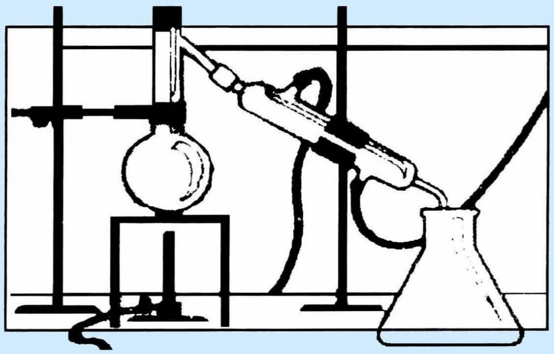
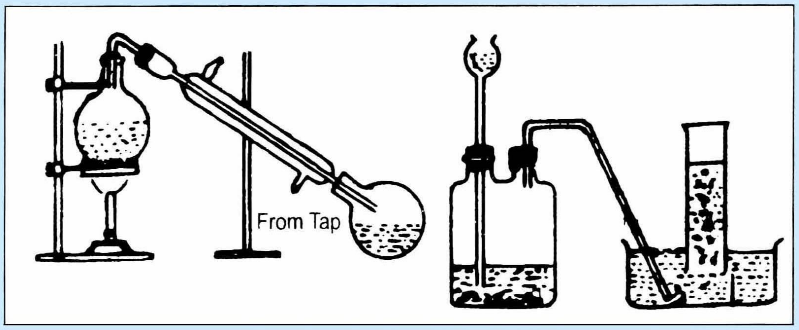
CH-12

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा





प्रायोगिक रसायन

CH - 12

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा (राज.)

प्रायोगिक रसायन

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच

कुलपति

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा(राज.)

संयोजक/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक

प्रो. (डॉ) सी. के. ओझा

निदेशक

महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर (राज.)

सदस्य सचिव / समन्वयक

डॉ. अनुराधा शर्मा

सहायक आचार्य, वनस्पति विज्ञान

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

1. **प्रो. (डॉ.) सी.पी. भसीन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   नार्थ गुजरात विश्वविद्यालय, पाटन (गुजरात)
2. **प्रो. (डॉ.) पी.एस. वर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
3. **डॉ. के.के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   सेवानिवृत्त उपाचार्य, अजमेर
4. **प्रो. (डॉ.) आर.सी. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   अम्बेडकर विश्वविद्यालय, आगरा
5. **प्रो. (डॉ.) रेणुका जैन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
6. **प्रो. (डॉ.) पी.के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   जय नारायण व्यास विश्वविद्यालय, जोधपुर
7. **प्रो. (डॉ.) पहुप सिंह**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

सम्पादन तथा पाठ लेखन

सम्पादक

डॉ. महावीर प्रसाद डोभाल

रसायन शास्त्र विभाग

राज. विश्वविद्यालय, जयपुर

1. **डॉ. प्रदीप पाराशर**
   रसायन शास्त्र विभाग
   एल.बी.एस. (पी.जी.) कॉलेज, जयपुर
2. **डॉ. मुदित कुमार गुप्ता**
   रसायन शास्त्र विभाग
   महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर (राज.)
3. **डॉ. रोमिला करनावट**
   रसायन शास्त्र विभाग
   वैदिक कन्या (पी.जी.) कॉलेज, जयपुर
4. **डॉ. जुजर हुसैन**
   रसायन शास्त्र विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, राजसमंद

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो.(डॉ.) नरेश दाधीच	**प्रो. अनाम जेटली**	**योगेन्द्र गोयल**
कुलपति	निदेशक	प्रभारी अधिकारी
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा	संकाय विभाग	पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल

सहायक उत्पादन अधिकारी

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा(राज.)

