $1000^\circ\text{C}$  तक पहुँच जाता है। इस बिन्दु पर  $\text{C}$  ऊष्मागतिकी रूप से  $\text{ZnO}$  को  $\text{Zn}$  में अपचयित करने के लिए समर्थ है। चूँकि यह ताप  $\text{Zn}$  के क्वथनांक ( $907^\circ\text{C}$ ) से अधिक है। यह वाष्प रूप में बन जायेगा।

अपचयन की सम्पूर्ण अभिक्रिया है—  $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$



यह एक रुचिकर नोट है कि जब कार्बन (एक व्यवस्थित ठोस) ऑक्सीजन के एक मोल के साथ अभिक्रिया कर CO के दो मोल देता है तब एन्ट्रॉपी में चिन्हित वृद्धि का कारण अपचायक के रूप में कार्बन होता है। इसका कुल प्रभाव है गैस का एक अतिरिक्त मोल व एन्ट्रॉपी में वृद्धि यह तथ्यात्मक है कि 2000°C के क्षेत्र में C ऊष्मागतिकी रूप से अधिकांश धातु ऑक्साइड को धातु में अपचयित करने के लिए समर्थ है।

इस प्रकार अधिकांश धातु ऑक्साइडों के लिए एक अपचायक की आवश्यकता होती है तथा हमें कार्बन ऑक्सीकरण से धातु ऑक्सीकरण घटाने पर प्राप्त सम्पूर्ण अभिक्रिया पर विचार करना चाहिए।

$$\Delta G_{\text{overall}} = \Delta G_{(C)} - \Delta G_{(M)}$$

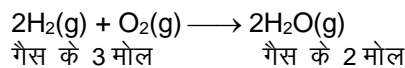
#### अपचायक के रूप में धातु :

धातु ऑक्साइड का अपचयन ऊष्मागतिकी रूप से ताप के अनुकूल होता है। जिस पर धातु ऑक्साइडों के लिए रेखा, कार्बन ऑक्सीकरण के लिए प्रयुक्त रेखा में से किसी भी रेखा से ऊपर होता है। क्योंकि कार्बन द्वारा धातु ऑक्साइड अपचयन के लिए  $\Delta G$  का मान ऋणात्मक होता है।

**नोट :** अधिकतर सल्फाइडों के निर्माण की गिब्स ऊजाये  $CS_2$  के लिए गिब्स ऊर्जा की तुलना में उच्च होती है। वास्तव में  $CS_2$  एक ऊष्माशोषी यौगिक है। यहाँ  $MxS$  की  $\Delta_f G^\ominus$  पर्याप्त नहीं है। इसलिए  $MxS$  का अपचयन कठिन है। इसलिए भर्जित सल्फाइड अयस्क को सम्बन्धित ऑक्साइड में परिवर्तित करने से पहले अपचयन किया जाता है।

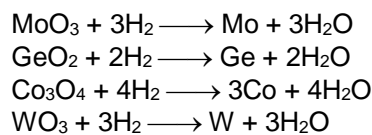
इसी प्रकार अन्य प्रकार के अपचयन पर भी यह सिद्धान्त लागू होता है। उदाहरण के लिए  $\Delta G_{(M)}$  का आरेख  $M'$  से  $\Delta G_{(M')}$  के ऊपर स्थित होता है। यहाँ  $M^+$  को C के स्थान पर लिया गया है। जब  $\Delta G = \Delta G_{(M')} - \Delta G_{(M)}$  ऋणात्मक है तब अभिक्रिया  $MO + M' \longrightarrow M + M'O$  स्वतः होती है।

**अपचायक के रूप में हाइड्रोजन :** ऑक्साइडों से धातुओं को प्राप्त करने के लिए हाइड्रोजन बहुत प्रभावी अपचायक नहीं है। इसका कारण है कि अभिक्रिया के लिए  $\Delta S$  ऋणात्मक है।



उत्पाद की एन्ट्रॉपी कम है। इसलिए T के विरुद्ध  $\Delta G$  का ग्राफ ताप के साथ बढ़ता है इसका अर्थ है कि कई धातु ऑक्साइड ग्राफ अन्तःखण्डित नहीं होते हैं। अतः  $H_2$  ऑक्साइडों जैसे  $Cu(I)$  ऑक्साइड व  $Cu(II)$  ऑक्साइड को अपचयित करेगा। किन्तु Al, Mg व Ca के ऑक्साइडों को अपचयित नहीं करेगा। आयरन के ऑक्साइड को अपचयित करना बहुत कठिन होता है। चुम्बकीय आयरन ऑक्साइड  $Fe_3O_4$  की स्थिति में एक साम्य संघटन शीघ्रता से स्थापित हो जाता है।

W, Mo व Co की स्थिति में  $\Delta G$ ,  $H_2O$  की  $\Delta G$  से अधिक होता है। इसलिए  $H_2$  इन ऑक्साइडों को अपचयित कर सकता है।





यह विधि मुख्य रूप से प्रयुक्त नहीं होती है। क्योंकि कई धातुएँ अधिकतम ताप पर H<sub>2</sub> से अभिक्रिया कर हाइड्राइड बनाती हैं। वायु की उपस्थिति में H<sub>2</sub> व ऑक्सीजन के लिए विस्फोट की सम्भावना होती है।

#### 4.1.1 Solved Example

**Example 1**  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$  ( $\Delta G^\circ = -421 \text{ kJ}$ ) अभिक्रिया गिब्स ऊर्जा मान के आधार पर अभिक्रिया ऊष्मागतिकीय रूप से सम्भव है। यह कमरे के ताप पर क्यों नहीं होती है ?

**हल.** इस तरह की अभिक्रियाओं के लिए सक्रियण ऊर्जा की निश्चित मात्रा की आवश्यकता होती है जिससे ऊष्मागतिकीय रूप से ये अभिक्रियाएँ सम्भव हो, इसलिए ताप आवश्यक है।

**Example 2** क्या यह सत्य है कि निश्चित परिस्थितियों में Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, को अपचयित करता है तथा Al, MgO को अपचयित कर सकता है ? वो परिस्थितियाँ क्या होगी ?

**हल.** 1350°C के नीचे Mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> को अपचयित कर सकता है तथा 1350°C के ऊपर Al, MgO को अपचयित कर सकता है।

## 5. खण्ड (C) : कुछ महत्वपूर्ण धातुओं का धातुकर्म

**प्रगलन :**

**धातुमल का निर्माण :** कई निष्कर्षण प्रक्रमों में, एक ऑक्साइड को मिलाते हैं। यह अन्य अशुद्धियों के साथ संयुक्त होकर गलित धातु के साथ अमिश्रणीय स्थायी गलित प्रावस्था बनाता है यह धातुमल कहलाती है। इस प्रक्रम को प्रगलन कहते हैं। धातुमल निर्माण का सिद्धांत निम्न है :

अधातु ऑक्साइड (अम्लीय ऑक्साइड) + धातु ऑक्साइड (क्षारीय ऑक्साइड)  $\longrightarrow$  गलनीय (सरलतापूर्वक गलने वाला) धातुमल

अवांछनीय क्षारीय तथा अम्लीय ऑक्साइडों को हटाना (निष्कासन) : उदाहरण के लिए, कॉपर पायराइट से Cu के निष्कर्षण में FeO अशुद्धि है।



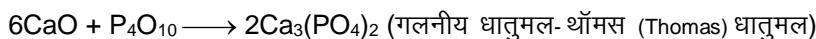
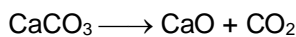
(भर्जित पायराइट)

(ऊपरी परत)

(निचली परत)

मैट में आयरन(III) सल्फाइड की भी अतिसूक्ष्म मात्रा उपस्थित रहती है।

अवांछनीय अम्लीय अशुद्धियाँ जैसे रेत व P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> को हटाने के लिए चूने के पत्थर (लाइम स्टोन) की उपस्थिति में प्रगलन प्रक्रम प्रयुक्त किया जाता है।



**धातुमल के गुण :**

- धातुमल एक गलनीय द्रव्यमान है।
- इसका गलनांक निम्न होता है।



(iii) यह अपेक्षाकृत हल्का तथा गलित धातु के साथ अमिश्रणीय होता है। इस कारण अशुद्धियाँ गलित धातु पर पृथक् परत के रूप में (धातुमल के रूप में) तैरती रहती है, तथा इन्हें धातु से सरलता से पृथक् कर सकते हैं। गलित धातु पर धातुमल की परत धातु को ऑक्सीकृत होने से रोकती है।

**गालक के प्रकार :** गालक दो प्रकार के होते हैं। जैसे : अम्लीय गालक तथा क्षारीय गालक

**(a) अम्लीय गालक :** यह अम्लीय ऑक्साइड (अधातु के ऑक्साइड) जैसे  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  (बोरेक्स से) होते हैं। इनका उपयोग क्षारीय अशुद्धियों जैसे  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  आदि को दूर करने के लिए किया जाता है। अम्लीय गालक, क्षारीय अशुद्धि के साथ संयुक्त होकर धातुमल बनाते हैं।

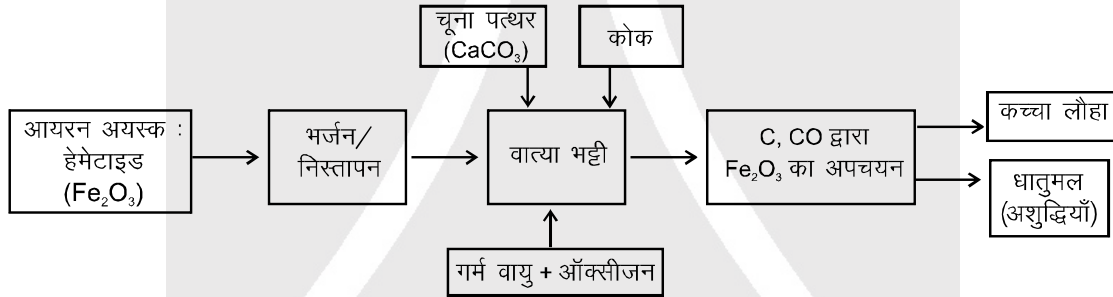
**(b) क्षारीय गालक :** यह क्षारीय ऑक्साइड (अर्थात् धातु के ऑक्साइड) जैसे  $\text{CaO}$  (लाइम स्टोन  $\text{CaCO}_3$  से),  $\text{MgO}$  (मेग्नेसाइट,  $\text{MgCO}_3$  से), हेमेटाइट ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) आदि होते हैं। इनका उपयोग अम्लीय अशुद्धियों जैसे  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  आदि को दूर करने के लिए किया जाता है। क्षारीय गालक अम्लीय अशुद्धि के साथ संयुक्त होकर धातुमल बनाते हैं।

इस प्रकार धातुमल को एक गलनीय द्रव्यमान के रूप में परिभाषित कर सकते हैं, जब गालक ऑक्साइड अयस्क में उपस्थित अगलनीय अम्लीय या क्षारीय अशुद्धि के साथ अभिक्रिया करता है, तो धातुमल प्राप्त होता है।

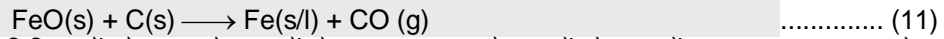
## 5.1. कुछ महत्वपूर्ण धातुओं का धातुकर्म :

### 1. आयरन (Fe) का निष्कर्षण :

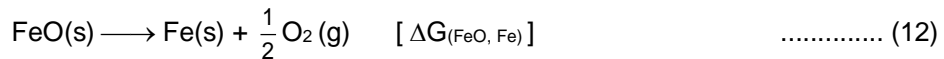
अयस्क : हेमेटाइट



आयरन के ऑक्साइड अयस्कों को निस्तापन/भर्जन (जल को हटाने के लिए, कार्बोनेटों का अपघटन करने के लिए तथा सल्फाइड को ऑक्सीकृत करने के लिए) के द्वारा सान्द्रण के उपरान्त चूना पत्थर तथा कोक के साथ वात्या भट्टी (धमन भट्टी) में ऊपर से डाल देते हैं। यहाँ ऑक्साइड धातु में अपचयित हो जाता है। ऊष्मागतिकी हमें यह समझने में सहायता करती है कि कोक, ऑक्साइड को क्यों अपचयित करता है तथा इस भट्टी का चयन क्यों किया जाता है। इस प्रक्रम में एक महत्वपूर्ण चरण अपचयन है :

