संरचना निर्धारण एवं प्रायोगिक कार्बनिक रसायन

परिचय

कार्बनिक रसायनज्ञ का मुख्य उद्देश्य नये खोजे गये कार्बनिक यौगिक जो कि प्राकृतिक स्त्रोत से प्राप्त हैं अथवा प्रयोगशाला में संश्लेषित किये गये शुद्ध कार्बनिक यौगिक की संरचना ज्ञात करना है।

कार्बनिक यौगिक की सही संरचना स्थापित करने के लिये यह आवश्यक है कि यौगिक का ढांचा ज्ञात किया जाये जिसमें विभिन्न तत्व तथा क्रियात्मक समूह विद्यमान रहते हैं।

खण्ड (A) : उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण एवं मोनोहैलोजनीकरण

A-1. उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण

ऐल्कीन, ऐल्काईन, पॉलीईन और पॉलीआईन आदि का हाइड्रोजनीकरण उत्प्रेरक Ni/Pt/Pd द्वारा कमरे के ताप पर किया जा सकता है।

सभी कार्बन–कार्बन π बन्ध (C=C, C≡C) का हाइड्रोजनीकरण होता है। अभिक्रिया को किसी भी मध्यवर्ती स्थिति पर नहीं रोका जा सकता है।

नोट : **(1)** ऐरोमैटिक π बन्ध कमरे के ताप पर स्थायी होते हैं, किन्तु उच्च ताप पर हाइड्रोजनीकरण हो सकता है।

(2) इससे निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि ऐल्कीन, ऐल्काइन या किसी भी असंतृप्त यौगिक का हाइड्रोजनीकरण उत्पाद सदैव संतृप्त यौगिक होता है।

(3) एक मोल यौगिक में प्रयुक्त हाइड्रोजन के मोलों की संख्या, यौगिक में उपस्थित π बन्धों की संख्या के समान होती है।

(4) उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण में कार्बन कंकाल में कोई बदलाव नहीं आता है।

अनुप्रयोग : यह अभिक्रिया किसी भी अणु के बारे में यह सूचना देती है कि यह संतृप्त है अथवा असंतृप्त है (π बंधों की संख्या)

सामान्य अभिक्रिया :

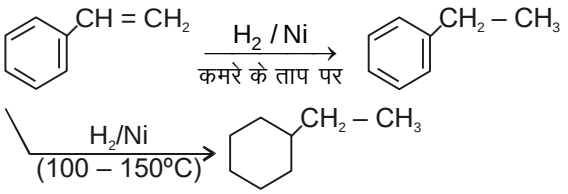
(1) $R–CH=CH–R + H_2 \xrightarrow{Ni} R–CH_2–CH_2–R$

(2) $R–C\equiv C–R + 2H_2 \xrightarrow{Ni/Pt/Pd} R–CH_2–CH_2–R$

$\downarrow H_2$

$R–CH=CH–R \xrightarrow{H_2} R–CH_2–CH_2–R$ (अपृथककृत)

(3) $CH_2=CH–CH=CH_2 \xrightarrow{2H_2/Ni} CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$

(4) 

A-2. मोनोहैलोजनीकरण

जब एक ऐल्केन या एक साइक्लो ऐल्केन की अभिक्रिया हैलोजन (Cl_2, Br_2, F_2, I_2) से करवायी जाती है, तो एक फोटो रासायनिक अभिक्रिया होती है जिसमें एक C–H बन्ध टूटता है तथा C–X बन्ध बनता है। अतः जब एक H-परमाणु, हैलोजन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित होता है, तो इसे मोनो हैलोजनीकरण अभिक्रिया कहते हैं।

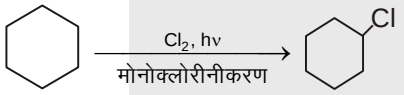
अनुप्रयोग : यदि किसी अणु में एक से अधिक प्रकार के H-परमाणु उपस्थित होते हैं, तब मोनोक्लोरीनीकरण पर मोनोक्लोरो समावयवीयों का मिश्रण बनता है। **ये सभी समावयवी स्थिति समावयवी होते हैं।**

निष्कर्ष : इससे निष्कर्ष निकलता है कि मोनोक्लोरो यौगिक के स्थिति समावयवियों की कुल संख्या H-परमाणुओं के प्रकार के बराबर होती है जो कि अभिकारक में उपस्थित है। विभिन्न प्रकार के H-परमाणुओं को असमरूप हाइड्रोजन या अतुल्य हाइड्रोजन या रासायनिक रूप से भिन्न हाइड्रोजन भी कहते हैं।

नोट : (1) ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन में पार्श्व श्रृंखला के H-परमाणुओं का क्लोरीनीकरण होता है, किन्तु बेन्जीन वलय के H परमाणु स्थायी होते हैं।

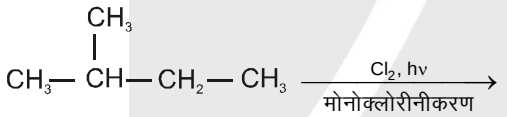
(2) सामान्यतः क्लोरीनीकरण तथा ब्रोमीनीकरण अभिक्रियाऐं होती है।

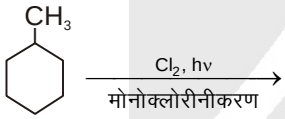
उदा. (1) $CH_4 \xrightarrow[\text{मोनोक्लोरीनीकरण}]{Cl_2,\ h\nu} CH_3Cl + HCl$ (1-मोनोक्लोरोउत्पाद)

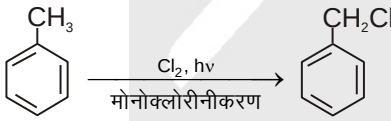
(2)  (1-मोनोक्लोरोउत्पाद)

(3) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 \xrightarrow[\text{मोनोक्लोरीनीकरण}]{Cl_2,\ h\nu}$ 2 उत्पाद (संरचनात्मक समावयवी)

(4) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 \xrightarrow[\text{मोनोक्लोरीनीकरण}]{Cl_2,\ h\nu}$ 3 उत्पाद (संरचनात्मक समावयवी)

(5)  4 उत्पाद (संरचनात्मक समावयवी)

(6)  5 उत्पाद (संरचनात्मक समावयवी)

(7)  (1-मोनोक्लोरोउत्पाद)

नोट : केवल एक मोनोक्लोरो उत्पाद ही बनता है क्योंकि ऐरोमैटिक H परमाणु इस अभिक्रिया के प्रति अक्रिय होते हैं।

खण्ड (B) : ओजोनीअपघटन

अणु में असंतृप्तता, C=C एवं C≡C की स्थिति ज्ञात करने के लिए ओजोनीअपघटन अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है। इस अभिक्रिया में एल्कीन, एल्काईन तथा पॉलीएल्कीन का ओजोनीअपघटन ऑक्सीकारी विदलन होता है।

B-1 अपचयात्मक ओजोनीअपघटन

प्रयुक्त अभिकर्मक : (1) O_3 (ओजोन) (2) Zn तथा $(CH_3)_2S$ या H_2O या CH_3COOH

अपचायी ओजोनीअपघटन के उत्पाद कार्बोनिल यौगिक (एल्डिहाइड या कीटोन) होते है।

B-2 ऑक्सीकारी ओजोनीअपघटन

प्रयुक्त अभिकर्मक : (1) O_3 (ओजोन) (2) H_2O_2 या H_2O

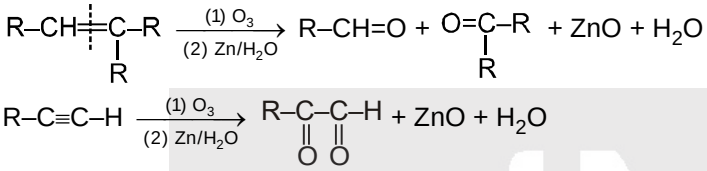
इस ओजोनीअपघटन के उत्पाद कीटोन एवं कार्बोक्सिलिक अम्ल होते हैं।