उत्पादन : अक्टूबर 2009 ISBN 13/978-81-8496-137-9

इस सामग्री के किसी भी अंश को व. म. खु. वि., कोटा की लिखित अनुमति के बिना किसी भी रूप मे मिमियोग्राफी (चक्रमुद्रण) के द्वारा या अन्यत्र पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

व. म. खु. वि., कोटा के लिये कुलसचिव व. म. खु. वि., कोटा (राज.) द्वारा मुद्रित एवं प्रकाशित

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा (राज.)

विषय सूची

प्रायोगिक रसायन

क्रम सं.	इकाई का नाम	पृष्ठ संख्या
1.	विश्लेषण एवं विरचन	7–24
2.	विलायक निष्कर्षण विधि द्वारा Mg(II) तथा Fe(III) का निष्कर्षण एवं आकलन	25–29
3.	आयन विनमय विधि द्वारा Mg(II) तथा Zn(II) का पृथक्करण एवं आकलन	30–36
4.	सामान्य प्रयोगशाला तकनीकियाँ	37–53
5.	दो ठोस अवयव युक्त कार्बनिक मिश्रण का गुणात्मक विश्लेषण : मिश्रण का पृथक्कीकरण एवं दोनो अवयवों की पहचान	54–93
6.	व्युत्पन्नों का विरचन	94–104
7.	कार्बनिक यौगिकों का संश्लेषण या बनाना	105–116
8.	वैद्युत रसायन	117–129
9.	अपवर्तनमिति व ध्रुवणमिति	130–146
10.	अणुभार निर्धारण	147–163
11.	वर्णमिति	164–174

इकाई 1

विश्लेषण एवं विरचन

(ANALYSIS & PREPAPATION)

इकाई की रूपरेखा

1.0 उद्देश्य

1.2 प्रस्तावना

1.2 धात्विक आयनों का क्रोमेटोग्राफीय पृथक्करण

1.3 संकरमिति अनुमापन

1.4 संकलों का विरचन

- 1.4.1 क्रोमएलम का विरचन
- 1.4.2 ट्रेटाएम्मीन कीपर (II) सल्फेट का विरचन
- 1.4.3 निकिलडाईमेथिलग्लाईआक्सिम संकुल का विरचन
- 1.4.4 सोडियम हैक्जानाइट्रो कोबाल्टेट (III) संकुल का विरचन
- 1.4.5 पोटेशियमट्राईऑक्सलेटोफेरेट (III) संकुल का विरचन
- 1.4.6 cis-पोटेशियमडाईआक्सेलेटोडाईएक्वोक्रोमेट (III)

1.5 शब्दावली

1.6 संदर्भ ग्रन्थ

1.0 उद्देश्य (Objectives):

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप अकार्बनिक यौगिक के विरचन एवं विश्लेषण के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे ।

(a) क्रोमेटोग्राफी (b) संकरमिति अनुमापन (c) अकार्बनिक संकुलों का विरचन

1.1 प्रस्तावना (Introduction) :

यह देखा गया है कि कुछ धातु आयन जैसे - $Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ आदि EDTA (Ethylene diamine tetra acetic acid) के साथ संयुक्त होकर संकर लवण बनाते हैं । इस तथ्य का उपयोग EDTA के द्वारा इन धातु आयनों के आकलन में किया जाता है ।

1.2 धात्विक आयनों का क्रोमेटोग्राफीय पृथक्करण (Chromatographic Separation of Metal Ions) :

क्रोमेटोग्राफी (Chromatography)

यह एक नयी तकनीक है जिसका उपयोग जटिल (Complex) कार्बनिक पदार्थो, जैसे-ऐमीनो अम्ल, विटामिन और हार्मोन के पृथक्करण एवं शोधन के लिए किया जाता है । इस विधि का आविष्कार