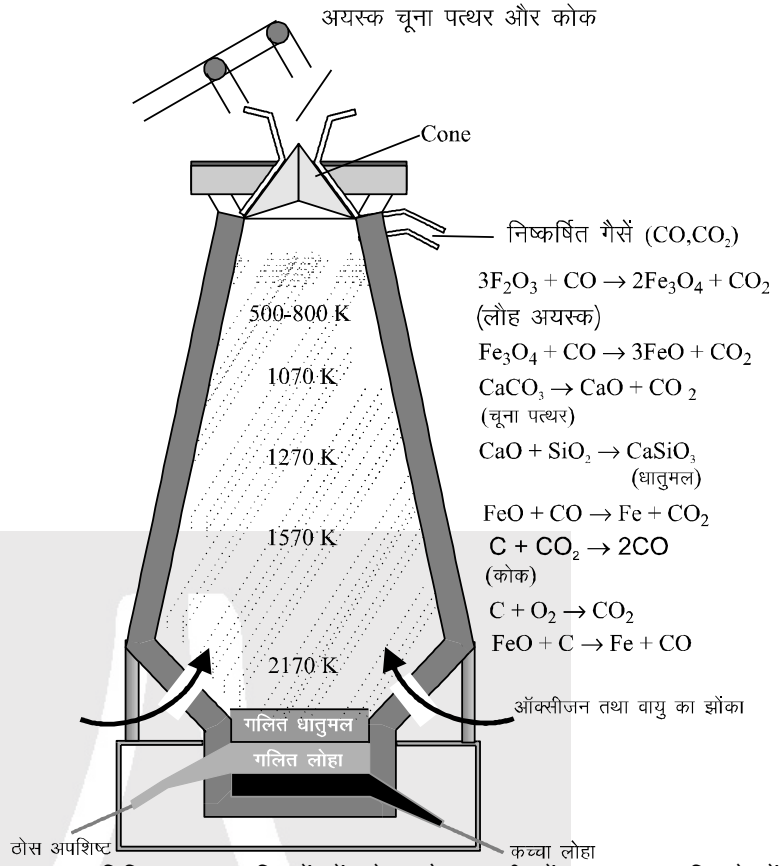


इसे दो सामान्य अभिक्रियाओं के युग्म के रूप में देखा जा सकता है। इनमें से एक में  $\text{FeO}$  का अपचयन हो रहा है तथा दूसरे में  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$  में ऑक्सीकृत हो रहा है—



दोनों अभिक्रियाओं के साथ होने पर समीकरण (12) प्राप्त होती है, जिसमें परिणामी गिब्स ऊर्जा में परिवर्तन निम्नलिखित प्रकार से होता है।  $\Delta G_{(\text{C}, \text{CO})} + \Delta G_{(\text{FeO}, \text{Fe})} = \Delta_r G \quad \dots\dots\dots (14)$

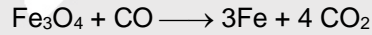
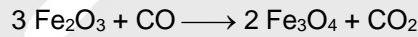
स्वाभाविक है कि परिणामी अभिक्रिया तभी सम्पन्न होगी जब समीकरण (14) में दायां पक्ष ऋणात्मक होगा।  $\Delta G^\circ$  तथा T के मध्य जो वक्र अभिक्रिया (12) को निरूपित करता है, ऊपर की ओर जाता है तथा जो  $C \rightarrow CO$  (C, CO रेखा) परिवर्तन को निरूपित करता है, वह नीचे की ओर जाता है। लगभग 1073K से अधिक ताप पर C, CO रेखा Fe, FeO रेखा के नीचे जा जाती है  $[\Delta G_{(C, CO)} < \Delta G_{(Fe, FeO)}]$ , अतः इस परिसर में कोक, FeO को अपचित करेगा और स्वयं CO में ऑक्सीकृत होगा। इसी प्रकार से  $Fe_3O_4$  एवं  $Fe_2O_3$  का CO द्वारा अपेक्षाकृत कम ताप पर अपचयन, CO तथा  $CO_2$  के वक्रों के प्रतिच्छेदन बिन्दुओं के नीचे होने के आधार पर समझाया जा सकता है।



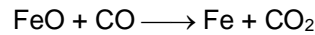
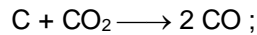
वात्या भट्टी में आयरन ऑक्साइडों का अपचयन विभिन्न ताप परिसरों में होता है। भट्टी में गरम हवा निचले पेंदे से प्रवाहित की जाती है एवं कोयले (कोक) के द्वारा निचले भाग का ताप लगभग 2200 K तक पहुँचा दिया जाता है। इस प्रकार कोयले का दहन इस प्रक्रिया के लिए आवश्यक अधिकतर ऊष्मा की पूर्ति कर देता है। CO व ऊष्मा, भट्टी के ऊपरी भाग की ओर बढ़ती है। भट्टी के ऊपरी भाग की ओर बढ़ती है। भट्टी के ऊपरी भाग में ताप कम होता है तथा ऊपर से आने वाले आयरन के ऑक्साइड ( $Fe_2O_3$  तथा  $Fe_3O_4$ ) विभिन्न पदों में FeO में अपचयित हो जाते हैं।

**निहित अभिक्रियाएँ :** अभिक्रियाएँ भिन्न तापमान पर विभिन्न पदों में सम्पन्न होती है। अतः पृथक् पृथक् अभिक्रियाओं में साम्य स्थापित नहीं हो पाता है।

500–800 K पर (वात्या भट्टी में निम्न ताप परिसर में)



900–1500 K पर (वात्या भट्टी में उच्च ताप परिसर में) –



चूना पत्थर भी CaO में अपघटित हो जाता है। जो, अयस्क से सिलिकेट अशुद्धियों को धातुमल के रूप में निकाल देता है। धातुमल गलित अवस्था में लोहे से अलग हो जाता है।



वात्या भट्टी से प्राप्त लोहे में लगभग 4% कार्बन तथा अन्य अशुद्धियाँ, (जैसे—S, P, Si, Mn) सूक्ष्म मात्रा में उपस्थित रहती हैं यह कच्चे लोहे (पिग आयरन) के नाम से जाना जाता है तथा विभिन्न आकृतियों में ढाला जा सकता है। ढलवाँ लोहा, कच्चे लोहे से भिन्न होता है तथा इसे कच्चे लोहे को, रददी लोहे एवं कोक के साथ गरम हवा के झोंकों द्वारा पिघलाकर बनाया जाता है। इसमें थोड़ा कम कार्बन (लगभग 3%) होता है तथा यह अति कठोर और भंगुर होता है।



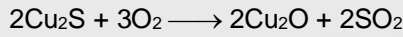
### अन्य अपचयन (Further Reductions) :

पिटवाँ लोहा या आघातवर्ध्य लोहा वाणिज्यिक लोहे का शुद्धतम रूप है और इसे हेमेटाइट की परत चढ़ी हुई परावर्तनी भट्टी में ढलवाँ लोहे की अशुद्धियों को ऑक्सीकृत करके बनाया जाता है। हेमेटाइट कार्बन को कार्बन मोनो ऑक्साइड में ऑक्सीकृत कर देता है,  $Fe_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Fe + 3CO$

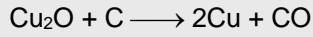
चूने के पत्थर को गालक के रूप में मिलाया जाता है जिससे सल्फर, सिलिकन तथा फॉस्फोरस ऑक्सीकृत होकर धातुमल में चले जाते हैं। धातु को निकाल लिया जाता है और रोलरों पर से गुजार कर धातुमल से मुक्त कर लिया जाता है।

### 2. कॉपर का निष्कर्षण :

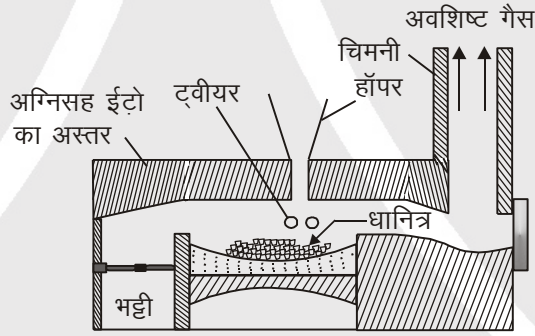
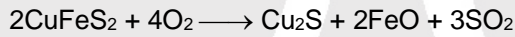
- (a) क्यूप्रस ऑक्साइड से कॉपर का निष्कर्षण [कॉपर (I) ऑक्साइड] : ऑक्साइडों के विरचन के लिए  $\Delta_r G^0$  तथा T के मध्य आरेख में  $Cu_2O$  की रेखा लगभग शिखर पर है अतः कॉपर के ऑक्साइड अयस्कों को कोक के साथ गरम करके सीधे धातु में अपचयित करना अत्यधिक आसान होता है। (विशेषकर 500–600 K के बाद C, CO तथा C,  $CO_2$  दोनों ही रेखाएं आलेख में स्थिति में बहुत नीचे हैं) तथापि बहुत से अयस्क सल्फाइड होते हैं तथा कुछ में लोहा भी हो सकता है। सल्फाइड अयस्कों का भर्जन/गलन करने पर ऑक्साइड प्राप्त होते हैं।



ऑक्साइड को कोक के द्वारा आसानी से धात्विक कॉपर में अपचयित किया जा सकता है।



- (b) कॉपर ग्लास/कॉपर पायराइट से कॉपर का निष्कर्षण (स्वतः अपचयन) : वास्तविक प्रक्रम में, अयस्क को सिलिका मिलाने के बाद परावर्तनी भट्टी में गर्म किया जाता है। भट्टी में आयरन ऑक्साइड, आयरन सिलिकेट के रूप में धातुमल बनाता है तथा कॉपर, कॉपर मेट के रूप में प्राप्त होता है। इसमें  $Cu_2S$  तथा  $FeS$  होते हैं।

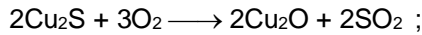
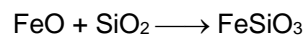
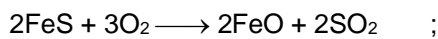


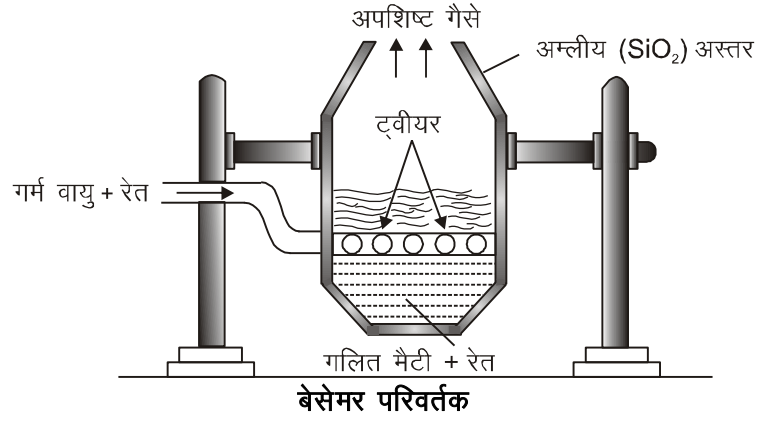
परावर्तनी भट्टी



इसके बाद कॉपर मेट को सिलिका परत चढ़े परिवर्तक (बेसेमर परिवर्तक) में भर दिया जाता है। कुछ सिलिका भी मिलाते हैं तथा बचे हुए  $FeS_2$ ,  $FeO$  तथा  $Cu_2S/Cu_2O$  को धात्विक कॉपर में परिवर्तित करने के लिए गरम वायु के झोंके प्रवाहित करते हैं।

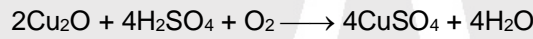
निम्नलिखित अभिक्रियाएं सम्पन्न होती हैं—





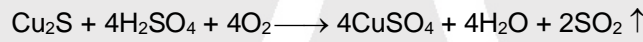
प्राप्त ठोस कॉपर (ताँबा),  $\text{SO}_2$  के निकलने के कारण फफोलेदार दिखाई देता है, इसलिए यह फफोलेदार ताँबा (ब्लिस्टर्ड कॉपर) कहलाता है।

- (c) **निम्न कोटि के अयस्क तथा टुकड़ों से :** निम्न कोटि अयस्क से कॉपर का निष्कर्षण जलीय धातुकर्म से होता है। इसे बेक्टिरिया या अम्ल से निक्षालित करते हैं। क्यूप्राइट ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) या कॉपर ग्लान्स ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) का वायु की उपस्थिति में तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के निक्षालन करने पर  $\text{CuSO}_4$  का एक विलयन प्राप्त होता है तथा अयस्क में उपस्थित अशुद्धि अम्ल में अघुलित रह जाती है। मेलाकाइट हरे,  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  की तनु  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के साथ निक्षालन से भी  $\text{CuSO}_4$  का विलयन प्राप्त होता है।



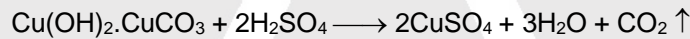
क्यूप्राइट

विलयन



कॉपर ग्लान्स

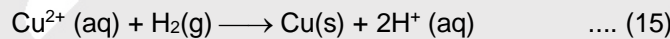
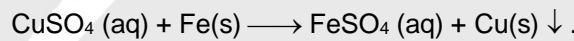
विलयन



मेलाकाइट हरा

विलयन

$\text{CuSO}_4$  विलयन (उपरोक्त से प्राप्त) का वैद्युत अपघटन कराकर  $\text{Cu}$ -धातु प्राप्त की जा सकती है (कैथोड  $\text{Cu}$ -धातु का, एनोड लैड का बना हुआ)  $\text{Cu}$  धातु को कैथोड से एकत्रित करते हैं या इसे आयरन के टुकड़े जो  $\text{Cu}$  से अधिक सक्रिय है से उपचारित करते हैं तो  $\text{CuSO}_4$  विलयन से  $\text{Cu}$  विस्थापित हो जाता है और  $\text{Cu}$  अवक्षेपित हो जाता है। (धातु विस्थापन विधि)

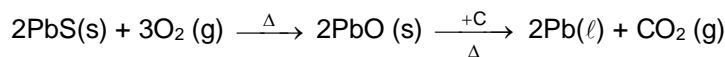


### 3. लेड का निष्कर्षण :

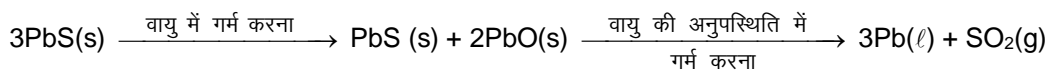
**अयस्क :  $\text{PbS}$  (लेड सल्फाइड)**