नोट : (1) ओजोनी अपघटन में अन्य क्रियात्मक समूह पर कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

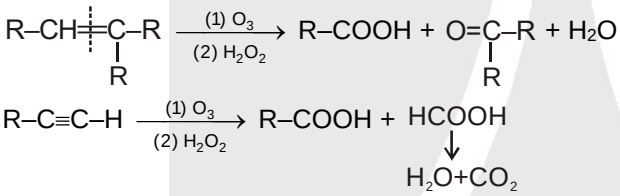
(2) उच्चताप पर ऐरोमैटिक द्विबन्ध भी ओजोनीकृत हो जाते है।

सामान्य अभिक्रिया :

(a) अपचयात्मक ओजोनीअपघटन



(b) ऑक्सीकारी ओजोनीअपघटन

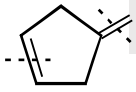


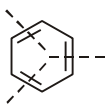
उदा. (1) $CH_2=CH_2 \xrightarrow[(2)\ Zn/H_2O]{(1)\ O_3} CH_2=O + CH_2=O$

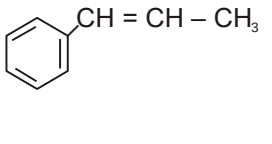
(2) $CH_3–CH_2–CH=CH_2 \xrightarrow[(2)\ Zn/H_2O]{(1)\ O_3} CH_3–CH_2–CH=O + O=CH_2$

(3) $CH_2=CH–CH_2–CH=CH–CH_3 \xrightarrow[(2)\ Zn/H_2O]{(1)\ O_3} CH_2=O + O=CH–CH_2–CH=O + O=CH–CH_3$

(4) $\xrightarrow[(2)\ Zn/H_2O]{(1)\ O_3}$ 2OHC–CH_2–CHO (प्रोपेनडाईएल)

(5)  $\xrightarrow[(2)\ Zn/H_2O]{(1)\ O_3}$ O=CH–CH_2–C(=O)–CH_2–CH=O + O=CH_2

(6)  $\xrightarrow[(2)\ Zn/H_2O]{(1)\ O_3}$ 3 O = C(H) – C(H) = O (एथेनडाईएल) या (ग्लायऑक्सैल)

(7) 

खण्ड (C) : अम्लीय हाइड्रोजन एवं असंतृप्तता का परीक्षण

C-1 अम्लीय हाइड्रोजन का परीक्षण (सोडियम धातु परीक्षण)

जब कोई यौगिक सोडियम अथवा पौटेशियम अथवा क्षार धातु अथवा सोडामाइड के साथ अभिक्रिया करने पर H_2 गैस मुक्त करता है तो इससे यह प्रतीत होता है कि इसमें अम्लीय हाइड्रोजन उपस्थित है।

सक्रिय H : ऐसे H परमाणु जो अधिक वैद्युतऋणी परमाणुओं जैसे O, N, S, X, C_{sp} एवं सक्रिय मेथिलीन से जुड़े होते हैं, उन्हें सक्रिय H कहते हैं।

सामान्य अभिक्रिया : $Z - \text{Ⓗ} + Na \rightarrow \bar{Z}\overset{+}{Na} + \frac{1}{2} H_2\uparrow$

उदा.

(1) $R—NH_2 \xrightarrow{Na} R–NH^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

(2) $R—SH \xrightarrow{Na} RS^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

(3) $R—COOH \xrightarrow{Na} R–COO^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

(4) $PhOH \xrightarrow{Na} PhO^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

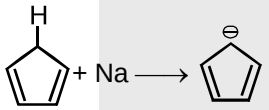
(5) $R—OH + Na \longrightarrow R—O^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

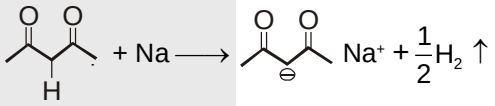
(6) $R—SO_3H + Na \rightarrow R—SO_3^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

(7) $R—C\equiv CH + Na \longrightarrow R—C\equiv C^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

(8) $R—CH=CH_2 + Na \longrightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं

(9) $R — CH_2—O —CH_3 + Na \longrightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं





(10) $HCl \xrightarrow{Na} NaCl + \frac{1}{2}H_2\uparrow$

(11)

(12)

C-2 असंतृप्तता का परीक्षण

(i) ब्रोमीन जल परीक्षण ($Br_2 + H_2O$, लाल–भूरा विलयन)

यह संतृप्त (एल्केन) तथा असंतृप्त (एल्कीन, एल्काइन) यौगिकों को विभेदित करने के लिये उपयोग किया जाता है।

$R–CH_2–CH_3 \xrightarrow{Br_2, H_2O}$ कोई अभिक्रिया नहीं

$R–CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2, H_2O} R–CH(Br)–CH_2(Br)$ लाल–भूरा रंग विलुप्त

$R–C\equiv CR \xrightarrow{Br_2, H_2O} R–C(Br)_2–C(Br)_2–R$ लाल–भूरा रंग विलुप्त

नोट: बेन्जीन यह परिक्षण नहीं देता है जबकि **फिनॉल व एनिलिन** यह परीक्षण देता है।

(ii) बेयर अभिकर्मक (ठण्डा तनु क्षारीय $KMnO_4$ गुलाबी/बैंगनी विलयन)

यह भी संतृप्त (एल्केन) तथा असंतृप्त (एल्कीन, एल्काइन) यौगिकों को विभेदित करने के लिये उपयोग किया जाता है।

$R–CH_2–CH_3 \xrightarrow{Cold, dil.KMnO_4}$ कोई अभिक्रिया नहीं

$R–CH=CH_2 \xrightarrow{Cold, dil.KMnO_4} R–CH(OH)–CH_2(OH)$ (बैंगनी रंग अदृश्य)

$$R{-}C\equiv CR \xrightarrow{\text{Cold, dil.}KMnO_4} R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$ (बैंगनी रंग अदृश्य)

$2KMnO_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO_2 + 3\,[O]$ ↑ भूरा विलयन

C-3 अन्तस्थः एल्काईन का परीक्षण

(i) टॉलेन अभिकर्मक [$AgNO_3 + NH_4OH$ या $\{Ag(NH_3)_2\}^+ OH^{\ominus}$]

अन्तस्थः एल्काईन के साथ सिल्वर एल्काईनाइड का सफेद अवक्षेप देता है।

$$R{-}C\equiv CH \xrightarrow{AgNO_3 + NH_4OH} R{-}C\equiv CAg\downarrow + NH_4NO_3$$
सफेद अवक्षेप

(ii) अमोनीकृत क्युप्रस क्लोराइड ($Cu_2Cl_2 + NH_4OH$) :

अन्तस्थः एल्काइन के साथ लाल अवक्षेप देता है।

$$2\,R{-}C\equiv CH \xrightarrow{Cu_2Cl_2 + NH_4OH} 2\,R{-}C\equiv CCu\downarrow + 2NH_4Cl + 2H_2O$$
लाल अवक्षेप

खण्ड (D) : एल्कोहॉल, फिनॉल, नाइट्रो समूह एवं एल्किल हैलाइड़ का परीक्षण

D-1 एल्कोहॉलों का परीक्षण

(i) ल्यूकॉस परीक्षण (सान्द्र HCl + निर्जलीय $ZnCl_2$)

* एल्कोहॉल के साथ सफेद **धुंधलापन/गन्दलापन** (turbidity or Cloudiness) देते हैं।

* इसकी क्रियाशीलता 1°, 2°, 3° एल्कोहॉल के साथ भिन्न होती है। अतः यह तीनों को विभेदित करने के लिये प्रयोग किया जा सकता है।

(a) 1° एल्कोहॉल $R{-}CH_2{-}OH\ (1°) \xrightarrow{\text{सान्द्र HCl+निर्जलीय } ZnCl_2} R{-}CH_2{-}Cl$