सर्वप्रथम एक रूसी वनस्पतिज्ञ (Botanist) स्वैट (Tswett) ने सन् 1906 में किया था और कुहन (Kuhn), विण्टरस्टेरीन (Wintersterin) और कारेर (Karer) आदि ने इसे विकसित किया । यह विधि किसी मिश्रण के विभिन्न घटकों के दो प्रावस्थाओं (Phases) में वितरित होने के सामान्य नियम पर आधारित है । दो प्रावस्थाओं में एक चल (moving) और दूसरी अचल (stationary) होती है । अचल प्रावस्था ठोस या किसी ठोस पर आधारित द्रव की हो सकती है और चल प्रावस्था द्रव या गैस की होती है । उदाहरणार्थ, अधिशोषण क्रोमेटोग्राफी में अधिशोषक ठोस प्रावस्था और विलायक द्रव दो प्रावस्था है । मिश्रण के विभिन्न घटक इन दो प्रावस्थाओं में विलेयता के आधार पर वितरित हो जाते हैं ।

क्रोमेटोग्राफी की निम्न तकनीकें प्रयोग में लाई जाती है ।

(i) अधिशोषण (adsorption) क्रोमेटोग्राफी,

(ii) कागज (paper) क्रोमेटोग्राफी,

(iii) वितरण (partition) क्रोमेटोग्राफी,

(iv) आयन-विनिमय (ion-exchange) क्रोमेटोग्राफी,

(v) गैस क्रोमेटोग्राफी (gas chromatography)

(vi) पतली परत क्रोमेटोग्राफी (thin layer chromatography) ।

पेपर क्रोमेटोग्राफी (Paper Chromatography)

पेपर क्रोमेटोग्राफी में फिल्टर पेपर का उपयोग अधिशोषक के रूप में किया जाता है । जल अथवा कार्बनिक विलायकों में पृथक्करण हेतु दिए गए मिश्रण में उपस्थित विभिन्न पदार्थो की पहचान की जाती है । प्रयोग के लिए दिए पदार्थ 5-10 मि.ग्रा) को उपयुक्त विलायक में घोलते हैं । इस विलयन का फिल्टर पेपर पर उपयुक्त स्थान पर एक छोटा धब्बा (spot) रखते हैं तथा इसे शुष्क कर लेते हैं । फिल्टर पेपर कोर (edge) के सिरे को किसी डेवलपर इस प्रकार रखा जाता है कि जिस स्थान पर प्रतिदर्श (sample) का स्पाट रखा गया है वह डेवलपर में न डूबे । विलायक केशिका क्रिया (capillary action) द्वारा ऊपर की तरफ चढ़ता है तथा अपने साथ विभिन्न उपस्थित अवयवों को उनके विभाजन गुणांक के अनुसार भिन्न-भिन्न गतियों से ऊपर ले जाता है । जब विलायक ऊपरी सिरे पर पहुँच जाता है तो उस स्थान को नोट कर लेते हैं । इसके उपरान्त फिल्टर पेपर को बाहर निकाल कर गर्म वायु में सुखाते हैं तथा किसी उपयुक्त अभिकर्मक की फुआर डालकर मिश्रण से विभक्त हुए अवयवों की पहचान कर ली जाती है ।

यदि क्रोमेटोग्राम (chromatogram) को ऊपर की दिशा में विकसित किया जाता है तो उसे आरोही डेवलप्मेंट (ascending development) कहते हैं । यदि नीचे की ओर विकसित किया जाये तो अवरोही डेवलप्मेंट (descending development) कहते हैं ।

इन दोनों प्रकार के डेवलपन में, किसी एक डेवलपर के लिए, विलेय एक निश्चित दूरी तक चलेगा, और यह दूरी विलायक द्वारा चली गयी दूरी के समानुपाती होगी । इस प्रकार प्रत्येक विलेय के लिए स्थिरांक होता है, जिसे R_f मान कहते है। यह उस विलेय का उस विलायक विशेष के लिए अभिलाक्षणिक होता है । विलेय का R_f मान निम्न सूत्र के द्वारा गणना करते हैं ।

$$R_f = \frac{\text{विलेय द्वारा चली गयी दूरी}}{\text{विलायक द्वारा चली गयी दूरी}}$$