तत्व के निष्कर्षण की दो मुख्य विधियाँ हैं :

- (i)  $\text{PbO}$  की प्राप्ति हेतु  $\text{PbS}$  का वायु में भर्जन, एवं फिर कोक या  $\text{CO}$  द्वारा वात्या भट्टी में अपचयन होता है।



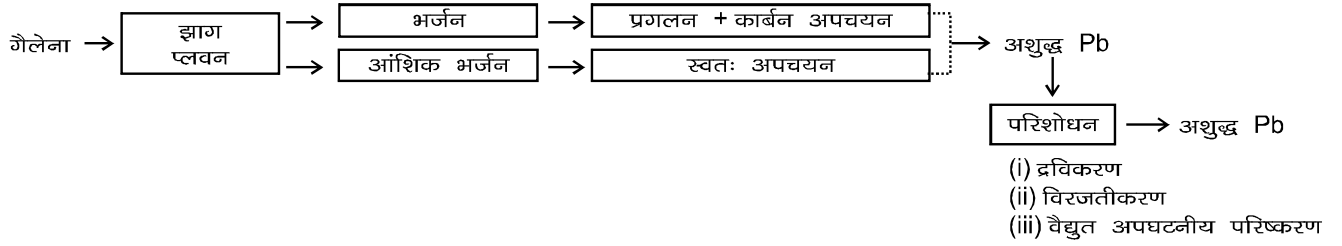
- (ii) सल्फाइड अयस्क का वायु की सीमित आपूर्ति में मध्यम तापमान पर भर्जन किया जाता है, जिससे  $\text{PbS}$  आंशिक रूप से ऑक्सीकृत हो जाता है। कुछ समय पश्चात् वायु का प्रवाह बन्द कर दिया जाता है परावर्तनी भट्टी में ताप बढ़ाकर पदार्थ को गलित किया जाता है। तब मिश्रण का स्व अपचयन निम्नानुसार होता है।







## चार्ट-3 :



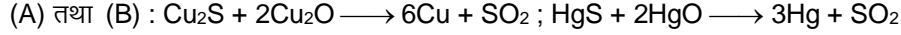
## Solved Example

## Example 1

किसके निष्कर्षण में स्वतः अपचयन प्रक्रम का उपयोग होता है :

- (A) Cu (B) Hg (C) Al (D) Fe

हल.



## Example 2

सल्फाइड अयस्क को ऑक्साइड में बदलने के लिए अपचयन से पहले भर्जित क्यों करते हैं ?

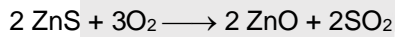
हल.

अधिकतर सल्फाइड अयस्क का  $\Delta_f G^\ominus$ ,  $\text{CS}_2$  तथा  $\text{H}_2\text{S}$  की तुलना में ज्यादा होता है। इसलिए धातु सल्फाइडों के लिए न तो कार्बन और न ही हाइड्रोजन उचित अपचायक अभिकर्मक है। यद्यपि सल्फाइड का इसके ऑक्साइड में भर्जन ऊष्मागतिकीय रूप से उपयोगी है क्योंकि ऑक्साइडों का  $\Delta_f G^\ominus$ ,  $\text{SO}_2$  की तुलना में बहुत कम होता है।

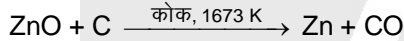
## 4. जिंक का निष्कर्षण :

अयस्क : Zns (जिंक ब्लेंड)

1200 K ताप पर अयस्क का भर्जन वायु के आधिक्य में किया जाता है।



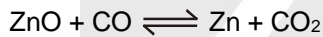
जिंक ऑक्साइड का अपचयन कोक द्वारा किया जाता है। इसमें कॉपर की स्थिति की अपेक्षा ताप अधिक रखा जाता है। गर्म करने के लिए ऑक्साइड की कोक तथा मिट्टी के साथ छोटी-छोटी ईंटे बनाई जाती है।



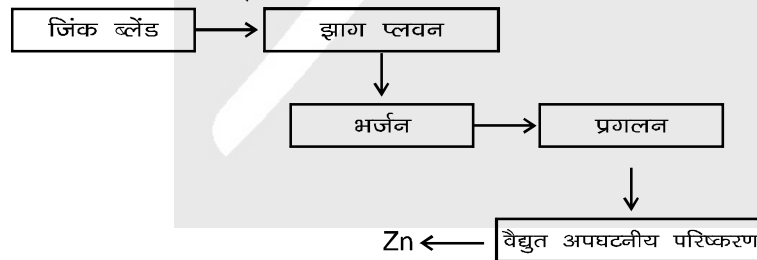
धातु को आसवित कर तथा तीव्र शीतलन द्वारा एकत्र कर लेते हैं।

नोट :

गालक में  $1473 \text{ K}$  (i.e.)  $1200^\circ\text{C}$  ताप पर कार्बनमोनोऑक्साइड द्वारा  $\text{ZnO}$  का अपघटन किया जाता है। यह उत्क्रमणीय अभिक्रिया है तथा साम्य में परिवर्तन के लिए ताप की आवश्यकता होती है। इस ताप पर  $\text{Zn}$  गैस में बदल जाता है। यदि  $\text{Zn}$  व  $\text{CO}_2$  के गैसीय मिश्रण को वात्याभट्टी व शीतलक से आसानी से हटाया जाता है, तो  $\text{Zn}$  का पुनःऑक्सीकरण हो जाता है। अतः  $\text{ZnO}$  की अधिक मात्रा के कारण जिंक चूर्ण प्राप्त होता है।

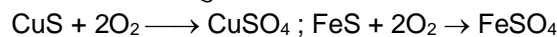


चार्ट-4 :

5. केसीटेराइट ( $\text{SnO}_2$ ) से टिन का निष्कर्षण : इसमें निम्न पद सम्मिलित है।

## (A) शुद्धिकरण :

- (i) पीसना तथा सान्द्रण : अयस्क को पीसा जाता है तथा जल की धारा में धोया जाता है तो हल्के पथरीले पदार्थ (lighter earth) तथा अवांछनीय अशुद्धियाँ दूर हो जाती हैं।
- (ii) वैद्युतचुम्बकीय पृथक्करण : वोल्फ्रेमाइट की चुम्बकीय अशुद्धियाँ दूर की जाती हैं।
- (iii) भर्जन : सान्द्रित अयस्क को वायु की उपस्थिति में गर्म किया जाता है। जब वाष्पीत अशुद्धियाँ ( $\text{S}$ ;  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  तथा  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  के रूप में) पृथक् हो जाती हैं।
- कॉपर पाईराइट्स तथा आयरन की अशुद्धियाँ क्रमशः इनके ऑक्साइड तथा सल्फेट्स में परिवर्तित हो जाती हैं।

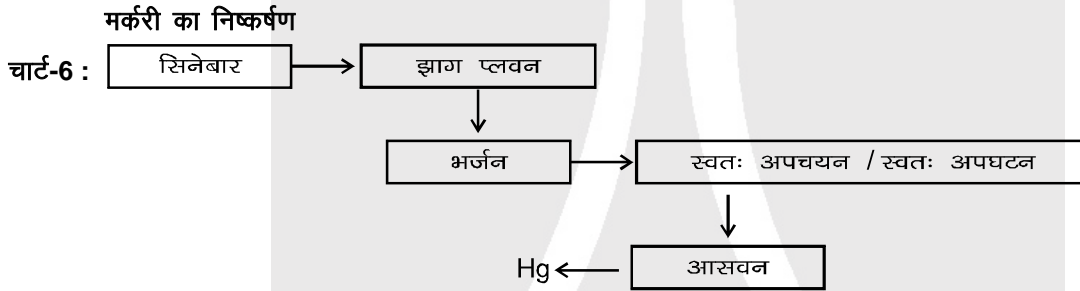
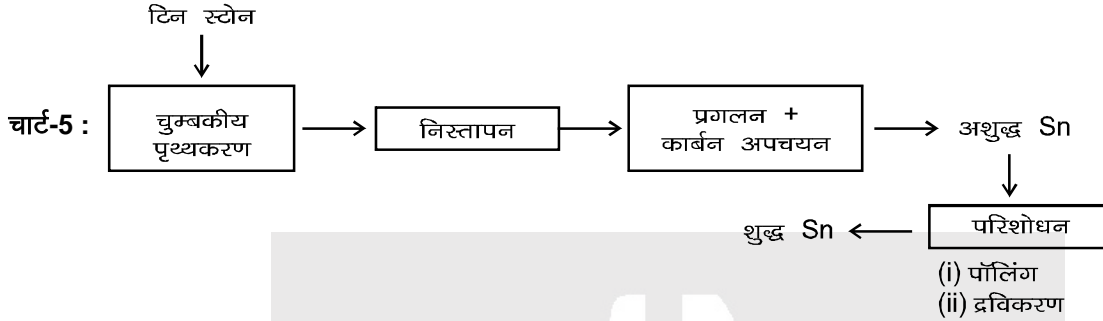
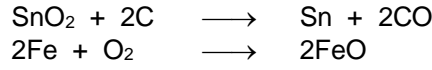




(iv) **निक्षालन** : कॉपर तथा आयरन के सल्फेट को जल में घोला जाता है।

(v) **धावन** : अयस्क को बहते हुए पानी में धोया जाता है भर्जन में उत्पादित उत्कृष्ट आयरन ऑक्साइड हट जाए तथा जो अयस्क प्राप्त होता है वह 60–70% SnO<sub>2</sub> रखता है जिसे काला टिन कहा जाता है।

(B) **प्रगलन** : 1200–1300°C ताप पर एक वैद्युत भट्टी में कार्बन द्वारा SnO<sub>2</sub> का धातु में अपचयन किया जाता है, प्राप्त उत्पाद में कुछ मात्रा में Fe उपस्थित होता है जिसे गलित मिश्रण में वायु के प्रवाह द्वारा पृथक किया जाता है तथा यह FeO के रूप में ऑक्सीकृत हो जाता है। जो कि गलित मिश्रण की सतह पर तैरता रहता है।



## 6. खण्ड (D) : धातुकर्म का वैद्युत रसायन सिद्धान्त

माध्यम :

- जलीय विलयन में** : वैद्युतअपघटन जलीय विलयन में सरलता से सम्पन्न हो सकता है जिनमें उत्पाद जल के साथ अभिक्रिया नहीं करता है। कॉपर तथा जिंक इनके सल्फेटों के जलीय विलयन के वैद्युतअपघटन द्वारा प्राप्त होते हैं।
- अन्य विलायकों में** : वैद्युतअपघटन को जल की तुलना में अन्य विलायकों में आसानी से करते हैं। फ्लोरीन जल के साथ तीव्रता से अभिक्रिया करता है तथा निर्जलीय HF में घुलित KHF<sub>2</sub> के वैद्युतअपघटन द्वारा प्राप्त होता है।
- पिघले हुये गलित में** : तत्व जो कि जल के साथ अभिक्रिया करते हैं प्रायः इनके आयनिक लवणों के पिघले हुये गलित से निष्कर्षित होते हैं। एलुमिनियम Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> व क्रायोलाइट Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] के गलित मिश्रण के वैद्युतअपघटन द्वारा प्राप्त होती है। सोडियम व क्लोरीन दोनों गलित NaCl के वैद्युतअपघटन से प्राप्त होती है। इस स्थिति में CaCl<sub>2</sub> के भार का दो/तीन भाग अशुद्धि के रूप में गलनांक बिन्दु को 803 से 505°C तक कम करने के लिए मिलाते हैं।

**धातुकर्म का वैद्युतरसायनिक सिद्धान्त :**

वैद्युतअपघटनीय अपचयन को इलेक्ट्रोडों के मध्य युग्मन द्वारा प्रेरित अपचयन की एक तकनीक के रूप में समझ सकते हैं। अधिक ऋणात्मक  $\Delta G$  के साथ एक भौतिक प्रक्रम/बाह्य स्रोत मुक्त ऊर्जा को विभव द्वारा प्राप्त कर सकते हैं वह ऊष्मागतिकी सम्बन्ध में प्रयुक्त इलेक्ट्रोडों से प्राप्त होता है।

$$\Delta G = -nFE \quad \dots\dots\dots(i)$$

यहाँ पर n स्थानान्तरित इलेक्ट्रॉनों की संख्या है, F फैराडे नियतांक (F = 96.5 kJ/mol) तथा E<sup>0</sup> निकाय में निर्मित रेडॉक्स युग्मन का इलेक्ट्रोड विभव है।

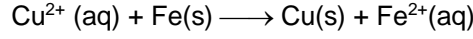
इस प्रकार आन्तरिक व बाह्य प्रक्रमों की कुल गिब्स ऊर्जा है।

$$\Delta G + \Delta G (\text{बाह्य}) = \Delta G - nFE_{\text{ext}}$$

यदि बाह्य स्रोत का विभवान्तर,  $E_{\text{ext}} = -\frac{\Delta G}{nF}$  से अधिक होता है तो