(अभिक्रिया धीमी गति से होती है 30 मिनट में धुंधलापन देता है।)

(b) 2° एल्कोहॉल $R_2CH{-}OH\ (2°) \xrightarrow{\text{सान्द्र HCl+निर्जलीय } ZnCl_2} R_2CH{-}Cl$ (5 मिनट में धुंधलापन देता है।)

(c) 3° एल्कोहॉल $R_3C{-}OH\ (3°) \xrightarrow{\text{सान्द्र HCl+निर्जलीय } ZnCl_2} R_3C{-}Cl$ (तुरन्त धुंधलापन देता है।)

*** फिनॉल एवं ईनॉल ल्यूकॉस परीक्षण नहीं देते है।**

(ii) विक्टर मेयर परीक्षण

1° एल्कोहॉल : $RCH_2{-}OH \xrightarrow{P+I_2} RCH_2{-}I \xrightarrow{AgNO_2} RCH_2{-}NO_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3{-}\overset{\overset{NO_2}{|}}{C}{=}N{-}OH \xrightarrow{\text{क्षार}}$ रक्त लाल रंग

2° एल्कोहॉल : $R_2CH{-}OH \xrightarrow{P+I_2} R_2CH{-}I \xrightarrow{AgNO_2} R_2CH{-}NO_2 \xrightarrow{HNO_2} R_2\overset{\overset{N=O}{|}}{C}{-}NO_2 \xrightarrow{\text{क्षार}}$ नीला रंग

3° एल्कोहॉल : $R_3C{-}OH \xrightarrow{P+I_2} R_3C{-}I \xrightarrow{AgNO_2} R_3C{-}NO_2 \xrightarrow{HNO_2}$ अभिक्रिया नहीं होगी $\xrightarrow{\text{क्षार}}$ रंगहीन

(iii) सैरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण : (एल्कोहॉल का समूह अभिकर्मक)

ऐल्कोहॉल (1°,2°,3°) सैरिक अमोनियम नाइट्रेट [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$] विलयन के साथ लाल रंग देता है।

D-2 फिनॉल या ईनॉल का परीक्षण : उदासीन $FeCl_3$ परीक्षण

फिनॉल या ईनॉल **उदासीन $FeCl_3$** के साथ रंगीन संकुल बनाते हैं। (OH समूह sp^2 संकरित कार्बन से जुड़ा होता है।)

$$6\ PhOH + FeCl_3 \longrightarrow [(PhO)_6Fe]^{3-} + 3HCl + 3H^+$$

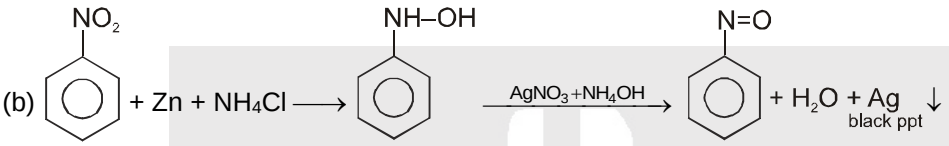
(बैंगनी संकुल)

*** एल्कोहल यह परीक्षण नहीं देते हैं।**

D-3 नाइट्रो समूह का परीक्षण (मुलीकन–बार्कर परीक्षण)

नाइट्रोऐल्केन एवम् नाइट्रोबेन्जीन को Zn व अमोनियम क्लोराइड से अपचयित करने के बाद टॉलेन अभिकर्मक से उपचारित करने पर काला अवक्षेप प्राप्त होता है। इसे **मुलीकन परीक्षण** कहते है।

(a) $R–NO_2 \xrightarrow[\Delta]{Zn–NH_4Cl} R–NHOH \xrightarrow[T.R.]{AgNO_3 + NH_4OH} Ag\downarrow + R–N=O + H_2O$

(b) 

D-4 ऐल्किल हैलाइडों के लिए परीक्षण

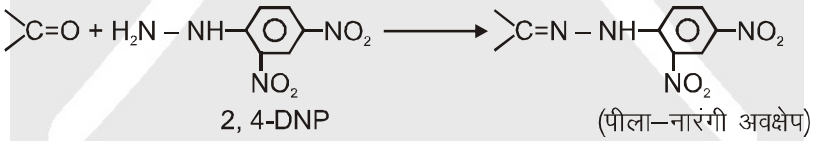
तृतीयक ऐल्किल हैलाइड सिल्वर नाइट्रेट ($AgNO_3$) के जलीय विलयन के साथ अवक्षेप देते है।

$$R_3C–X + aq.\ AgNO_3 \longrightarrow R_3C–OH + AgX\downarrow$$

खण्ड (E) : एल्डिहाइड एवं कीटोनो का परीक्षण (कार्बोनिल यौगिक)

E-1 2, 4-DNP (2, 4–डाईनाइट्रोफेनिल हाइड्राजीन) परीक्षण

कार्बोनिल यौगिक (सभी एल्डिहाइड एवं कीटोन) 2, 4-DNP के साथ पीला–नारंगी अवक्षेप देते है। इसे **ब्रेडी अभिकर्मक** भी कहा जाता है।



2, 4-DNP (पीला–नारंगी अवक्षेप)

E-2 एल्डिहाइडों का परीक्षण

(i) टॉलेन अभिकर्मक [$AgNO_3 + NH_4OH$ या $\{Ag(NH_3)_2\}^+ OH^\ominus$]

एल्डिहाइड के साथ रजत दर्पण (काला अवक्षेप) देता है।

$$R–CH=O \xrightarrow{AgNO_3+NH_4OH} R–\overset{O}{\overset{\|}{C}}–O^\ominus + Ag\downarrow$$

रजत दर्पण

टिप्पणी : α हाइड्रॉक्सी कीटोन, हेमीऐसीटेल तथा फॉर्मिक अम्ल भी टॉलेन परीक्षण देते है।

(ii) फेहलिंग विलयन

यह क्युप्रिक आयन का क्षारीय विलयन होता है, जो कि सोडियम पोटेशियम टार्टरेट के साथ जटिल यौगिक बनाता है।

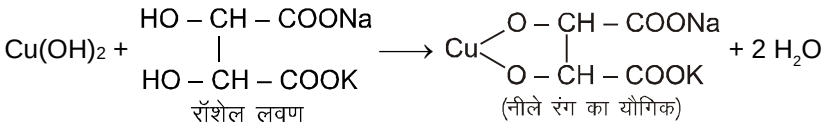
फेहलिंग विलयन के दो अवयव **A** तथा **B** होते हैं

विलयन **(A) :** $CuSO_4$ विलयन

विलयन **(B) :** क्षारीय सोडियम पोटेशियम टार्टरेट

दोनों विलयनों को मिलाने पर गहरे नीले रंग का विलयन प्राप्त होता है।

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



दोनों विलयनों के समान आयतनों को एल्डिहाइड के साथ मिलाकर गर्म करने पर क्यूप्रस ऑक्साइड (Cu_2O) का लाल–भूरा क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। इससे एल्डिहाइड की उपस्थिति की पुष्टि होती हैं।

$$R–CHO + \underset{\text{नीला}}{2CuO} \longrightarrow RCOOH + Cu_2O \text{ (लाल क्रिस्टल)}$$

$$RCHO + 2Cu^{2+} + 3OH^{\ominus} \longrightarrow RCOO^{\ominus} + 2Cu^{\oplus} + 2H_2O$$