R_f का मान कभी एक से अधिक नहीं होगा । यह पेपर की पट्टी की लम्बाई पर निर्भर करता है जब R_f का मान 0.90 से कम होता है तब पृथक्करण अधिक स्पष्ट प्राप्त होता है ।

प्रयोग-1

उद्देश्य (Object) - पेपर क्रोमेटोग्राफी की सहायता से लेड तथा सिल्वर आयनों का पृथक्करण करना।

आवश्यक उपकरण एवं अभिकर्मक (Required Apparatus and Reagents) -

(1) क्रोमेटोग्राफी पेपर (Chromatography paper) - 30 $\times$ 2 सेमी का वॉटमेन संख्या 1,3 अथवा 4 पेपर ।

(2) क्रोमेटोग्राफी जार (Chromatography jar)

(3) लवण विलयन (Salt solution) - सिल्वर नाइट्रेट तथा लैड नाइट्रेट का 1% जलीय विलयन । इन विलयनों को तनु HNO_3 की कुछ बूंदे मिलाकर अम्लीय कर लिया जाता है ।

(4) डेवलपर या विकासक (Developer) - निम्न में से किसी एक का उपयोग किया जा सकता है -

(i) तृतीयक ब्यूटेनॉल (40ml) + ऐसीटोन (40ml) + जल (12ml) + सान्द्र नाइट्रिक अस्त (8ml)।

(ii) मेथिल प्रोपिल कीटोन (85ml) + 10 N HCl (15ml) ।

(iii) ब्यूटेनॉल का विलयन जिसमें 5% (v/v) ग्लैशल ऐसीटिक अस्त मिलाकर इतना जल मिलाते हैं कि गंदलापन (turbidity) उत्पन्न हो जाये ।

(iv) आसुत जल ।

(5) शीकरी अभिकर्मक या चाक्षुषीकारक अभिकर्मक (Spraying reagent or visualising agent) - निम्न में से किसी भी एक का उपयोग किया जा सकता है-

(i) अमोनियम सल्फाइड का रंगहीन विलयन जिसे तनु NH_4OH में H_2S प्रवाहित करके प्राप्त करते हैं ।

(ii) क्लोरोफॉर्म में 0.5% डाइथायोन विलयन ।

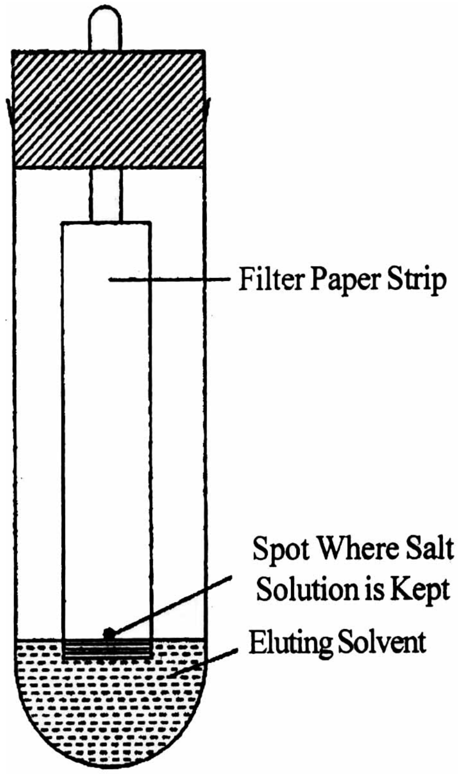
(iii) K_2CrO_4 विलयन ।

विधि (Procedure)