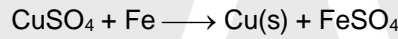


अपचयन ऊष्मागतिकी रूप से सम्भव (feasible) होता है, अतः सम्पूर्ण प्रक्रम मुक्त ऊर्जा में कमी के साथ सम्पन्न होता है। अधिक क्रियाशील धातुओं के लिए इलेक्ट्रोड विभव का मान अधिक ऋणात्मक होता है। इसलिए इनका अपचयन कठिन होता है। यदि दो सम्बंधित  $E^0$  मानों का अन्तर धनात्मक  $E^0$  से सम्बन्धित है तब परिणामस्वरूप समीकरण (i) में ऋणात्मक  $\Delta G^0$  होता है। तब कम क्रियाशील धातु विलयन से बाहर चली जायेगी तथा अतिक्रियाशील धातु विलयन में चली जायेगी अर्थात्



साधारण वैद्युतअपघटन में,  $M^{n+}$  आयन ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (कैथोड) पर विसर्जित हो निक्षेपित होते हैं। उत्पन्न धातु की क्रियाशीलता तथा इलेक्ट्रोडों के रूप में उपयुक्त पदार्थ का उपयोग सावधानीपूर्वक करना चाहिए। कई बार गलित पदार्थ को अधिक चालक बनाने के लिए गालक बनाते हैं।

**जलीय धातुकर्म** : आपेक्षिक निम्न धातु मध्यम ताप पर जलीय विलयन में अयस्कों व खनिजों के साथ ही साथ धातुओं व इनके यौगिकों का प्रक्रम जलीय धातुकर्म कहलाता है। आवश्यकतानुसार कार्बनिक अभिकर्मक भी प्रयुक्त होते हैं। यह प्रक्रम मुख्यतः निम्न श्रेणी के अयस्कों के निष्कर्षण का प्रक्रम है। कॉपर को निम्न श्रेणी के अयस्क से जलीय धातुकर्म द्वारा निष्कर्षित करते हैं यह अम्ल व जीवाणु के प्रयोग से निष्कालित होता है।  $\text{Cu}^{2+}$  युक्त विलयन आयरन छीलन या  $\text{H}_2$  के साथ अभिक्रिया करता है।

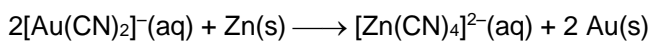
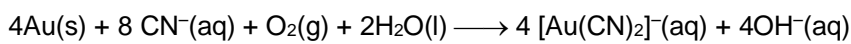
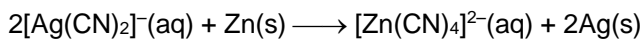
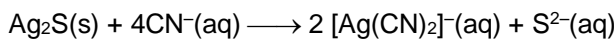


अयस्कों, सान्द्रताओं या द्वितीयक पदार्थों से धातुओं के निष्कर्षण के लिए जलीय धातुकर्म प्रक्रम में तीन आधारभूत पद आवश्यक रूप से होते हैं। जलीय विलयन (निष्कालन) में मूल्यवान धातु का विलायकन, निष्कालित विलयन का शुद्धिकरण तथा वैद्युतअपघटन या कुछ वैद्युतधनात्मक धातुओं को मिलाकर शुद्ध विलयनों से धातु की पुनः प्राप्ति।

**कुछ धातुएँ जलीय धातुकर्म द्वारा निम्न प्रकार से प्राप्त होती हैं :**

**(A) Ag व Au का निष्कर्षण** : धातुएँ जैसे Au तथा Ag को वैद्युतधनात्मक धातुएँ उदाहरण के लिए Zn द्वारा इनके लवण विलयनों से अवक्षेपित कर सकते हैं।

धात्विक Ag तनु NaCN विलयन में इसके अयस्क से घुल जाता है तथा प्राप्त विलेय Zn छीलन के साथ अभिक्रिया करता है जब Ag अवक्षेपित होता है। विलयन में प्रवाहित वायु  $\text{Na}_2\text{S}$  को ऑक्सीकृत कर देती है। धातुएँ जैसे सिल्वर, गोल्ड का  $\text{CN}^-$  के साथ निष्कालन एक ऑक्सीकरण अभिक्रिया है ( $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$  या  $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+$ )



यहाँ Zn एक अपचायक की तरह कार्य करता है।



(B) एलुमिनियम का निष्कर्षण : इसमें निम्न प्रक्रम सम्मिलित हैं।

(a) बॉक्साइट का शुद्धिकरण :

<p><b>(i) बेयर प्रक्रम :</b> (अशुद्धियों के रूप में <math>Fe_2O_3</math> तथा सिलिकेट युक्त लाल बॉक्साइट के लिये प्रयुक्त होता है) <math>Al_2O_3 \cdot 2H_2O + 2NaOH \xrightarrow[8 \text{ atm}]{190^\circ C} 2NaAlO_2(\text{घुलनशील}) + 3H_2O</math> <math>Fe_2O_3</math> (अघुलनशील) छानकर लाल मड (mud) के रूप में पृथक् होता है। विलयन को जल से तनु करते हैं तथा ताजा बने हुये <math>Al(OH)_3</math> से बीजारोपण (seeded) करते हैं। यह <math>Al(OH)_3</math> के अवक्षेपण को प्रेरित करता है। <math>Al(OH)_3</math> को छानते हैं विलयन में सिलिकेट शेष रह जाते हैं। <math>NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow NaOH + Al(OH)_3 \downarrow</math> <math>2Al(OH)_3 \xrightarrow{1473 \text{ K } \Delta} Al_2O_3 + 3H_2O</math></p>	<p><b>(ii) हॉल प्रक्रम :</b> (अशुद्धियों के रूप में <math>Fe_2O_3</math> तथा सिलिकेट युक्त लाल बॉक्साइट के लिए प्रयुक्त होता है।) <math>Al_2O_3 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{Fuse}} 2NaAlO_2(\text{घुलनशील}) + CO_2 + 2H_2O</math> <math>2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 \xrightarrow{60^\circ C} 2Al(OH)_3 \downarrow + Na_2CO_3</math> <math>2Al(OH)_3 \xrightarrow{1473 \text{ K } \Delta} Al_2O_3 + 3H_2O</math></p>	<p><b>(iii) सर्पेक प्रक्रम :</b> (सिलिका अशुद्धि युक्त सफेद बॉक्साइट के लिए प्रयुक्त होता है) <math>Al_2O_3 \cdot 2H_2O + 3C + N_2 \xrightarrow[\text{विद्युत भट्टी}]{1800^\circ C} 2AlN + 3CO + 2H_2O</math> <math>2AlN + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + NH_3</math> <math>SiO_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + Si</math> सिलिकॉन इस ताप पर वाष्पशील होते हैं। <math>2Al(OH)_3 \xrightarrow{1473 \text{ K } \Delta} Al_2O_3 + 3H_2O</math></p>
---	---	---

(b) वैद्युतअपघटनीय अपचयन (हॉल-हेरॉल्ट प्रक्रम) :

इसके धातुकर्म में शुद्ध  $Al_2O_3$  में  $Na_3AlF_6$  (क्रायोलाईट) या  $CaF_2$  (फ्लोरस्पायर) मिलाया जाता है, जिससे मिश्रण का गलनांक कम हो जाता है और इसमें चालकता आ जाती है। गलित अपचयस्क (गैंग) (मैट्रिक्स) का वैद्युतअपघटन किया जाता है। स्टील के कैथोड तथा ग्रेफाइट के ऐनोड उपयोग में लेते हैं। यहाँ  $Al_2O_3$  के धातु में अपचयन के लिए ग्रेफाइट के ऐनोड उपयोगी होते हैं।

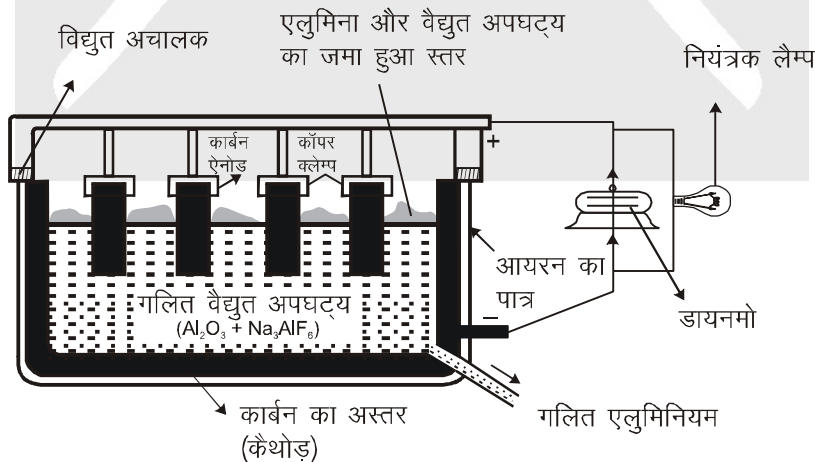
सम्पूर्ण अभिक्रिया इस प्रकार होती है:  $2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$

वैद्युतअपघटन की यह विधि **हॉल-हेरॉल्ट प्रक्रम** के नाम से सुप्रसिद्ध है। गलित द्रव्य का वैद्युतअपघटन एक वैद्युतअपघटनी सेल में, कार्बन इलेक्ट्रोड का प्रयोग करके किया जाता है। ऐनोड पर उत्सर्जित ऑक्सीजन ऐनोड के कार्बन से अभिक्रिया करके  $CO$  एवं  $CO_2$  बनाती है। इस प्रकार एलुमिनियम के प्रत्येक किलोग्राम के उत्पादन के लिए कार्बन ऐनोड का लगभग 0.5 किलोग्राम कार्बन जल जाता है। वैद्युतअपघटनी अभिक्रियाएं निम्न हैं।

**कैथोड पर :**  $Al^{3+}(\text{गलित}) + 3e^- \rightarrow Al(l)$

**ऐनोड पर :**  $C(s) + O^{2-}(\text{गलित}) \rightarrow CO(g) + 2e^-$

$C(s) + 2O^{2-}(\text{गलित}) \rightarrow CO_2(g) + 4e^-$

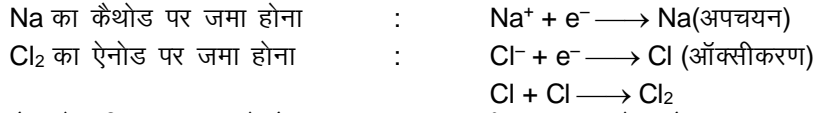


वैद्युत अपघटनीय सेल

**Na का निष्कर्षण :**  $NaCl$  तथा  $CaCl_2$  के गलित मिश्रण को डाउन सेल में लेते हैं जो वृत्ताकार आयरन कैथोड व कार्बन ऐनोड का बना होता है। इसमें वैद्युत धारा प्रवाहित करने पर निम्न अभिक्रियाएँ होती हैं :

$NaCl$  का आयनन

:  $NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$



कास्टनर सैल में गलित NaOH के वैद्युत अपघटन द्वारा भी Na प्राप्त होता है।

### Solved Example

**Example 1** बॉक्साइट में मुख्यतः अशुद्धियाँ पाई जाती हैं।

(A) CuO (B) ZnO (C) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D) SiO<sub>2</sub>

**हल.** (C) लाल बाक्साइट में Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> अशुद्धि के रूप में होता है तथा श्वेत बाक्साइट में SiO<sub>2</sub> अशुद्धि के रूप में होता है। अतः (C) तथा (D) विकल्प सही हैं।

**Example 2** वैद्युत-अपघटन अपचयन द्वारा साधारणतः कौनसी धातु का अपचयन के द्वारा निष्कर्षण होता है, तथा क्यों ?

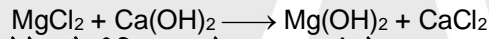
**हल.** सोडियम, एलुमिनियम, मैग्नीशियम आदि का निष्कर्षण उनके गलित लवण (fused salts) के वैद्युत-अपघटन अपचयन द्वारा होता है क्योंकि ये अधिक क्रियाशील तथा वैद्युत धनात्मक तत्व हैं। ये स्वयं प्रबल अपचायक अभिकर्मक की तरह व्यवहार करते हैं। इसलिए इन्हें किसी भी रासायनिक विधि द्वारा निष्कर्षित नहीं कर सकते हैं।

### 6. मैग्नीशियम का निष्कर्षण :

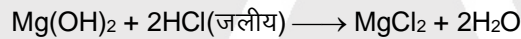
(i) **कार्नेलाइट से** : अयस्क को हाइड्रोजन क्लोराईड के वातावरण में गर्म कर निर्जलीय किया जाता है और गलित निर्जलीय क्लोराईडो के मिश्रण का वैद्युतअपघटन करते हैं।

(ii) **समुद्र के पानी से (डॉउ प्रक्रम)** : समुद्र के पानी में 0.13% मैग्नीशियम क्लोराईड और सल्फेट के रूप में होता है। जिसमें की निम्न पद सम्मिलित है :

(a) **बुझे हुये चूने (slaked lime) के द्वारा मैग्नीशियम का मैग्नीशियम हाइड्रॉक्साइड के रूप में अवक्षेपण :**

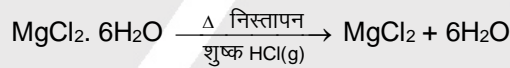


(b) **हैक्साहाइड्रेटेड मैग्नीशियम क्लोराईड का संश्लेषण :**

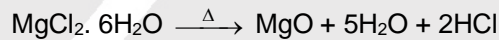


विलयन का सान्द्रण और क्रिस्टलीकरण कराने पर MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O के क्रिस्टल बनते हैं।