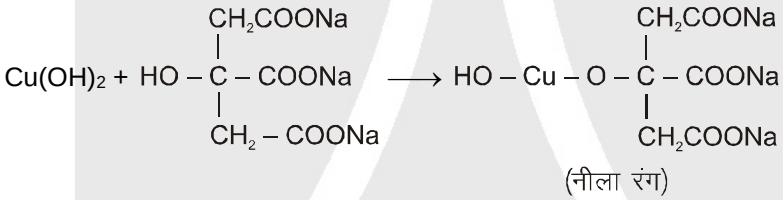
(iii) बेनडिक्ट विलयन

बेनडिक्ट विलयन सोडियम सिट्रेट एवं कॉपर सल्फेट का क्षारीय विलयन होता है। दोनों को मिलाने पर बेनडिक्ट विलयन बनता है, जो नीले रंग का होता है।

विलयन **(A) :** $CuSO_4$ विलयन

विलयन **(B) :** क्षारीय सोडियम सिट्रेट

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



एल्डिहाइड बेनडिक्ट विलयन के साथ धनात्मक परिक्षण देते हैं।

$$R–CHO + \underset{\text{Blue}}{2CuO} \longrightarrow RCOOH + Cu_2O \text{ (लाल क्रिस्टल)}$$

$$RCH=O + \underset{\text{(नीला)}}{2Cu^{2+}} + 3OH^{\ominus} \longrightarrow RCOO^{\ominus} + 2Cu^{\oplus} + 2H_2O$$

टिप्पणी : (1) एरोमैटिक एल्डिहाइड (बेन्जेल्डिहाइड) फेहलिंग और बेनडिक्ट **परीक्षण नहीं देते हैं।**

(2) यदि शर्करा की मात्रा कम (लगभग 1%) है तो फेहलिंग तथा बेनेडिक्ट दोनों परीक्षणों में लाल–भूरे अवक्षेप के बजाय हरा–पीला अवक्षेप प्राप्त होता है।

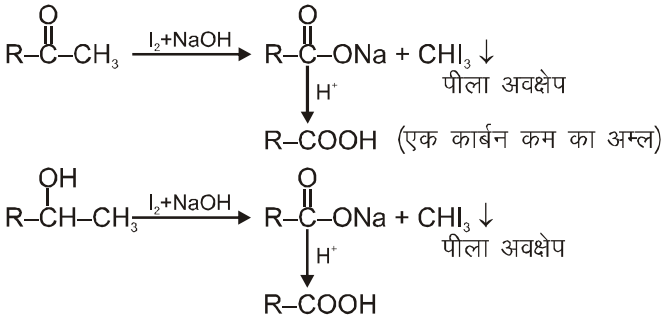
(iv) शिफ अभिकर्मक

यह रोजेनिलीन हाइड्रोक्लोराइड का तनु विलयन होता है, जिसका गुलाबी रंग विलयन में SO_2 गुजारने पर गायब हो जाता है, किन्तु एल्डिहाइड को शिफ अभिकर्मक (H_2SO_3 में मेजेन्टा विलयन) के साथ मिलाने पर पुनः गुलाबी रंग प्राप्त होता हैं।

E-3 आयोडोफार्म परीक्षण

प्रयुक्त अभिकर्मक : I_2 + NaOH या NaOI (जहां R = H, एल्किल, एरिल समूह)

एसिटैल्डिहाइड ($CH_3–CH=O$), सभी मेथिल कीटोन ($R–CO–CH_3$) एवं ऐथिल एल्कोहॉल जैसे $R–CH(OH)CH_3$ आयोडोफार्म परीक्षण देते है।



खण्ड (F) : अम्ल, एस्टर, एमाइडों का परीक्षण

F-1 अम्लों का परीक्षण

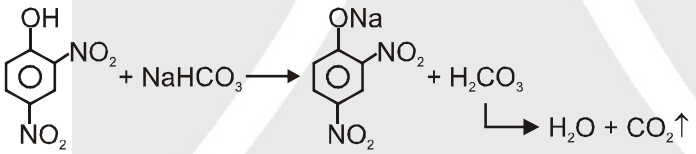
(i) सोडियम बाइकार्बोनेट परीक्षण ($NaHCO_3$)

सभी अम्ल जो (कार्बोक्सिलिक अम्ल, सल्फोनिक अम्ल, पिक्रिक अम्ल आदि) H_2CO_3 से प्रबल है $NaHCO_3$ के साथ CO_2 गैस देते हैं।

$$HCl + NaHCO_3 \longrightarrow NaCl + H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$$RCOOH + NaH\overset{*}{C}O_3 \longrightarrow R\text{–}COONa + H_2\overset{*}{C}O_3 \longrightarrow H_2O + \overset{*}{C}O_2\uparrow$$

$$RSO_3H + NaHCO_3 \longrightarrow RSO_3Na + H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$



नोट : यदि फिनॉल के पैरा स्थिति पर इलेक्ट्रॉन आकर्षी समूह (NO_2) उपस्थित होता है तो यह सोडियम बाईकार्बोनेट के साथ धनात्मक परीक्षण देता है।

(ii) लिट्मस परीक्षणः अम्ल नीले लिट्मस पत्र को लाल कर देते हैं। जबकि क्षार लाल लिट्मस पत्र को नीला कर देते है।

F-2 एस्टर का परीक्षण

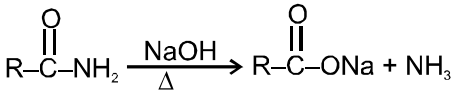
एस्टर मधुर गंध (फलों जैसी) वाले द्रव होते हैं।

जब इनकी अभिक्रिया NaOH तथा फिनॉल्फ्थैलीन के साथ कराते हैं तो गर्म करने पर गुलाबी रंग विलुप्त हो जाता है।

$$RCOOR' + NaOH + \text{फिनॉल्फ्थैलीन (गुलाबी रंग)} \xrightarrow{\Delta} RCOOH + R'OH \text{ (रंगहीन विलयन)}$$

F-3 एमाइड का परीक्षण

(iii) जब **अम्ल एमाइड** को क्षार के साथ गर्म किया जाता है, तो अमोनिया गैस की गंध आती है।



खण्ड (G) : एमीनों के परीक्षण

(i) कार्बिल एमीन परीक्षण ($CHCl_3 + KOH$)

1° एमीन : $R–CH_2–NH_2 \xrightarrow{CHCl_3+KOH} R–CH_2–N\equiv C + 3KCl + 3H_2O$

अप्रिय गंध (आयसो सायनाइड)

$Ph–NH_2 \xrightarrow{CHCl_3+KOH} Ph–N\equiv C$

*** 2° एमीन तथा 3° एमीन यह परीक्षण नहीं देते है।**

(ii) हॉफमान मस्टर्ड ऑयल परीक्षण

यह परीक्षण 1º एमीन एवं एनिलीन देते हैं। प्राथमिक एमीन, कार्बनडाईसल्फाइड के साथ अभिक्रिया करके डाईथायोएल्किल कार्बेमिक अम्ल बनाते हैं। जो मर्करी क्लोराइड ($HgCl_2$) के साथ गर्म करने पर विघटित होकर आइसोथायोसायनेट देता है। जिसकी गंध सरसों के तेल जैसी होती है।

(a) $R–NH_2 + S=C=S \longrightarrow R–NH–C(=S)–SH \xrightarrow[\Delta]{HgCl_2} R–N=C=S + HgS + 2HCl$

डाईथायोएल्किल कार्बेमिक अम्ल एल्किलआइसोथायोसायनेट

(b) $CH_3CH_2NH_2 + S=C=S \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2NH–C(=S)–SH \xrightarrow[\Delta]{HgCl_2} CH_3CH_2–N=C=S + HgS + 2HCl$

(1º एमीन) एथिलआइसोथायोसायनेट

इसी प्रकार से एनिलीन अभिक्रिया करके फेनिलआइसोथायोसायनेट देते हैं।

(c) $C_6H_5NH_2 \xrightarrow[(ii)\ HgCl_2/\Delta]{(i)\ S=C=S} C_6H_5N=C=S$

फेनिलआइसोथायोसायनेट

*** 2° एमीन एवं 3° एमीन यह परीक्षण नहीं देते हैं।**

(iii) हिंसबर्ग अभिकर्मक ($C_6H_5SO_2Cl$)