वॉटमैन फिल्टर पेपर संख्या 1, 3 अथवा 4 को उपयुक्त आकार (लगभग 20 सेमी लम्बा तथा 1.5 सेमी चौड़ा) में काट लो । उसके एक सिरे से 2 सेमी पर एक रेखा पेंसिल से खींचो । एक बारीक केशनली अथवा सिरिंज की सहायता से प्रतिदर्श (sample) की 5 बुँदे इस रेखा के मध्य में रख कर सुखा लो । जब पेपर पूरी तरह सूख जाय तो उसे चित्र 1 की भाँति उपकरण में व्यवस्थित कर लो । विलायक को उपकरण के निचले भाग में रखो तथा पेपर को इस प्रकार लटकाओ कि पेपर का निचला किनारा विलायक डेवलपर में डूबा रहे । अब उपकरण को दो घण्टे के लिए छोड़ दो जिससे विलायक फिल्टर पेपर पर ऊपर की तरफ चढ़ने लगे ।

दो घण्टे के उपरान्त फिल्टर पेपर को उपकरण से बाहर निकालकर शुष्क कर लो । इसके उपरान्त फिल्टर पेपर के ऊपर पोटैशियम क्रोमेट के तनु विलयन की फुआर (spray) डालो । लैड या सिल्वर आयन क्रमश: पीले एवं लाल रंग के अलग-अलग स्थानों पर धब्बे (spots) देते है । यदि धब्बों पर डाइथायोन के क्लोरोफॉर्म में बने 0.5% विलयन की फुआर की जाती है तब गुलाबी रंग लैड को

और नारंगी रंग सिल्वर को प्रकट करता है । अन्त में मूल स्थान से विभक्त हुए आयन के धब्बों के मध्य की दूरी ज्ञात कर लो ।



चित्र 1 : क्रोमेटोग्राफी द्वारा पृथक्करण

प्रेक्षण (Observations) -

पेपर की लम्बाई = ... सेमी

विलायक द्वारा चली गयी दूरी = ... सेमी

मूल बिन्दु से Ag^{+} आयन के धब्बे तक की दूरी = ... सेमी

मूल बिन्दु से Pb^{2+} आयन के धब्बे तक की दूरी = ... सेमी

गणना (Calculation) -

$$Ag^{+} \text{ के लिए } R_f = \frac{\text{आयन द्वारा चली गयी दूरी}}{\text{विलायक द्वारा चली गयी दूरी}}$$

$$Pb^{2+} \text{ के लिए } R_f = \frac{\text{आयन द्वारा चली गयी दूरी}}{\text{विलायक द्वारा चली गयी दूरी}}$$

प्रयोग-2

उद्देश्य (Object) - पेपर क्रोमेटोग्राफी की सहायता से कीपर व लैड आयनों अथवा कॉपर व कैडमियम आयनों का पृथक्करण करना ।

आवश्यक उपकरण एवं अभिकर्मक (Required Apparatus and Reagent)

(1) **क्रोमेटोग्राफी पेपर** (Chromatography Paper) - 30 × 2 सेमी का व्हाटमेन संख्या 1 का पेपर।

(2) **क्रोमेटोग्राफी जार** (Chromatography jar) - यह 30 cm. ऊँचाई और 10cm व्यास का होता है।

(3) **लवण विलयन** - क्यूप्रिक क्लोराइड, कैडमियम क्लोराइड और लैड नाइट्रेट के 1% विलयन । प्रत्येक विलयन में तनु HNO_3 की कुछ बूँदें जल-अपघटन रोकने के लिए डाल दी जाती है ।

(4) **डेवलपिंग विलयन या विकासक** - निम्न विलायकों में से किसी एक को प्रयुक्त किया जा सकता हैं ।

(i) एथेनॉल (90 ml) + 5 NHCl (10 ml) ।

(ii) 3 NHCl से संतृप्त n-ब्यूटेनॉल (दोनों घटकों की समान मात्रा को पृथक्कारी कीप में लेकर हिलाओ। नीचे की जलीय परत को दूर कर दो, उपरी परत को प्रयोग में लेते हैं) ।

(iii) एथेनॉल (45 ml) + आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल (40ml) + 5 NHCl (10 ml) ।

(5) **चाक्षुशीकारक विलयन** (Visualising solution) - निम्न में से कोई एक प्रयुक्त किया जा सकता है-