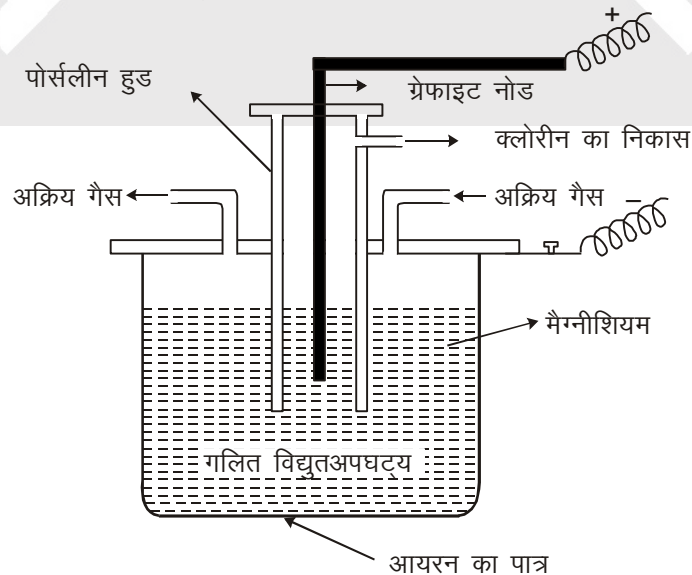
(c) **निर्जलीय मैग्नीशियम क्लोराईड का संश्लेषण :**



इसको गर्म करके निर्जलीकृत नहीं किया जाता है। क्योंकि यह जलअपघटित हो जाता है

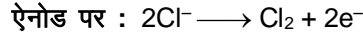
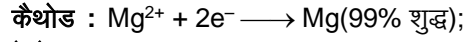
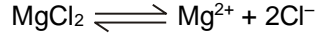


(d) **गलित निर्जलीय MgCl<sub>2</sub> का वैद्युत अपघटनीय अपचयन :**



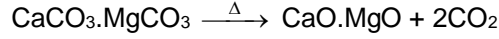


उपरोक्त किसी भी विधि से प्राप्त मैग्नीशियम क्लोराईड को संगलित कर 973–1023 K ताप के मध्य इसमें NaCl और CaCl<sub>2</sub> को मिलाया जाता है। संगलित मिश्रण का वैद्युत अपघटन कराने पर मैग्नीशियम कैथोड (आयरन पात्र) पर प्राप्त होता है और क्लोरीन ग्रेफाइट के ऐनोड पर मुक्त होती है।

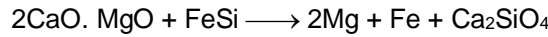


कोल गैस (coal gas) की धारा को पात्र में प्रवाहित किया जाता है ताकि मैग्नीशियम धातु का ऑक्सीकरण रोका जा सके। द्रवित अवस्था में जो मैग्नीशियम प्राप्त होती है उसे कम दाब पर आसवन विधि द्वारा शुद्ध कर लिया जाता है। (873 K पर Hg का 1 mm ).

(iii) डोलोमाइट से : सान्द्रित अयस्क को उच्च तापमान पर निस्तापित किया जा सकता है।

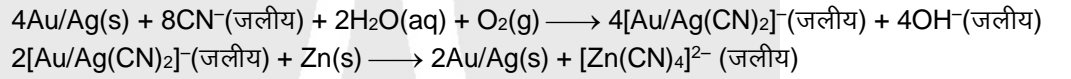


1273 K ताप पर तथा कम दाब पर फेरोसिलिकॉन द्वारा अपचयित करते हैं।

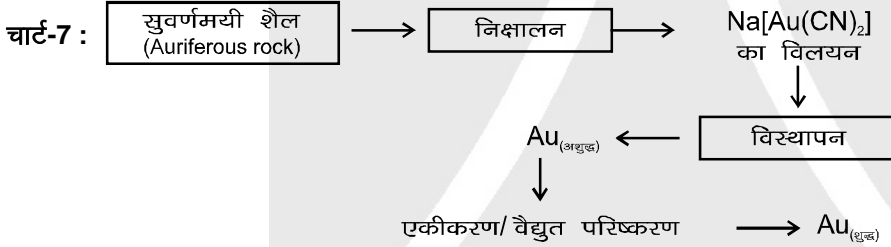


### 7. गोल्ड तथा सिल्वर का निष्कर्षण (मैक-ऑर्थर फोरेस्ट सायनाइड विधि) :

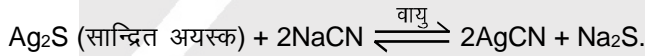
(a) प्राकृतिक अयस्क से : गोल्ड तथा सिल्वर के निष्कर्षण में धातु का CN<sup>-</sup> के साथ निक्षालन सम्मिलित होता है। यह एक ऑक्सीकरण अभिक्रिया (Ag → Ag<sup>+</sup> या Au → Au<sup>+</sup>) है धातु को विस्थापन विधि द्वारा बाद में पुनः प्राप्त कर लिया जाता है।



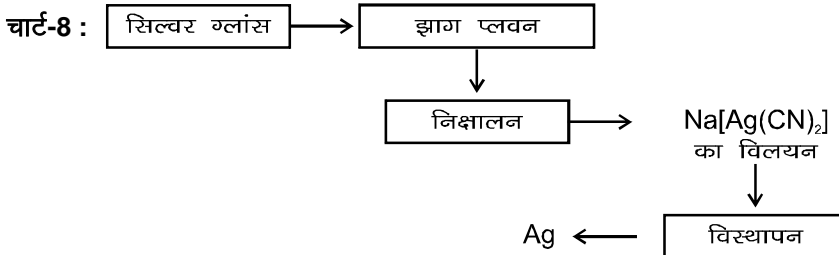
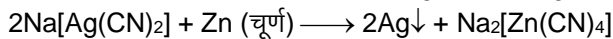
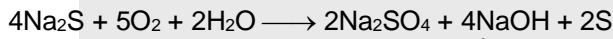
नोट : वायु या ऑक्सीजन की उपस्थिति में निक्षालन प्रक्रम सम्पन्न होता है। जो धातु M (Ag / Au) को M<sup>+</sup> में ऑक्सीकृत कर देता है। जो CN<sup>-</sup> से अभिक्रिया कर घुलनशील संकुल, [M(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> बनाता है।



(b) अर्जेंटाइट अयस्क से :



Ag<sub>2</sub>S तथा AgCN साम्य में है इसलिए Na<sub>2</sub>S वायु द्वारा Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> में ऑक्सीकृत हो जाता है। इस प्रकार साम्य दांयी ओर स्थानान्तरित हो जाता है।



## 7. खण्ड (E) : अशुद्ध धातु का शुद्धिकरण या परिष्करण

### (D) धातुओं का शुद्धिकरण या शोधन :

अपचयन प्रक्रम से प्राप्त धातुओं में कुछ अशुद्धियाँ शेष रह जाती हैं, इसलिए उनका शोधन किया जाना चाहिए। शोधन तकनीक भिन्न-भिन्न धातुओं के लिए भिन्न होती है एवं इस बात पर निर्भर करती है कि धातु किस उपयोग में ली जानी है। कभी-कभी शोधन के दौरान कुछ अतिरिक्त पदार्थ मिलाये जाते हैं, ताकि धातु में विशिष्ट गुण उत्पन्न किये जा सकें। कुछ स्थितियों में शोधन के दौरान मूल्यवान सहउत्पाद प्राप्त होते हैं। जैसे, Ag, Au, Pt आदि, जो कि अशुद्धि के रूप में उपस्थित हो सकते हैं।

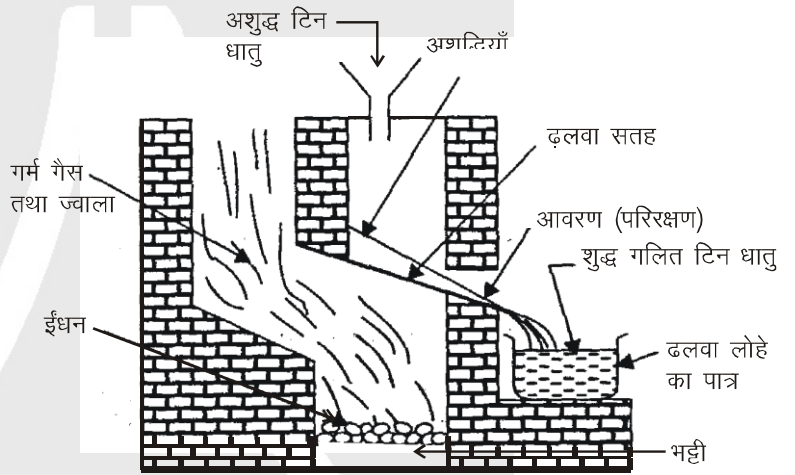
निम्न तकनीकों के अलावा बहुत सी तकनीकें उपलब्ध हैं।

**भौतिक विधि :** इस विधि में निम्न प्रक्रम होते हैं।

(I) **द्रवीकरण प्रक्रम :** इस प्रक्रम का उपयोग उस धातु के शुद्धिकरण के लिए होता है जो स्वयं ही तेजी से गलनीय हो लेकिन इसमें उपस्थित अशुद्धियाँ गलनीय न हो अर्थात् अशुद्धियाँ अगलनीय हो। दूसरे शब्दों में यह कह सकते हैं कि जिस धातु का शुद्धिकरण करना हो उसका गलनांक बिन्दु उससे संयोजित अशुद्धियों से कम होना चाहिए। इस प्रक्रम का उपयोग Sn तथा Zn के शुद्धिकरण तथा Zn-Ag मिश्रधातु से जो पार्कस विधि के अन्त पर प्राप्त होता है व केवल Pb अशुद्धि रखता है में से Pb को हटाने के लिए किया जाता है।

**उदाहरण :**

**अशुद्ध टिन धातु का शुद्धिकरण :** अशुद्ध टिन धातु अशुद्धि के रूप में Cu, Fe, W इत्यादि रखती है। अशुद्ध अयस्क को परावर्तनी भट्टी के ढाल पर रखकर साधारण गर्म करते हैं। तब भट्टी का ताप टिन धातु के गलनांक बिन्दु के बराबर पहुंच जाता है। यह धातु अशुद्धि की तुलना में तेजी से गलने लगती है व ढलवा पट्टी से फिसलकर नीचे आ जाती है व ठोस अगलनीय अशुद्धियाँ (ड्रोस) ढलवा पट्टी पर बची रह जाती है। ढलवा (cast) लौहे के पात्र में शुद्ध टिन धातु गलित अवस्था में एकत्र हो जाती है। इस प्रकार प्राप्त धातु कच्चा टिन (pig tin) कहलाती है।



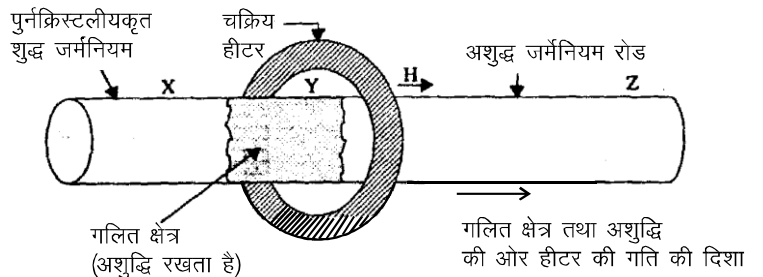
चित्र द्रवीकरण विधि द्वारा टिन धातु का शुद्धिकरण

**कच्चे जिंक का शुद्धिकरण :** कच्चे जिंक या spelter को परावर्तनी भट्टी के ढाल पर रखकर गर्म करते हैं गलित जिंक बहकर नीचे जा जाता है जबकि अगलनीय अशुद्धियाँ ढाल पर बची रह जाती है।

(II) **प्रभाजी आसवन प्रक्रम :** यह प्रक्रम उन धातुओं के शुद्धिकरण के लिए प्रयुक्त होता है जिनमें धातु वाष्पशील व अशुद्धि अवाष्पशील व इसके विपरीत हो। इस प्रक्रम द्वारा Zn, Cd तथा Hg का शुद्धिकरण होता है।

(III) **मण्डल परिष्करण प्रक्रम (प्रभाजी क्रिस्टलीकरण विधि) :**

इस प्रक्रम का उपयोग तब होता है जब धातु का अतिशुद्ध रूप किसी विशिष्ट कार्य के लिए आवश्यक हो। उदाहरण के लिए Si तथा Ge का उपयोग अर्द्धचालक में होता है। इसलिए इसे इस विधि से शुद्ध करते हैं। मण्डल परिष्करण विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि अशुद्ध गलित धातु को धीरे-धीरे ठण्डा करने पर शुद्ध धातु के क्रिस्टल जमा हो जाते हैं जबकि अशुद्धियाँ गलित धातु के बचे भाग में शेष रह जाती हैं।