इस अभिकर्मक का उपयोग 1°,2° तथा 3° एमीन के मध्य विभेदन करने के लिए किया जाता है।

1° एमीन : $R–NH_2 + PhSO_2Cl \xrightarrow{\text{पिरीडीन}} R–NH–SO_2–Ph \xrightarrow{\text{क्षार}}$ यौगिक क्षार में विलेयशील है।

2° एमीन : $R_2NH + PhSO_2Cl \xrightarrow{\text{पिरीडीन}} R_2N–SO_2–Ph \xrightarrow{\text{क्षार}}$ यौगिक क्षार में अघुलनशील है।

3° एमीन : $R_3N\ PhSO_2Cl \xrightarrow{\text{पिरीडीन}}$ कोई अभिक्रिया नहीं।

(iv) सोडियम नाइट्राइट द्वारा परीक्षण ($NaNO_2$ + जलीय HCl)

इसका उपयोग 1º, 2º तथा 3º एमीनों के मध्य विभेदन करने एवं पृथक करने के लिये किया जाता है तथा इसके द्वारा प्राथमिक एलिफैटिक तथा ऐरोमैटिक एमीनों के मध्य भी विभेदन किया जाता है।

1° एलिफैटिक एमीन : $R–CH_2–NH_2 \xrightarrow{NaNO_2 + aq.\ HCl} R–CH_2–OH + N_2\uparrow$

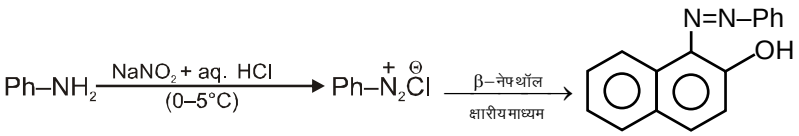
1° ऐरोमैटिक एमीन : $Ph–NH_2 \xrightarrow[(0–5°C)]{NaNO_2 + aq.\ HCl} Ph–\overset{+}{N_2}\overset{\ominus}{Cl}$ (डाइऐजोनियम लवण)

2° एमीन : $R–NH–R \xrightarrow{NaNO_2 + aq.\ HCl} R–\underset{|}{\overset{N=O}{N}}–R$ (N-**नाइट्रोसो एमीन**) पीला तेल जैसा द्रव

3° एमीन : $R_3N \xrightarrow{NaNO_2 + aq.\ HCl}$ अस्थायी नाइट्राइट

(v) ऐजो रंजक परीक्षण

केवल 1º ऐरोमेटिक ऐमीन ऐजो रंजक परीक्षण देते है।



नारंगी–लाल ऐजो रंजक

खण्ड (H) : तत्वों की पहचान

H-1 कार्बन एवं हाइड्रोजन का निर्धारण

कार्बन एवं हाइड्रोजन का निर्धारण करने के लिये यौगिक को कॉपर (II) ऑक्साइड के साथ गर्म करते हैं। यौगिक में उपस्थित कार्बन का ऑक्सीकरण करने पर कार्बनडाइऑक्साइड प्राप्त होती है (जो चूना–जल के साथ अभिक्रिया करके गंदलापन देती है) तथा हाइड्रोजन ऑक्सीकृत होकर जल देती है (निर्जल कॉपर सल्फेट के साथ अभिक्रिया करके नीला हो जाता है)

$$C + 2CuO \xrightarrow{\Delta} 2Cu + CO_2$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{श्वेत}}{CaCO_3\downarrow} + H_2O$$

$$2H + CuO \xrightarrow{\Delta} Cu + H_2O$$

$$5H_2O + CuSO_4 \xrightarrow{\Delta} \underset{\text{नीला}}{CuSO_4.5H_2O}$$

H-2 लैसाने परीक्षण द्वारा अन्य तत्वों का निर्धारण

किसी एक कार्बनिक यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन, सल्फर, हैलोजन तथा फास्टफोरस का निर्धारण करने के लिये ''लैसाने परीक्षण'' का प्रयोग करते हैं। सोडियम धातु के साथ कार्बनिक यौगिक का संगलन करने पर यौगिक में उपस्थित तत्व इसके सहसंयोजी रूप से आयनिक रूप में परिवर्तित हो जाता है।

निम्नलिखित अभिक्रिया होती है : C, N, S और X सोडियम के हैलाइड, सल्फाइड, सायनाइड के रूप में कार्बनिक यौगिकों से प्राप्त होते है।

कार्बनिक यौगिक को सोडियम के साथ तप्त करके बनने वाले सायनाइड, सल्फाइड तथा हैलाइड को आसुत जल के साथ उबालकर निष्कर्षित किया जाता है। यह निष्कर्ष सोडियम निष्कर्ष या लैसाने विलयन कहलाता है।

$$Na + C + N \xrightarrow{\Delta} NaCN$$

$$2Na + S \xrightarrow{\Delta} Na_2S$$

$$Na + X \xrightarrow{\Delta} NaX$$

$$Na + C + N + S \xrightarrow{\Delta} NaSCN$$

(i) नाइट्रोजन का परीक्षण

सोडियम निष्कर्ष को आयरन (II) सल्फेट के साथ उबालते हैं फिर तनु H_2SO_4 से अम्लीय करते हैं तो प्रुसियन नीला अथवा हरा रंग आने पर नाइट्रोजन की उपस्थित निश्चित होती है। $FeCl_3$ विलयन तथा तनु HCl से भी यह परीक्षण लगाया जा सकता है।

$$6NaCN + FeSO_4 \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$Na_4[Fe(CN)_6] + 4Fe^{3+} \xrightarrow{xH_2O} \underset{\text{फैरिक फैरोसायनाइड (प्रुसियन नीला)}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3.\ xH_2O}$$

(ii) सल्फर गंधक का परीक्षण

(a) सोडियम निष्कर्ष को एसीटिक अम्ल से अम्लीय करके लैड एसीटेट मिलाने से लैड सल्फाइड का काला अवक्षेप बनता है, जो गंधक की उपस्थिति दर्शाता है।

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbS\downarrow$$

काला अवक्षेप

(b) सोडियम निष्कर्ष में सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड मिलाने पर विलयन का रंग बैंगनी हो जाता है, जो सल्फर गंधक की उपस्थिति दर्शाता है।

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5\,NO] \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड — सोडियम थायोनाइट्रोप्रुसाइड (बैंगनी/पर्पल)

(c) यदि कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन तथा सल्फर दोनों उपस्थित हैं तो सोडियम के साथ गर्म करने पर सोडियम थायो सायनेट बनाते हैं। अतः सोडियम निष्कर्ष में उदासीन $FeCl_3$ विलयन मिलाने पर रक्तिम लाल विलयन प्राप्त होता है। यह परीक्षण N तथा S दोनों की ही उपस्थिति दर्शाता है।

$$Na + C + N + S \longrightarrow NaSCN$$

उदासीन $FeCl_3 + NaSCN \longrightarrow Fe(SCN)_3$

रक्तिम लाल विलयन

(iii) हैलोजनों के लिये परीक्षण

सोडियम निष्कर्ष को नाइट्रिक अम्ल से अम्लीय करके सिल्वर नाइट्रेट मिलाते हैं,

$$NaX + AgNO_3 \longrightarrow AgX\downarrow$$

यदि श्वेत अवक्षेप आता है जो अमोनियम हाइड्रोक्साइड में विलेय है, क्लोरीन की उपस्थित दर्शाता है। यदि हल्का पीला अवक्षेप आता है जो अमोनियम हाइड्रोक्साइड में अल्प विलेय है, ब्रोमीन की उपस्थिति प्रदर्शित करता तथा यदि पीला अवक्षेप आता है जो अमोनियम हाइड्रोक्साइड में अविलेय है, आयोडीन की उपस्थिति निश्चित करता है।