(i) अमोनियम सल्फाइड का रंगहीन विलयन । यह विलयन Cd के साथ पीला और अन्य धनायनों के साथ निम्नलिखित रंगों के धब्बे उत्पन्न करता है-

Cu : पर्पल ब्राउन

Pb : लाल गुलाबी (Rose pink)

विधि (Procedure) - प्रयोग के अनुसार । यदि अज्ञात मिश्रण में Cu^{2+} व Cd^{2+} की पहचान करनी है तब इनलवणों के विलयनों की बूँदें भी फिल्टर पत्र पर पेन्सिल की क्षैतिज रेखा की अलग-अलग स्थानों पर रखकर एवं सुखाकर मिश्रण के साथ-साथ क्रोमेटोग्राफिक पृथक्करण में चलाते है । फिर अज्ञात धनायन की ऊँचाई की ज्ञात धनायन की ऊँचाई से तुलना करके अज्ञात केटायन की पहचान कर ली जाती है ।

प्रयोग-3

उद्देश्य (Object) - पेपर क्रोमेटोग्राफी की सहायता से Zn^{2+}, Co^{2+} व Ni^{2+} आयनों के द्विअंगी या त्रिअंगी मिश्रण का पृथक्करण करना ।

आवश्यक उपकरण एवं अभिकर्मक (Required Apparatus and Reagents)

(1) व्हाटमैन फिल्टर पेपर ।

(2) क्रोमेटोग्राफी जार ।

(3) **डेवलपिंग विलयन का विकासक** - ऐसीटोन (44 मिली) + जल (3 मिली) तथा सान्द्र HCl (4 मिली) ।

(4) **लवण विलयन** - जिंक, कोबाल्ट व निकिल क्लोराइडों का जलीय विलयन जिसमें तनु HCl की कुछ बूँदें डाल दी जाती है ।

(5) **चाक्षुषीकारक विलयन** (Visualising solution) - ऐलीजेरीन (Alizarin) का संतृप्त ऐल्कोहॉली विलयन, 0.1% रूबेनिक अम्ल (rubeanic acid) और 0.1% सैलिसिल ऐल्डॉक्सिम (salicyl aldoxime) ।

विधि (Procedure) - प्रयोग 11 के अनुसार । क्रोमेटोग्राफी डेवलपमेन्ट के बाद सुखाकर क्रोमेटोग्राफी पेपर की पट्टी सुखाकर अमोनिया के धूम्रों (fumes) पर रखो और इसके बाद चाक्षुषीकारक विलयन (Visualising solution) जो कि ऐलीजेरीन का ऐल्काहॉल में बना संतृप्त विलयन तथा 0.1% रूबेनिक अम्ल और 0.1% सैलिसिल-ऐल्डॉक्सिम से बना मिश्रण है, उसकी फुआर डालो । निम्न रंग के धब्बे उत्पन्न होते है-

नीला धब्बा : निकिल

भूरा धब्बा : कोबाल्ट

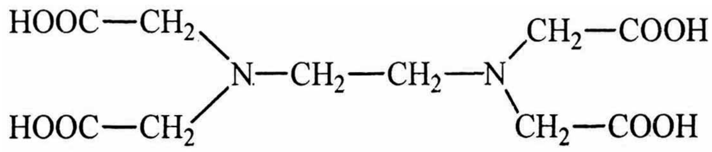
पर्पल धब्बा : जिंक

इन आयनों के R_f मान निम्न प्रकार प्राप्त होते हैं -

Ni^{2+} (0.7), Co^{2+} (0.6) तथा Zn^{2+} (0.9) ।

1.3 संकरमिति अनुमापन (Complexomatric Titrations) :