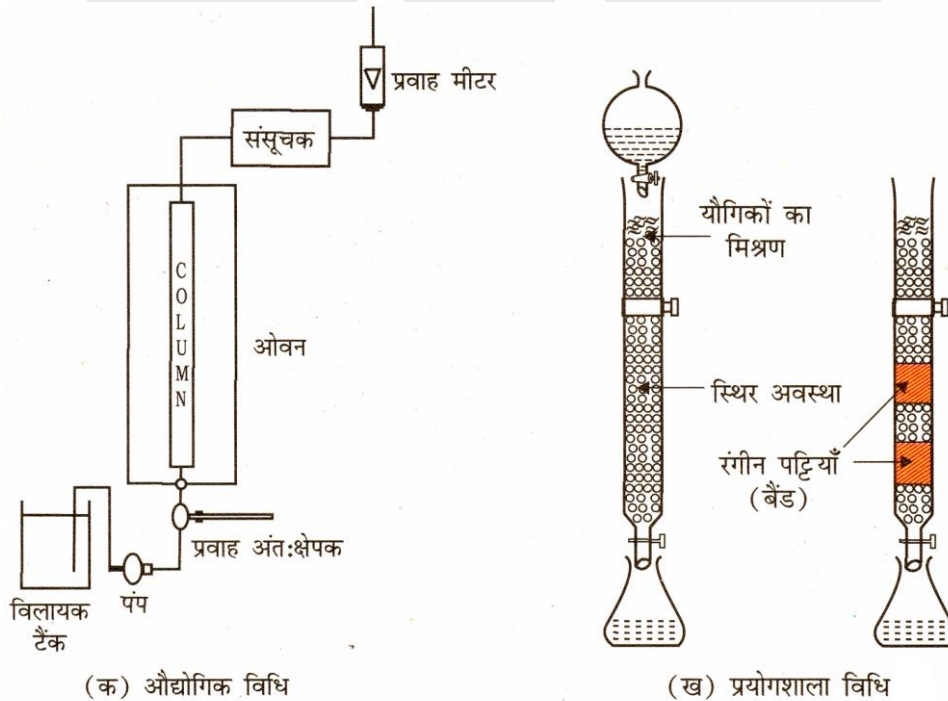
चित्र जर्मनियम धातु का क्षेत्रीय शुद्धिकरण

जर्मनियम धातु जो अर्द्धचालक युक्ति बनाने में काम आता है को मण्डल परिष्करण विधि द्वारा शोधन करते हैं। अशुद्ध जर्मनियम धातु जिसका शोधन करना है उसे छड़ के रूप में लेते हैं। इस छड़ के चारों तरफ चक्रीय हीटर H लगा रहता है। यह हीटर छड़ की लम्बाई पर धीरे-धीरे धूमता है। जब हीटर अशुद्ध जर्मनियम छड़ के बांये सिरे के अन्त पर होगा जर्मनियम छड़ उस स्थान पर से संकरी हो जाती है। अब जब हीटर को दांये सिरे की ओर बढ़ाते हैं तब पहले वाली स्थिति की गलित धातु ठण्डी होने लगती है तथा रॉड के X क्षेत्र पर शुद्ध धातु का क्रिस्टलीकरण होता है। जर्मनियम छड़ के प्रारम्भिक क्षेत्र X में जो अशुद्ध उपस्थित होती है, जिसे समीपस्थ गलन क्षेत्र Y में से प्रवाहित किया जाता है। अब, हीटर को धीरे-धीरे जर्मनियम छड़ के दांये ओर खिसकाते हैं, तो अशुद्धि भी दांयी ओर खिसकती जाती है लेकिन गलित क्षेत्र में नहीं जाती। अन्तः जर्मनियम छड़ के बांये अन्तिम क्षेत्र Z तक पहुच जाती है और जर्मनियम छड़ के बांये अन्तिम क्षेत्र Z से अशुद्धि हटा देते हैं। शेष बची हुई छड़ उच्च शुद्ध जर्मनियम धातु की होती है। जर्मनियम के अतिरिक्त सिलिकॉन और गेलियम को भी अर्द्धचालक की तरह उपयोग में लेते हैं और इसे भी मण्डल परिष्करण प्रक्रम द्वारा परिशोधित करते हैं।

#### (IV) वर्णलेखिकी (क्रोमैटोग्राफी) विधियाँ (Chromatographic methods) :

यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि अधिशोषक पर मिश्रण के विभिन्न घटकों का अधिशोषण अलग-अलग होता है। मिश्रण को द्रव या गैसीय माध्यम में रखा जाता है जो कि अधिशोषक में से गुजरता है। स्तम्भ में विभिन्न घटक भिन्न-भिन्न स्तरों पर अधिशोषित हो जाते हैं। बाद में अधिशोषित घटक उपयुक्त विलायकों (निक्षालक) द्वारा निक्षालित कर लिए जाते हैं। गतिशील माध्यम की भौतिक अवस्था, अधिशोषक पदार्थ की प्रकृति एवं गतिशील माध्यम के गमन के प्रक्रम पर भी निर्भर होने के कारण इसे वर्णलेखिकी\* नाम दिया जाता है। इस प्रकार की एक विधि में काँच की नली में  $Al_2O_3$  का एक स्तम्भ बनाया जाता है तथा गतिशील माध्यम जिसमें अवयवों का विलयन उपस्थित होता है, द्रव प्रावस्था में होता है। यह स्तम्भ-वर्णलेखिकी (कॉलम क्रोमैटोग्राफी) का एक उदाहरण है।

यह सूक्ष्म मात्रा में पाए जाने वाले तत्वों के शुद्धिकरण और शुद्ध किए जाने वाले तत्व तथा अशुद्धियों के रासायनिक गुणों में अधिक भिन्नता न होने की स्थिति में, शुद्धिकरण के लिए अत्यधिक उपयोगी होती है। अनेक वर्णलेखिकी तकनीक हैं, जैसे कि पेपर वर्णलेखिकी, स्तम्भ वर्णलेखिकी, गैस वर्णलेखिकी आदि। स्तम्भ वर्णलेखिकी में प्रयुक्त प्रक्रम को चित्र में दर्शाया गया है।



कॉलम क्रोमैटोग्राफी का व्यवस्थात्मक चित्र





## 7.1. रासायनिक विधियाँ

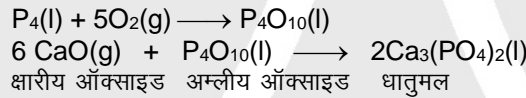
इन विधियों में निम्न विधियों को सम्मिलित किया गया है :

### (I) ऑक्सीकारी परिशोधन :

जब धातु में उपस्थित अशुद्धि ऑक्सीजन के लिए अधिक बंधुता रखती है तथा धातु की तुलना में शीघ्रता से ऑक्सीकृत हो जाती है तब इस प्रक्रम का उपयोग करते हैं। इन ऑक्साइडों को निम्न प्रकार से पृथक् किया जा सकता है।

- ऑक्साइड धातु की सतह पर एक तलछट बनाते हैं। इस तलछट को आसानी से मथन के द्वारा पृथक् किया जा सकता है।
- यदि ऑक्साइड वाष्पशील है तो यह भट्टी के मुँह से बाहर निकल जाते हैं।
- भट्टी की आन्तरिक सतह के अस्तर के साथ ऑक्साइड एक धातुमल का निर्माण करते हैं जिसे पृथक् किया जा सकता है धातुमल के निर्माण के दौरान अस्तर गालक की तरह कार्य करता है।  
यह प्रक्रम मुख्यतः धातुओं जैसे Pb, Ag, Cu, Fe आदि के शोधन के लिए प्रयुक्त होता है। इस प्रक्रम में गलित अशुद्ध धातु का कई प्रकार से ऑक्सीकरण करते हैं।

- बेसेमरीकरण (आयरन का शुद्धिकरण) :** वात्या भट्टी से प्राप्त आयरन एक भंगूर पदार्थ है। यह ढलवा या पिटवा लोहा कहलाता है। यह लगभग 4% तात्विक C तथा अन्य अशुद्धियाँ जैसे तात्विक Si, P, S व Mn की सूक्ष्म मात्रा युक्त है जो कि भट्टी के अपचायक वातावरण में इनके योगिकों से बनते हैं। आयरन के शुद्धिकरण एवं इसके स्टील में रूपान्तरण के लिए अधिकांश विधियों में से केवल क्षारीय ऑक्सीजन प्रक्रम या ऑक्सीकारी शोधन महत्वपूर्ण विधि है। वात्या भट्टी द्वारा गलित आयरन को क्षारीय ऑक्साइड जैसे CaO से अस्तरित भट्टी में लगभग 20 मिनट के लिए शुद्ध O<sub>2</sub> गैस के जेट (jet) तक खुला छोड़ देते हैं। आयरन में उपस्थित अशुद्धियाँ ऑक्सीकृत हो अम्लीय ऑक्साइड बनाती हैं जो क्षारीय CaO से अभिक्रिया कर गलित धातुमल बनाती हैं जो छिद्रित नहीं होता है। फास्फोरस उदाहरण के लिए P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> में ऑक्सीकृत होता है, जो CaO से अभिक्रिया कर गलित Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> देता है।

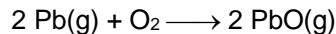


क्षारीय ऑक्साइड अम्लीय ऑक्साइड धातुमल

Mn को धातुमल में प्रवाहित करते हैं क्योंकि इसका ऑक्साइड क्षारीय होता है व SiO<sub>2</sub> से अभिक्रिया कर गलित मेन्नीज सिलिकेट देता है।

यह प्रक्रम इस्पात देता है जो लगभग 1% कार्बन किन्तु P तथा S की अतिसूक्ष्म मात्रा युक्त है। सामान्यतः द्रव इस्पात का संघटन रासायनिक विश्लेषण द्वारा नियंत्रित होता है तथा ऑक्सीजन व अशुद्ध आयरन की प्रयुक्त मात्रा कार्बन व अन्य अशुद्धियों की इच्छित सान्द्रता को प्राप्त करने के लिए उचित है।

- खर्परण (लेड का निष्कासन) :** इस प्रक्रम में गलित अशुद्ध धातु को खप्पर (cupel) में गर्म करते हैं। जो कि नौका-आकृति का होता है जो अस्थि-राख या सीमेन्ट का बना होता है तथा गलित धातु पर वायु को प्रवाहित करते हैं। अशुद्धियाँ ऑक्सीकृत हो जाती हैं तथा उत्पन्न वाष्पशील ऑक्साइड वायु के विस्फोट के साथ मुक्त हो जाते हैं। शुद्ध धातु खप्पर (cupel) में शेष रह जाती है। सिल्वर में उपस्थित लेड (Pb) की अशुद्धि को खर्परण प्रक्रम द्वारा दूर किया जाता है।



- पृथक्करण प्रक्रम (PARTING PROCESS) :** Ag, Cu, Zn व कई बार Pb आदि अशुद्धियों युक्त कच्चे सोने (crude gold) को मार्क आर्थर-फारेस्ट सायनाइड व क्लोरीनीकरण प्रक्रम द्वारा प्राप्त करते हैं। Zn व Pb को खर्परण प्रक्रम द्वारा दूर किया जाता है। Cu व Ag को पृथक्करण प्रक्रम द्वारा दूर किया जाता है।

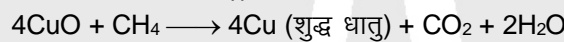
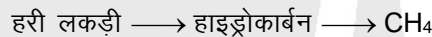
- सल्फ्यूरिक अम्ल या नाइट्रिक अम्ल के साथ पृथक्करण :** गोल्ड इन अम्लों से अभिक्रिया नहीं करता है जबकि Cu व Ag इन अम्लों में घुल जाते हैं। यदि एक अशुद्ध नमूने में Au अवयव 30% से अधिक है तब Cu व Ag भी अम्ल से अभिक्रिया नहीं करते हैं। इसलिए अम्ल उपचार से पहले इस गोल्ड अवयव को लगभग 25% (quartation) तक अपचयित करने के लिए Ag की आवश्यक मात्रा के साथ अशुद्ध नमूने को गलाते हैं। जल में दानेदार हो जाने के पश्चात् परिणामी मिश्रधातु को H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> या नाइट्रिक अम्ल के साथ उबालते हैं। Cu व Ag को विलयन में प्रवाहित करते हैं, अविलेय Au शेष रह जाता है। Au पृथक् हो जाता है व बोरेक्स तथा नाइट्रे (nitre) के साथ इसे दुबारा गलाते हैं इस प्रकार 100% Au प्राप्त होता है।



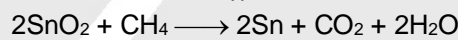
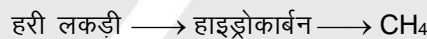
(ii) **Cl<sub>2</sub> के साथ पृथक्करण** : कई बार Au के शुद्धिकरण के लिए क्लोरीन का उपयोग करते हैं। Au के अशुद्ध नमूने को बोरेक्स के साथ संघुलित करते हैं तथा Cl<sub>2</sub> गैस को गुजारते हैं। क्षार धातुएँ क्लोराइड में परिवर्तित हो जाती हैं जो उच्च ताप पर धुएँ के रूप में बाहर निकल जाती हैं तथा AgCl, Au की गलित परत व बोरेक्स के मध्य एक पृथक् परत बना लेता है। जिसको पृथक् कर लेते हैं। (जैसे—दूध में से मलाई को हटाना) तथा शेष बचे Au को इन्गोट (ingots) में ढाल (cast) देते हैं।

(III) **दण्ड विलोडन (पोलिंग विधि) (Poling process)** : यह विधि कॉपर तथा टिन के शुद्धिकरण के लिए प्रयुक्त होती है।