नोट : सोडियम निष्कर्ष को पहले सांद्र HNO_3 के साथ उबालना चाहिये जिससे बनने वाले सोडियम सायनाइड अथवा सोडियम सल्फाइड नष्ट हो जायें, अन्यथा ये आयन $AgNO_3$ के साथ हैलोजनों के परीक्षण में बाधा उत्पन्न करते हैं।

(iv) फास्फोरस के लिये परीक्षण

दिये गये यौगिक को ऑक्सीकारक पदार्थ (सोडियम परॉक्साइड) के साथ गर्म किया जाता है। यौगिक में उपस्थित फास्फोरस, ऑक्सीकृत होकर फास्फेट बनाता है। प्राप्त विलयन को नाइट्रिक अम्ल के साथ उबालकर अमोनियम मॉलिब्डेट के साथ क्रिया कराते है। पीलें रंग का विलयन या अवक्षेप प्राप्त होने पर फास्फोरस की उपस्थिति निश्चित होती है।

$$Na_3PO_4 + 3HNO_3 \longrightarrow H_3PO_4 + 3NaNO_3$$

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3PO_4.12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

अमोनियम मॉलिब्डेट — अमोनियम फास्फोमॉलिब्डेट

खण्ड (I) : तत्वों का मात्रात्मक विश्लेषण (Quantitative analysis)

कार्बनिक यौगिकों में विभिन्न तत्वो का पता लगाने के पश्चात् अगला पद इनका प्रतिशत संघटन ज्ञात करना होता है। विभिन्न तत्वो का प्रतिशत ज्ञात करना तत्वो के निर्धारण से सम्बन्धित है। विभिन्न तत्वों के निर्धारण के लिए भिन्न विधियाँ उपयोग मे लायी जाती है। निम्न प्रकार से उन पर विचार करते है।

I-1 कार्बन तथा हाइड्रोजन का मात्रात्मक आँकलन

लिबिग विधि (Liebig's Method)

कार्बनिक यौगिक में कार्बन तथा हाइड्रोजन का एक साथ निर्धारण किया जाता है।

सिद्धान्त (Principle)

वायु के वातावरण या नमी व कार्बन डाइऑक्साइड से मुक्त ऑक्सीजन में, कार्बनिक यौगिक के ज्ञात द्रव्यमान को शुष्क कॉपर ऑक्साइड के साथ गर्म करते है। कार्बनिक यौगिक के कार्बन व हाइड्रोजन क्रमशः कार्बनडाईऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते है।

$$C + 2CuO \longrightarrow CO_2 + 2Cu$$

$$2H + CuO \longrightarrow H_2O + Cu$$

कार्बन डाइऑक्साइड को पोटाश बल्ब (KOH युक्त) जबकि जल को कैल्शियम क्लोराइड नलिका ($CaCl_2$ युक्त) में संग्रहित करते है। CO_2 व H_2O के उपरोक्त द्रव्यमान को अन्तर द्वारा ज्ञात करते है। CO_2 व निर्मित जल वाष्प का द्रव्यमान तथा लिये गये यौगिक का द्रव्यमान ज्ञात होने पर कार्बन तथा हाइड्रोजन का प्रतिशत ज्ञात कर सकते है।

गणनाएँ (Calculations)

माना कि लिये गये कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = *w* ग्राम

निर्मित जल का द्रव्यमान = x ग्राम

(U नलिका के द्रव्यमान में वृद्धि से दर्शाते है।)

निर्मित कार्बनडाइऑक्साइड का द्रव्यमान = y ग्राम

(पोटाश बल्ब के द्रव्यमान में वृद्धि से दर्शाते हैं)

(i) कार्बन का प्रतिशत (Percentage of Carbon)

44 ग्राम CO_2 (G.M.M.) मे कार्बन है = 12 ग्राम

y ग्राम CO_2 मे कार्बन है = $\frac{12y}{44}$ ग्राम

कार्बनिक यौगिक के w g में $\frac{12y}{44}$ g कार्बन उपस्थित है।

$$\therefore \text{कार्बनिक यौगिक मे कार्बन का प्रतिशत} = \frac{12y}{44 \times w} \times 100$$

(ii) हाइड्रोजन का प्रतिशत (Percentage of Hydrogen)

18 ग्राम H_2O (G.M.M) मे हाइड्रोजन है = 2 ग्राम

x ग्राम H_2O मे हाइड्रोजन = $\frac{2x}{18}$ ग्राम

अब कार्बनकि यौगिक के w ग्राम में हाइड्रोजन के $\frac{2x}{18}$ ग्राम उपस्थित है।

$$\therefore \text{कार्बनिक यौगिक मे हाइड्रोजन का प्रतिशत} = \frac{2x}{18w} \times 100$$

संक्षिप्त में, %C = $\frac{12 \times W_{CO_2} \times 100}{44 \times W_{substance}}$ और **%H =** $\frac{2 \times W_{H_2O} \times 100}{18 \times W_{substance}}$

Que. 0.378 ग्राम कार्बनिक अम्ल दहन पर 0.264 ग्राम कार्बनडाइऑक्साइड तथा 0.162 ग्राम जल वाष्प देता है। C व H का प्रतिशत ज्ञात कीजिए।

Ans. कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = 0.378 ग्राम

निर्मित CO_2 का द्रव्यमान = 0.264 ग्राम

निर्मित H_2O का द्रव्यमान = 0.162 ग्राम

(i) कार्बन का प्रतिशत (Percentage of carbon)

44 ग्राम CO_2 मे कार्बन = 12 ग्राम

0.264 ग्राम CO_2 मे कार्बन = $\frac{12}{44} \times 0.264 = 0.072$ ग्राम

कार्बन का प्रतिशत = $\frac{0.072}{0.378} \times 100 = 19.04\%$

(ii) हाइड्रोजन का प्रतिशत (Percentage of hydrogen)

18 ग्राम H_2O मे हाइड्रोजन = 2 ग्राम

0.162 ग्राम H_2O मे हाइड्रोजन = $\frac{2}{18} \times 0.162 = 0.018$ ग्राम

हाइड्रोजन का प्रतिशत = $\frac{0.018}{0.378} \times 100 = 4.76\%$

I-2 नाइट्रोजन का आँकलन (Estimation of Nitrogen)

नाइट्रोजन के निर्धारण के लिए दो विधिया प्रयोग करते है।

(a) ड्यूमा की विधि (Dumas' Method) (b) जेल्डाल की विधि (Kjeldahl's Method.)

(i) ड्यूमा की विधि (Dumas' Method)

यह विधि नाइट्रोजनीकृत यौगिको के लिए प्रयुक्त की जाती है।

सिद्धान्त (Principle) :

कार्बनडाइऑक्साइड के वातावरण में कार्बनिक यौगिक के ज्ञात द्रव्यमान को कॉपर ऑक्साइड के आधिक्य के साथ तीव्र रूप से गर्म करते है ऐसा करने पर कार्बनिक यौगिक मे उपस्थित C, H क्रमशः CO_2, H_2O मे ऑक्सीकृत हो जाते है तथा नाइट्रोजन, डाइनाइट्रोजन मे परिवर्तित हो जाती है। यदि नाइट्रोजन का अन्य ऑक्साइड प्राप्त होता है तो इस मिश्रण को ताँबे की गर्म तथा चमकीली जाली मे से प्रवाहित करते है जिससे यह डाइनाइट्रोजन मे अपचयित हो जाता है। डाइनाइट्रोजन को पोटेशियम हाइड्राक्साइड के सान्द्र विलयन पर संग्रहित करते है तथा इसका आयतन कमरे के ताप व वायुमण्डलीय दाब पर ज्ञात करते है। रासायनिक अभिक्रिया को निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते है।

$$\underbrace{C + 2H}_{\text{कार्बनिक यौगिक}} + 3CuO \longrightarrow CO_2 + H_2O + 3Cu$$

$$\underbrace{2N}_{\text{कार्बनिक यौगिक}} + Cu \longrightarrow N_2 + \text{नाइट्रोजन के ऑक्साइड}$$

$$\text{नाइट्रोजन के ऑक्साइड} + \underset{\text{(अपचयित कॉपर जाली)}}{Cu} \longrightarrow N_2 + CuO$$