परिचय - यह देखा गया हे कि कुछ धातु आयन जैसे- Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} आदि एथिलीन डाइएमीन टेट्राऐसीटिक अम्ल [EDTA] (Ethylene diamine tetra acetic acid) के साथ संयुक्त होकर संकर लवण बनाते है । इस तथ्य का उपयोग EDTA के द्वारा इन धातु आयनों के आकलन में किया जाता है ।



EDTA

EDTA को संक्षिप्त रूप में H_4Y के द्वारा तथा इसके आयनों को H_3Y^-, $H_2Y_2^{2-}$ आदि के द्वारा व्यक्त किया जाता है । मुक्त अम्ल H_4Y को EDTA मानक विलयन बनाने के लिए प्रयुक्त नहीं किया जाता है क्योंकि यह सीमित मात्रा में जल में विलेय होता हे । मुक्त अम्ल के स्थान पर इसके डाइसोडियम लवण Na_2H_2Y का प्रयोग करना अधिक उपयुक्त होता है क्योंकि डाइहाइड्रेट के रूप मे यह शुद्ध अवस्था में उपलब्ध रहता है तथा इसका जलीय विलयन बोरासिलिकेट काँच या प्लास्टिक के पात्र में अनेक महीनों तक स्थायी बना रहता है ।

EDTA सामान्य रूप से धात्विक आयनों के साथ 1, 1 -संकुल (complex) बनाता है । EDTA (डाइसोडियम लवण) की केटायनों के साथ होने वाली अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है -

$$M^{2} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2} + 2H^{+}$$

$$M^{3} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^{+}$$

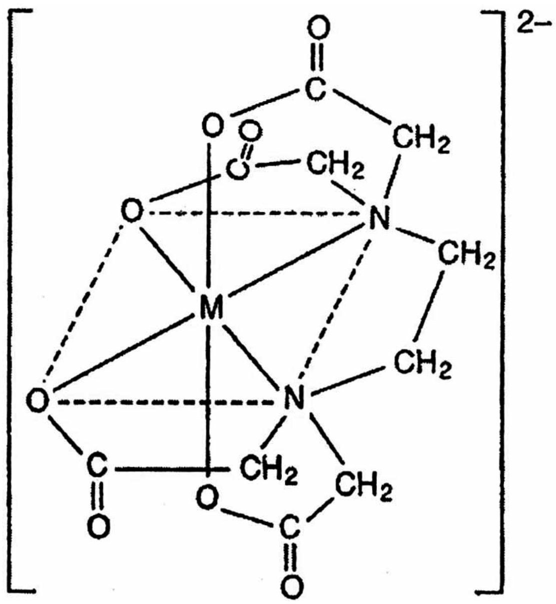
$$M^{4} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2H^{+}$$

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons (MY)^{(n-4)+} + 2H^{+}$$

(EDTA आयन)

प्रत्येक प्रकरण में बनने वाले संकुल की संरचना समान होती है किन्तु आवेश की मात्रा भिन्न होती है । एक द्विसंयोजक धातु आयन जैसे- Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} आदि के साथ बनने वाले संकुल की संरचना चित्र 2 में दर्शायी गयी हैं।

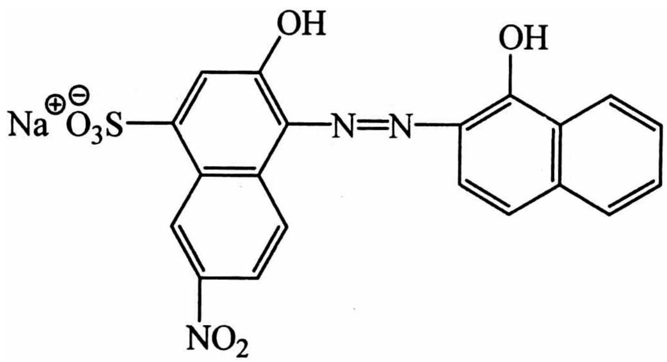
EDTA के साथ अनुमापन किसी विशेष pH परास (range) में किये जाते हैं क्योंकि इन अनुमापनों में प्रयुक्त होने वाले सूचक भिन्न-भिन्न pH पर भिन्न-भिन्न रंग उत्पन्न करते हैं । इस pH परास को बनाये रखने (maintain) के लिए अनुमापन मिश्रण में बफर विलयन मिला दिये जाते हैं ।