(i) **अशुद्ध कॉपर का शुद्धिकरण** : SiO<sub>2</sub> से अस्तरित परावर्तनी भट्टी में अशुद्ध कॉपर को पुनः गलित किया जाता है तथा भट्टी के तल में O<sub>2</sub> को विस्फोट के साथ प्रवाहित किया जाता है। O<sub>2</sub>, S, Sb तथा As को सम्बन्धित ऑक्साइडों में आक्सीकृत कर देती है जो कि वाष्पील होते हैं तथा यह वाष्पीत होकर पृथक् हो जाते हैं। Fe, FeO में आक्सीकृत हो जाता है जो कि भट्टी के SiO<sub>2</sub> के अस्तर के साथ धातुमल FeSiO<sub>3</sub> का निर्माण करता है गलित कॉपर शेष रह जाता है जिसमें CuO अशुद्धि के रूप में होता है। यह गलित कॉपर चूर्णीत एन्थ्रासाइट के साथ क्रिया करता है तथा इसे हरीत दण्ड विलोडक के द्वारा मिलाया जाता है। उच्च तापमान पर हरी लकड़ी हाइड्रोकार्बन गैसों निष्कासित करती है जो कि मेथेन (CH<sub>4</sub>) में परिवर्तित हो जाती हैं। इस प्रकार प्राप्त मेथेन CuO को मुक्त Cu-धातु में अपचयित करती है जो कि लगभग 99.5% शुद्ध होता है तथा इसे सख्त पिच कॉपर कहते हैं।

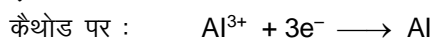


(ii) **अशुद्ध टिन का शुद्धिकरण** : अशुद्ध टिन धातु में Cu, Fe, W तथा SnO<sub>2</sub> की अशुद्धि पाई जाती है। प्रगलन के दौरान टिन स्टोन अयस्क (SnO<sub>2</sub>) के अपूर्ण अपचयन के कारण SnO<sub>2</sub> की अशुद्धि होती है इसी क्रम में इन अशुद्धियों को दूर करने के लिए एक बड़े पात्र में अशुद्ध गलित टिन धातु को लिया जाता है तथा हरीत दण्ड विलोडक के साथ मिलाया जाता है। उच्च तापमान पर हरी लकड़ी हाइड्रोकार्बन गैस निष्कासित करती है जो कि मेथेन (CH<sub>4</sub>) में परिवर्तित हो जाती है। इस प्रकार प्राप्त मेथेन SnO<sub>2</sub> को शुद्ध धातु में अपचयित कर देती है। जबकि Cu, Fe, W इत्यादि की अशुद्धियाँ सतह पर आ जाती हैं जहाँ यह वायु के साथ सम्पर्क में आकर इनसे सम्बन्धित आक्साइडों में आक्सीकृत हो जाती हैं। शुद्ध टिन धातु की सतह पर आक्साइड की एक तलछट बन जाती है। इस तलछट को सतह से पृथक् कर लिया जाता है। इस विधि द्वारा प्राप्त टिन धातु 99% शुद्ध होती है।



(IV) **वैद्युत-अपघटनी शोधन :**

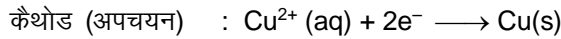
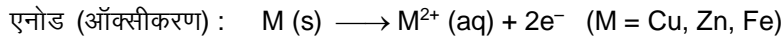
कुछ धातुएँ जैसे Cu, Ni व Al वैद्युतअपघटनीय रूप से शुद्ध की जाती हैं। हूप प्रक्रम एलुमिनियम के वैद्युतअपघटनीय शोधन का प्रक्रम है। हूपर सेल के एनोड पर अशुद्ध Al बनता है तथा कैथोड पर शुद्ध Al बनता है। यह तीन द्रव परतों का बना होता है। नीचली परत गलित अशुद्ध Al की, मध्य परत एलुमिनियम फ्लोराइड युक्त गलित लवण की तथा ऊपरी परत शुद्ध Al की होती है। एनोड पर (नीचली परत) Al को एलुमिनियम आयन (Al<sup>3+</sup>) के रूप में विलयन के साथ प्रवाहित करते हैं तथा कैथोड पर (ऊपरी परत) यह आयन शुद्ध धातु में अपचयित हो जाते हैं। प्रक्रम में, गलित धातु को सेल के तल में मिलाते हैं तथा शुद्ध एलुमिनियम नीचे से ऊपर आती है।



वैद्युत तार बनाने के लिए, अयस्क के अपचयन से प्राप्त कॉपर पूर्णतः शुद्ध होना चाहिए। क्योंकि इसमें उपस्थित अशुद्धियाँ वैद्युत प्रतिरोध को बढ़ा देती हैं। इसको शुद्ध करने के लिए वैद्युत शोधन किया जाता है। इस विधि में एक वैद्युतअपघटनी सेल में अशुद्ध कॉपर को शुद्ध कॉपर में परिवर्तित किया जाता है। अशुद्ध कॉपर एनोड की तरह कार्य करता है तथा शुद्ध कॉपर कैथोड की तरह कार्य करता है व कॉपर सल्फेट का जलीय विलयन वैद्युतअपघटन का कार्य करता है। अशुद्ध Cu एनोड पर, Cu सरलता से आक्सीकृत होने वाली धात्विक अशुद्धियों जैसे Zn व Fe के साथ आक्सीकृत हो जाता है।



आसानी से ऑक्सीकृत न होने वाली अशुद्धियाँ जैसे Ag, Au व Pt सेल के तल में एनोड पंक के रूप में एकत्रित हो जाती हैं जिससे इन धातुओं को प्राप्त करने के लिये पुनः प्रक्रिया दोहराया जाता है। शुद्ध Cu कैथोड पर,  $\text{Cu}^{2+}$  आयन शुद्ध कॉपर धातु में अपचयित हो जाता है। जबकि आसानी से अपचयित न होने वाले आयन ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  तथा इस प्रकार आगे) विलयन में ही रहते हैं।



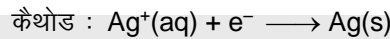
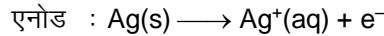
अतः सम्पूर्ण सेल अभिक्रिया में अशुद्ध एनोड से Cu धातु का शुद्ध कैथोड पर स्थानान्तरण सम्मिलित है। इस प्रक्रम द्वारा प्राप्त Cu, 99.95% शुद्ध होता है।

### 7.1.1 Solved Example

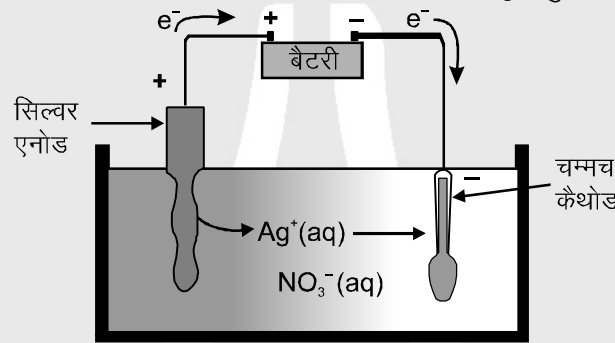
#### Example 1

वैद्युतलेपित सिल्वर चम्मच के लिए उपयुक्त वैद्युतअपघटनीय सेल का चित्र बनाइये। इलेक्ट्रोड व वैद्युतअपघट्य को समझाइये। एनोड व कैथोड को चिन्हित किजिए तथा इलेक्ट्रॉन व आयन प्रवाह की दिशा को बताइये। एनोड व कैथोड अर्द्ध अभिक्रिया के लिए सन्तुलित समीकरण लिखिए।

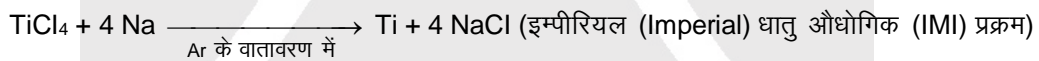
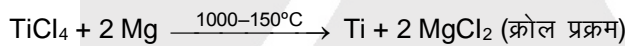
हल.



सम्पूर्ण अभिक्रिया सिल्वर एनोड से सिल्वर चम्मच पर Ag धातु का स्थानान्तरण है।



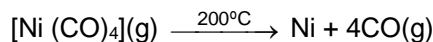
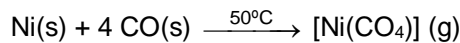
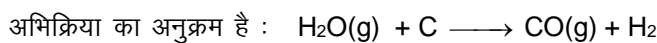
#### (V) क्रोल प्रक्रम :



NaCl को  $\text{H}_2\text{O}$  के साथ निक्षालित करते हैं। Ti छोटे दानों के रूप में होता है। यह "पाउडर बनाने" की तकनीक में प्रयुक्त धातु भागों को बना सकता है व अक्रिय वातावरण उत्पन्न करते हैं। क्रोल प्रक्रम द्वारा Zr भी प्राप्त होता है।

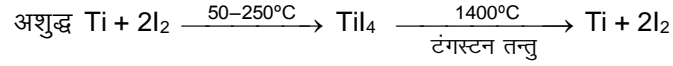
#### (VI) वाष्प प्रावस्था शोधन :

(i) **निकिल का निष्कर्षण (माण्ड विधि) :** सल्फाइड अयस्क से निकिल का निष्कर्षण, भर्जन उसके पश्चात् कार्बन के साथ अपचयन द्वारा किया जाता है। निकिल जब अन्य धातुओं के साथ संयोजित अवस्था में पाया जाता है तब यह प्रक्रम कठिन हो जाता है। निकिल, कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ एक संकुल टेट्राकार्बोनिलनिकिल  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  बनाता है, इस रूप में निकिल के लिए शोधन असाधारण प्रक्रम है। यह पदार्थ आण्विक संरचना का है तथा शीघ्रता से वाष्पीकृत (क्वथनांक  $43^\circ\text{C}$ ) हो जाता है। इस विधि में CO की वाष्प में निकिल को  $50^\circ\text{C}$  तक गर्म किया जाता है जिससे एक वाष्पशील संकुल निकिल टेट्राकार्बोनिल बनाता है। यह  $200^\circ\text{C}$  पर विघटित हो जाता है। निकिल नमूने में अन्य अशुद्धियाँ ठोस अवस्था में रह जाती है तथा गैस को  $230^\circ\text{C}$  तक गर्म करते हैं जब यह विघटित होती है तब शुद्ध धातु व CO देती है। जो कि अचक्रिय है।  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  गैसीय है तथा इसे  $50^\circ\text{C}$  पर निकिल को CO के साथ गर्म करके भी प्राप्त किया जा सकता है।





(ii) **वार्न आरकेल-डी बोर प्रक्रम** : शुद्ध धातुओं (Ti, Zr या Bi) की अति सूक्ष्म मात्रा को इस प्रक्रम द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। यह प्रक्रम इस तथ्य पर आधारित है कि आयोडाइड एक न्यूनतम स्थायी हैलाइड है। अशुद्ध तत्व को आयोडीन के साथ गर्म करते हैं। वाष्पशील आयोडाइड जैसे  $TiI_4$ ,  $ZrI_4$  या  $BiI_3$  प्राप्त होते हैं। वैद्युत रूप से गर्म टंगस्टन तन्तु या टेंटेल्म (जो कि white hot है) पर गैस के प्रवाह द्वारा यह (धातु आयोडाइड) विघटित हो जाते हैं। तत्व, तन्तु पर निक्षेपित हो जाते हैं जैसे जैसे तन्तु पर अधिक धातु निक्षेपित हो जाती है। वैसे वैसे वैद्युत धारा का अच्छा प्रवाह करती है जिससे white hot बनाये रखने के लिये अधिक विद्युत धारा का प्रवाह होना चाहिये इस प्रकार तन्तु की मोटाई बढ़ती जाती है तथा अन्त में धातु पुनः प्राप्त हो जाती है। टंगस्टन भाग को केन्द्र से आसवित कर लेते हैं तथा अतिशुद्ध धातु की सूक्ष्म मात्रा प्राप्त होती है।



यह प्रक्रम बहुत महंगा है तथा विशिष्ट उपयोग के लिए अति शुद्ध धातु को बनाने के लिए यह प्रक्रम प्रयुक्त होता है।

(VII) **पार्क विधि** : व्यापारिक लेड से Ag की अशुद्धि को पृथक् करने की क्रिया लेड का विसिल्वरीकरण कहलाती है तथा यह पार्क विधि के द्वारा पूर्ण होता है अतः पार्क विधि लेड का विसिल्वरीकरण है।

पार्कस विधि में व्यापारिक लेड जिसमें Ag अशुद्धि के रूप में होता है। इसको आयरन के पात्रों में गलित किया जाता है तथा 1% Zn को इसमें मिलाया जाता है। गलित द्रव्यमान को तीव्रता के साथ मिलाया जाता है। Pb की तुलना में Ag, Zn में 300 गुना अधिक विलेय है तथा व्यापारिक लेड में उपस्थित अधिकांश Ag, Zn के साथ मिश्रित होकर Zn-Ag मिश्र धातु का निर्माण करता है जब इसे ठण्डा किया जाता है तो दो स्तर प्राप्त होते हैं ऊपरी स्तर में Zn-Ag मिश्रधातु ठोस अवस्था में होती है, जबकि निचले स्तर में लेड गलित अवस्था में होता है। यह लेड (केवल) 0.0004% Ag रखता है तथा यह लगभग शुद्ध होता है अधिकांश Ag इस (लेड के विसिल्वरीकरण) में से पृथक् करने के पश्चात् प्राप्त लेड पार्कस विधि द्वारा प्राप्त होता है, यह लेड का विसिल्वरीकरण कहलाती है। यह लेड धातुओं जैसे Zn, Au, Sb इत्यादि की अशुद्धियाँ रखता है यह धात्विक अशुद्धियाँ विसिल्वरीकृत लेड से बेट्स वैद्युत अपघटनीय विधि द्वारा पृथक् की जाती है।