गणनाएँ (Calculations)

माना कि लिये गये कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W g

सग्रहित आर्द्र N_2 का आयतन = v cm^3

बेरोमेट्रिक दाब = P mm

कमरे का ताप = T K

T K पर जल वाष्प का दाब = p mm

शुष्क N_2 का दाब = (P – p) mm

पद I. S.T.P. पर N_2 का अपचयित आयतन

$V_1 = v\ cm^3$, $V_2 = ?$

$P_1 = (P - p)$, $P_2 = 760$ mm

$T_1 = T$, $T_2 = 273$ K

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{P_2} = \frac{(P-p)v \times 273}{T \times 760}$$

पद II में नाइट्रोजन की प्रतिशत गणना

S.T.P. पर 22400 cm^3 N_2 = 28 g

W g कार्बनिक यौगिक मे उपस्थित नाइट्रोजन की मात्रा = $\frac{28V_2}{22400}$ g

कार्बनिक यौगिक में N का प्रतिशत = $\frac{28V_2}{22400} \times \frac{100}{W}$.

संक्षिप्त मे, % N = $\frac{28 \times V_{N_2}(S.T.P.) \times 100}{22400 \times W_{Substance}}$

ड्यूमा विधि पर आधारित प्रश्न

Que. 288 K व 745 mm दाब पर 0.25 ग्राम कार्बनिक यौगिक 30 cm^3 आर्द्र डाइनाइट्रोजन देता है। नाइट्रोजन का प्रतिशत ज्ञात कीजिए।

(288 K पर जलीय तनाव = 12.7 mm).

Ans. पदार्थ का द्रव्यमान = 0.25 ग्राम

आर्द्र डाइनाइट्रोजन का आयतन = 30 cm^3

ताप = 288 K

दाब = 745 –12.7 = 732.3 mm

पद-I. S.T.P. पर N_2 का अपचयित आयतन

हम जानते है कि, $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$

(P_2, T_2, V_2 S.T.P. परिस्थिति से संम्बधित है)

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{P_2} = \frac{732.3 \times 30 \times 273}{288 \times 760} = 27.4\ cm^3.$$

पद-II. नाइट्रोजन की प्रतिशत गणना

S.T.P. पर 22400 cm^3 डाइनाइट्रोजन का भार = 28 g

S.T.P. पर 27.4 cm^3 डाइनाइट्रोजन का भार = $\frac{28 \times 274}{22400} = 0.034$ ग्राम

कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन का प्रतिशत = $\frac{0.034}{0.25} \times 100$ = 13.6.

(ii) जेल्डॉल की विधि (Kjeldahl's Method)

यह विधि सरल व सुविधाजनक है। यह विधि भोजन, उर्वरक तथा दवा में नाइट्रोजन के निर्धारण के लिए मुख्य रूप से प्रयुक्त होती है। वलय मे नाइट्रोजन युक्त यौगिक जैसे **पिरिडीन या क्वीनोलीन** आदि पर तथा **नाइट्रो** ($-NO_2$) व **डाइएजो** ($-N = N-$) समूह युक्त यौगिको पर यह विधि लागू नही होती है।

सिद्धान्त (Principle)

कार्बनिक यौगिक के ज्ञात द्रव्यमान को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करते है। कार्बनिक यौगिक मे उपस्थित नाइट्रोजन मात्रात्मक रूप से अमोनियम सल्फेट मे परिवर्तित हो जाती है। इस प्रकार प्राप्त परिणामी द्रव को सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन के आधिक्य के साथ आसवित करते है तथा अमोनिया गैस मुक्त होती है जिसे मानक अम्ल (HCl या H_2SO_4) के ज्ञात किन्तु अधिक आयतन मे प्रवाहित करते है। अप्रयुक्त शेष अम्ल को कुछ मानक क्षार के साथ अनुमापन कर ज्ञात कर लेते है। अमोनिया के सापेक्ष प्रयुक्त अम्ल की मात्रा इस प्रकार ज्ञात कर सकते है तथा इससे यौगिक मे नाइट्रोजन का प्रतिशत भी ज्ञात कर सकते है।

सम्मिलित रासायनिक अभिक्रिया है :

$$\underbrace{C + H + S}_{\text{कार्बनिक यौगिक}} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} CO_2 + H_2O + SO_2$$

$$N \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{conc.}} (NH_4)_2SO_4$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2\,SO_4$$

गणनाएँ (Calculations) :

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W ग्राम

लिये गये मानक अम्ल (HCl) का आयतन = V cm^3

माना अम्ल की मोलरता = M_1

माना अप्रयुक्त अम्ल का आयतन = v_1

माना अप्रयुक्त अम्ल को उदासीन करने के लिए प्रयुक्त M_2 मोलरता के क्षार (NaOH) का आयतन = v_2

अनुमापन मे सम्मिलित रासायनिक समीकरण

$$NaOH + \underbrace{HCl}_{\text{अप्रयुक्त}} \longrightarrow NaCl + H_2O$$

∴ मोलरता सम्बन्ध के अनुसार

$$\frac{M_2 v_2}{1} = \frac{M_1 v_1}{1} \quad \text{या} \quad v_1 = \frac{M_2 v_2}{M_1}$$

अमोनिया द्वारा प्रयुक्त अम्ल का आयतन = $(V - v_1)$ cm^3

अमोनिया द्वारा प्रयुक्त अम्ल के मिलीमोल = $(V - v_1) \times M_1$

निर्मित NH_3 के मिलीमोल = प्रयुक्त अम्ल के मिलीमोल = $(V - v_1) \times M_1$

निर्मित NH_3 का द्रव्यमान (a) = मिलीमोल$\times 10^{-3} \times$ मोलर द्रव्यमान

$= (V - v_1) \times M_1 \times 10^{-3} \times 17$ ग्राम

$$a = \frac{(V - \nu_1)M_1 \times 10^{-3} \times 17 \times 14}{17}$$

$$N \text{ का प्रतिशत } = \frac{a \times 100}{W}$$

संक्षिप्त में $$\% N = \frac{1.4 \times M_{(\text{अम्ल})} \times \text{अम्ल की क्षारीयता} \times V_{(\text{प्रयुक्त अम्ल})}}{W_{\text{पदार्थ}}}$$

या $$\% N = \frac{1.4 \times N_{(\text{अम्ल})} \times V_{(\text{प्रयुक्त अम्ल})}}{W_{\text{पदार्थ}}}$$

जेल्डॉल की विधि पर आधारित प्रश्न

Que. जेल्डाल की विधि द्वारा एक कार्बनिक यौगिक मे नाइट्रोजन के निर्धारण के दौरान 0.5 ग्राम कार्बनिक यौगिक से मुक्त अमोनिया 1 M H_2SO_4 के 10 ml, को उदासीन करती है। कार्बनिक यौगिक मे N का % क्या है ?

Ans. NH_3 द्वारा प्रयुक्त 1 M H_2SO_4 का आयतन = 10 ml,

प्रयुक्त H_2SO_4 के मिलीमोल = $10 \times 1 = 10$ मिली मोल

प्राप्त NH_3 के मिलीमोल = 2 × H_2SO_4 के मिलीमोल

= 2 ×10 = 20 (NH_3 के 2 मोल, H_2SO_4के 1 मोल को उदासीन करते है।)

निर्मित NH_3 का द्रव्यमान = NH_3 के मोल × मोलर द्रव्यमान = $20 \times 10^{-3} \times 17$ ग्राम

$$N \text{ का द्रव्यमान} = \frac{20 \times 10^{-3} \times 17 \times 14}{17} = 0.28 \text{ g}$$

$$N \text{ का } \% = \frac{0.28 \times 100}{0.5} = 56.0\%.$$

I-3 कॅरियस विधि द्वारा हैलोजन का आँकलन

हैलोजन का निर्धारण सिल्वर हैलाइड के रूप में करते है।

इस प्रक्रम में 'w' ग्राम कार्बनिक हैलाइड अम्लीकृत सिल्वर नाइट्रेट विलयन के साथ अभिकृत होता है, जो सिल्वर हैलाइड देता है। जिसे धोकर, सुखाकर भार ज्ञात किया जाता है। माना कि 'a' ग्राम, AgX प्राप्त होता है।

$$\% X = \frac{X \text{ का परमाणु भार}}{AgX \text{ का अणुभार}} \times \frac{AgX \text{ का भार}}{\text{कार्बनिक हैलाइड का भार}} \times 100$$

अतः $$\% Cl = \frac{35.5}{143.5} \times \frac{AgCl \text{ का भार}}{\text{कार्बनिक हैलाइड का भार}} \times 100$$

$$\% Br = \frac{80}{188} \times \frac{AgBr \text{ का भार}}{\text{कार्बनिक हैलाइड का भार}} \times 100$$

$$\% I = \frac{127}{235} \times \frac{AgI \text{ का भार}}{\text{कार्बनिक हैलाइड का भार}} \times 100$$

I-4 सल्फर का आँकलन

सल्फर को बेरियम सल्फेट के रूप में अनुमापित करते है। इस प्रक्रम में 'w' ग्राम कार्बनिक यौगिक (जिसमें सल्फर हो) कॅरियस नलिका में लेते है जिसमें HNO_3 उपस्थित होता है तथा सल्फर सल्फ्यूरिक अम्ल में परिवर्तित हो जाता है। सल्फ्यूरिक अम्ल को $BaCl_2$ के आधिक्य से प्रवाहित करते है। जिससे $BaSO_4$ प्राप्त होता है। जिसे धोकर, सुखाकर भार ज्ञात कर लेते है। माना कि 'a' ग्राम, $BaSO_4$ प्राप्त होता है।

$$\% S = \frac{\text{सल्फर का परमाणु भार}}{BaSO_4 \text{ का अणुभार}} \times \frac{BaSO_4 \text{ का भार}}{\text{कार्बनिक यौगिक का भार}} \times 100$$

$$\% S = \frac{32}{233} \times \frac{BaSO_4 \text{ का भार}}{\text{कार्बनिक यौगिक का भार}} \times 100$$

I-5 फॉस्फोरस का आँकलन

कार्बनिक यौगिक के ज्ञात द्रव्यमान को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गर्म करते है। कार्बनिक यौगिक मे उपस्थित फॉस्फोरस, फास्फोरिक अम्ल (H_3PO_4) में ऑक्सीकृत हो जाता है। फास्फोरिक अम्ल मैंग्नीशिया मिश्रण के साथ अभिक्रिया कर मैंग्नीशियम अमोनियम फास्फेट ($MgNH_4PO_4$) का अवक्षेप बनाता है। अवक्षेप को पृथक कर सुखाते है तथा जलाने पर मैंग्नीशियम पायरोफास्फेट ($Mg_2P_2O_7$) प्राप्त होता है। सम्मिलित रासायनिक अभिक्रिया है–

$$\underbrace{P + 3H}_{\text{कार्बनिक यौगिक से}} + \underbrace{4O}_{NHO_3 \text{ से}} \xrightarrow{HNO_3} H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 + \text{मैंग्नीशिया मिश्रण} \longrightarrow MgNH_4PO_4$$

$$2MgNH_4PO_4 \longrightarrow \underset{\text{श्वेत अवक्षेप}}{Mg_2P_2O_7} + 2NH_3 + H_2O$$

गणनाएँ (Calculations)

माना कि कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = W ग्राम

प्राप्त $Mg_2P_2O_7$ का द्रव्यमान = x ग्राम

अब, 222 g (G.M.M.) $Mg_2P_2O_7$ में P की मात्रा = 62 ग्राम

x ग्राम $Mg_2P_2O_7$ में P की मात्रा = $\frac{62x}{222}$ ग्राम

कार्बनिक यौगिक मे P का प्रतिशत = $\frac{62x}{222W} \times 100$

$$\% P = \frac{62 \times W_{Mg_2P_2O_7} \times 100}{222 \times W_{Substance}}$$

Que. (i) सल्फर निर्धारण में, 0.157 ग्राम कार्बनिक यौगिक, 0.4813 ग्राम $BaSO_4$ देता हैं। कार्बनिक यौगिक मे सल्फर का प्रतिशत ज्ञात कीजिए

(ii) कॅरियस नलिका में 0.092 ग्राम कार्बनिक यौगिक को गर्म करते है तथा निरन्तर जलाने पर 0.111 ग्राम $Mg_2P_2O_7$ प्राप्त होता है। कार्बनिक यौगिक मे फास्फोरस का प्रतिशत ज्ञात कीजिए

Ans. (i) $BaSO_4$ का द्रव्यमान = 0.4813 ग्राम

कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = 0.157 ग्राम

$$\% S = \frac{32 \times W_{BaSO_4} \times 100}{233 \times W_{Substance}} = \frac{32 \times 0.4813 \times 100}{233 \times 0.157} = 42.10\%$$

(ii) कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = 0.092 ग्राम

$Mg_2P_2O_7$ का द्रव्यमान = 0.111 ग्राम

$$P \text{ का } \% = \frac{62 \times W_{Mg_2P_2O_7} \times 100}{222 \times W_{Substance}} = \frac{62 \times 0.111 \times 100}{222 \times 0.092} = 33.69\%$$

I-6 ऑक्सीजन का आँकलन

एक कार्बनिक यौगिक में ऑक्सीजन का प्रतिशत प्रायः कुल प्रतिशत संघटन (100) तथा सभी अन्य तत्वों के प्रतिशत के योग के मध्य अन्तर द्वारा प्राप्त होता है। यद्यपि ऑक्सीजन का निम्न प्रकार भी प्रत्यक्ष रूप से आँकलन किया जा सकता है–

एक कार्बनिक यौगिक का निश्चित द्रव्यमान नाइट्रोजन गैस की भाप में गर्म करने से विघटित होता है। ऑक्सीजन युक्त गैसीय उत्पादों के मिश्रण को लाल तप्त कोक पर प्रवाहित किया जाता है तब समस्त ऑक्सीजन कार्बन मोनो ऑक्साइड में परिवर्तित हो जाती है। इस मिश्रण को गर्म आयोडीन पेन्टाऑक्साइड (I_2O_5) पर प्रवाहित किया जाता है तो कार्बन मोनो ऑक्साइड कार्बनडाईऑक्साइड में ऑक्सीकृत होकर आयोडीन देती है।

यौगिक $\xrightarrow{\text{ऊष्मा}}$ O_2 + अन्य गैसीय उत्पाद

$2C + O_2 \xrightarrow{1373\ K} 2CO$

$I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$

$$\% \text{ oxygen} = \frac{32 \times m_1 \times 100}{44 \times W}$$

(m_1 = CO_2 का द्रव्यमान तथा W = प्रादर्श का द्रव्यमान)

I-7 बिलस्टीन परीक्षण द्वारा हैलोजन का आँकलन

एक कॉपर तार को साफ किया जाता है तथा इसे बुन्सन बर्नर ज्वाला में गर्म करने पर यह कॉपर (II) ऑक्साइड का आवरण बनाता है बाद में इसे जाँच करने के लिए प्रादर्श में डुबोया जाता है तथा पुनः ज्वाला में गर्म किया जाता है। धनात्मक परीक्षण कॉपर हैलाइड के निर्माण के कारण **हरी ज्वाला** द्वारा इंगित होता है।

यह परीक्षण **फ्लोरीन** तथा **फ्लोराइडों** का पता नहीं लगाता है।