Zn-Ag मिश्रधातु ऊपरी सतह पर बनती है, जिसे गलित लेड की सतह से झाग के रूप में पृथक् कर लिया जाता है। इस मिश्रधातु में लेड अशुद्धि के रूप में होता है Pb की यह अशुद्धि मिश्रधातु से द्रवीकरण विधि के द्वारा पृथक् की जाती है। जिसमें Zn-Ag मिश्रधातु को ढलवा युक्त भट्टी में गर्म किया जाता है Pb की अशुद्धि गल जाती है तथा ठोस मिश्रधातु से पृथक् हो जाती है। अतः शुद्ध Zn-Ag प्राप्त होता है। आसवन विधि द्वारा शुद्धिकृत Zn-Ag मिश्रधातु से Ag प्राप्त किया जा सकता है। जिसमें अग्नि-क्ले रिटॉर्ट में सूक्ष्म कार्बन की उपस्थिति में मिश्रधातु को प्रबलता से गर्म किया जाता है। जिससे Zn अधिक वाष्पशील होने के कारण आसवित हो जाता है जबकि Ag रिटॉर्ट में शेष रह जाता है इस प्रक्रम में यदि Zn के ऑक्साइड बनते हैं तो प्रक्रम में प्रयुक्त कार्बन Zn के ऑक्साइड का पुनः उपयोग कर लेता है। Zn-Ag मिश्रधातु से प्राप्त Ag में कुछ मात्रा में Pb अशुद्धि के रूप में होता है। Pb की यह अशुद्धि क्यूपेल में (क्यूपेल बोट के समान संरचना होती है यह पात्र हड्डीयों की राख का बना होता है जो कि प्रकृति में छिद्रित होता है।) परावर्तनी भट्टी (reverberatory) में रखकर तथा वायु की उपस्थिति में गर्म किया जाता है। इस प्रकार लेड (अशुद्ध) PbO (लिथर्ज) में ऑक्सीकृत हो जाता है जो कि वाष्पशील हो जाता है तथा शुद्ध Ag क्यूपेल में शेष रह जाता है। PbO की शेष सूक्ष्म मात्रा क्यूपेल के छिद्रित द्रव्यमान के द्वारा अधिशोषित कर ली जाती है।

(VIII) **पुडिंग विधि** : यह प्रक्रम ढलवा लोहे से पिटवा लोहा बनाने में प्रयुक्त किया जाता है। हम जानते हैं कि ढलवा लोहा C, S, Si, Mn तथा P जैसी अशुद्धियाँ रखता है। जब ढलवा लोहे से इन अशुद्धियों को पृथक् किया जाता है तो हमें पिटवा लोहा प्राप्त होता है। इस प्रक्रम में अशुद्धियों को इनके ऑक्साइडों में वायु के विस्फोट द्वारा ऑक्सीकृत नहीं करके भट्टी के अस्तर हेमेटाइट ( $Fe_2O_3$ ) के द्वारा ऑक्सीकृत किया जाता है।



## 8. MISCELLANEOUS SOLVED PROBLEMS (MSPS)

**Problem 1.** किसी स्थान पर निम्न कोटि का कॉपर अयस्क उपलब्ध है तथा साथ ही जिंक तथा आयरन के टुकड़े उपलब्ध हैं तो दोनों टुकड़ों में से निक्षालित कॉपर अयस्क के अपचयन के लिए इनमें से कौनसा उपयुक्त है और क्यों ?

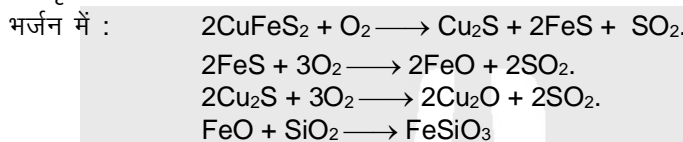
**हल :** यद्यपि वैद्युत रासायनिक श्रेणी में जिंक आयरन के ऊपर स्थित है यह आयरन की तुलना में अधिक क्रियाशील है जिसके परिणामस्वरूप यदि जिंक खुरचन को प्रयुक्त किया जाता है तो अपचयन तेजी से होगा। यद्यपि जिंक आयरन की तुलना में मंहगा है। अतः आयरन खुरचन को प्रयुक्त करना उपयुक्त तथा लाभदायक है।

**Problem 2.** एक धातु को इसके सल्फाइड अयस्क से निष्कर्षित किया जाता है तथा निष्कर्षण की विधि में निम्न पदों को सम्मिलित किया जाता है।

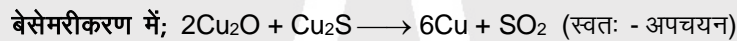
धात्विक सल्फाइड  $\xrightarrow{(A)}$  सान्द्रित अयस्क  $\xrightarrow{(B)}$  मैट  $\xrightarrow{(C)}$  अशुद्ध धातु  $\xrightarrow{(D)}$  शुद्ध धातु  
पद (A), (B), (C) तथा (D) को पहचानिये।

**हल :** (A) **झाग प्लवन विधि** : झाग-प्लवन विधि के द्वारा सल्फाइड अयस्कों को सान्द्रित किया जाता है।

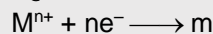
(B) **भर्जन** : धात्विक सल्फाइडों के भर्जन द्वारा इन्हे धात्विक ऑक्साइड में परिवर्तित किया जाता है तथा अशुद्धियाँ को पृथक किया जाता है।



(C) **बेसेमरीकरण/स्वतः अपचयन** : बेसेमर परिवर्तक में धात्विक ऑक्साइड का इसके सल्फाइड के द्वारा अपचयन किया जाता है।



(D) **वैद्युत शुद्धिकरण** : कैथोड पर शुद्ध धातु प्राप्त होती है।



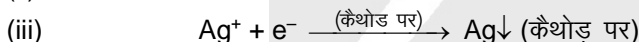
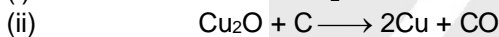
**Problem 3.** धातुकर्मीय क्रिया को प्रदर्शित करने के लिए रासायनिक अभिक्रिया लिखिए।

(i) उचित तापमान पर वायु की सीमित आपूर्ति में गैलेना (PbS) का भर्जन।

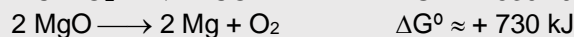
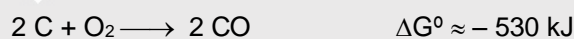
(ii) कोक को अपचायक अभिकर्मक कि तरह प्रयुक्त कर  $\text{Cu}_2\text{O}$  का अपचयन।

(iii)  $\text{Ag}^+$  के एक जलीय विलयन के द्वारा शुद्ध सिल्वर का निक्षेपण।

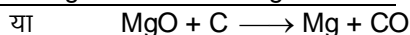
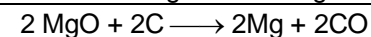
**हल :**



**Problem 4.** नीचे दिये गये आंकड़ों को प्रयुक्त कर  $1500^\circ\text{C}$  पर किसमें C के साथ MgO का स्वतः अपचयन होता है या नहीं।



**हल.**  $\Delta G^\circ$  का धनात्मक मान यह प्रदर्शित करता है कि  $1500^\circ\text{C}$  पर C के साथ MgO का अपचयन सार्थक रूप से नहीं होता है।



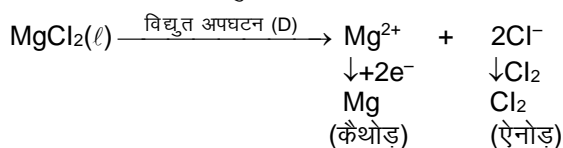
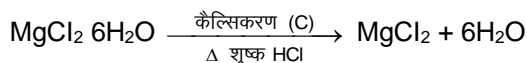
$\Delta G^\circ$  धनात्मक मान

**Problem 5.** समुद्र का पानी  $\xrightarrow{(A)} \text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{(B)} \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(C)} \text{MgCl}_2 \xrightarrow{(D)} \text{Mg} + \text{Cl}_2 \uparrow$

(A) से (D) तक अभिकर्मकों तथा प्रक्रमों को पहचानिये तथा इस प्रक्रम का नाम दीजिए।

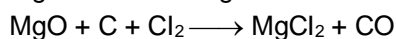
**हल.**  $\text{MgCl}_2$  (समुद्री जल से) +  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (A)  $\rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$  (B)  $\rightarrow \text{MgCl}_2$  (aq.) +  $2\text{H}_2\text{O}$

$\text{MgCl}_2$ (जलीय) के क्रिस्टलीकरण द्वारा  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  प्राप्त होता है।



प्रक्रम का नाम डॉउ प्रक्रम है।

**Problem 6.** मैग्नेसाइट को निर्जलीय  $\text{MgCl}_2$  में बदलो।



**Problem 7.** धातुकर्म निष्कर्षण में प्रक्रम-खनिज मिलान का कौनसा सही क्रम नहीं है।

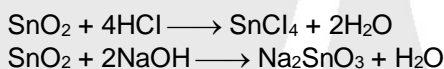
- (A) निक्षालन : सिल्वर (B) जोन परिशोधन : लैड  
 (C) द्रवीकरण : टिन (D) वान आरकेल : Zr

उत्तर. (B)

हल. लेड का शुद्धिकरण वैद्युत परिशोधन से होता है। मण्डल परिष्करण का उपयोग Si तथा Ge के शुद्धिकरण में होता है।

**Problem 8.** टिन स्टोन, टिन का एक ऑक्साइड अयस्क है, की प्रकृति उभयधर्मी होती है, सामझाए।

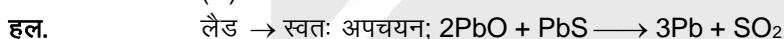
हल : टिन स्टोन कैसीटेराइट है अर्थात्  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  अम्ल तथा क्षार दोनों में विलेय है, इसलिए उभयधर्मी ऑक्साइड है।



**Problem 9.** असत्य कथन को पहचानो।

- (A) बेयर प्रक्रम में  $\text{Al}_2\text{O}_3$  को विलयन में मिलाया जाता है तो यह  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  के रूप में घुल जाता है जबकि दूसरे क्षारीय ऑक्साइड जैसे  $\text{TiO}_2$  तथा  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  अविलेय रहते हैं।  
 (B) जिंक ब्लेंड से जिंक का निष्कर्षण भर्जन कराने के पश्चात् कार्बन के द्वारा अपचयन कराने पर प्राप्त किया जाता है।  
 (C) लेड तथा टिन के निष्कर्षण के लिए मुख्य रूप से क्रमशः कार्बन अपचयन व वैद्युतअपघटनीय अपचयन विधियों का उपयोग करते हैं।  
 (D) मैग्नीशियम के निष्कर्षी धातुकर्म में गलित लवण का वैद्युत अपघट्य प्रयुक्त होता है।

उत्तर. (C)



**Problem 10.** निम्नलिखित में से कौनसा आयरन का अयस्क नहीं है।

- (A) लिमोनाइट (B) कैसीटेराइट (C) मैनेटाइट (D) इनमें से कोई नहीं

उत्तर. (B)

हल.  $\text{SnO}_2$ , कैसीटेराइट टिन का एक अयस्क है।

**Problem 11.** सल्फाइड अयस्क से कॉपर के निष्कर्षण में  $\text{Cu}_2\text{O}$  के साथ किसके अपचयन द्वारा धातु प्राप्त होती है :

- (A) FeS (B) CO (C)  $\text{Cu}_2\text{S}$  (D)  $\text{SO}_2$

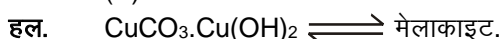
उत्तर. C



**Problem 12.** निम्न में से कौनसा एक कार्बोनेट अयस्क है ?

- (A) पाइरोल्युसाइट (B) मेलाकाइट (C) डायस्पोर (D) कैसीटेराइट

उत्तर. (B)



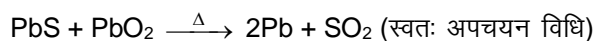


**Problem 13.** स्तम्भ-I तथा स्तम्भ-II प्रत्येक में चार प्रवृत्ति हैं। स्तम्भ I की प्रवृत्ति स्तम्भ II की कुछ प्रवृत्तियों से सुमेलित होती है इनका सही सुमेल कीजिए।

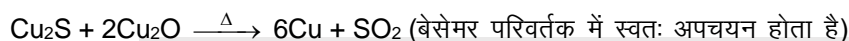
	स्तम्भ-I		स्तम्भ-II
(A)	Pb	(p)	बैसेमरीकरण
(B)	Cu	(q)	भर्जन
(C)	Zn	(r)	पायरोधातुकर्म (तापीय धातुकर्म)
(D)	Fe	(s)	स्वतः अपचयन विधि

उत्तर. (A) q, r, s; (B) p, q, r, s; (C) q, r; (D) q, r;

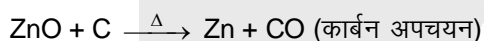
हल. (A)  $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$  (भर्जन)



(B)  $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$  (भर्जन)



(C)  $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$  (भर्जन)



(D) हेमेटाइट अयस्क का निस्तापन / भर्जन