चित्र 2 : द्विसंयोजक धातु आयन के साथ EDTA के संकुल की संरचना

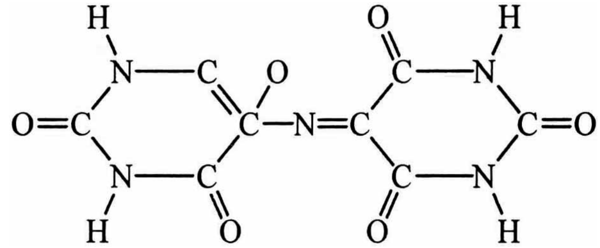
संकरमिति अनुमापनों में अनेक रंगीन कार्बनिक यौगिक धात्विक आयनों के लिए सूचक के रूप में प्रयुक्त किये गये हैं। एरियोक्रोम ब्लैक (T) प्रमुख है ।

1. **ऐरिक्रोम ब्लैक T (Erichrome Black T) -** इसे सोलोक्रोम ब्लैक-T (WDFA) भी कहते हैं। यह सोडियम 1-(1-हाइड्रॉक्सी-2-नैफ़्थाइल ऐजो)-6-नाइट्रो-2-नैफ्थॉल -4-सल्फोनेट है जिसकी निम्नलिखित संरचना होती है-



जब धात्विक लवण pH 7-11 के मध्य सूचक के विलयन में डाले जाते हैं तब सूचक का रंग नीले से लाल हो जाता है। EDTA के साथ अनुमापन में अन्तिम बिन्दु पर सूचक धात्विक आयनों से मुक्त हो जाता है और विलयन का रंग लाल से नीला हो जाता है ।

2. **म्यूरेक्साइड** (Murexide) - यह परप्यूरिक अम्ल का अमोनियम लवण है जिसके ऐनायन की निम्नलिखित संरचना होती है-



म्यूरेक्साइडpH 9 पर लाल-बैंगनी,9-11 के बीच बैंगनी और pH11से ऊपर नीले-बैंगनी होते हैं।

म्यूरेक्साइड क्षारीय विलयन में नारंगी (पर), पीला (Ni तथा Co) और लाल (Co) रंग का संकुल बनाता है । अत: निकिल अनुमापन में pH=10-11 पर विलयन का रंग पीले से नीला-बैंगनी और कैल्सियम के साथ pH11 पर लाल से नीला-बैंगनी हो जाता है ।

3. **जाइलीनॉल ऑरेंज** (Xylenol orange) - यह 3,3-बिस [N,N'-डाइ (कार्बोक्सी मेथिल)-ऐमीनो मेथिल]-0-क्रिसाल सल्फोनैफ्थलीन है । यह सूचक अम्लीय विलयन में पीले (lemon yellow) रंग का होता है तथा इसके Zn, Co, Cd, Pb, Bi और Th के साथ बने संकुल लाल रंग के होते हे । अन्तिम बिन्दु पर लाल रंग पीले रंग में परिवर्तित होता है।

उपरोक्त सूचकों के अतिरिक्त निम्न यौगिक भी सूचकों के रूप में प्रयोग में लाये जाते हैं-

(a) Solochrome dark blue
(b) Eriochrome Blue-Black-B
(c) Eriochrome Red-B
(d) Calmagite
(e) Fast Sulphur Black-F
(f) Pyrocatechol
(g) Bromopyragallol Red

प्रयोग-4

उद्देश्य (Object) - मैग्नीशियम सल्फेट का M/40 सान्द्रता का विलयन बनाओ तथा EDTA को माध्यमिक विलयन के रूप में प्रयुक्त करते हुए दिये गये अज्ञात मैग्नीशियम सल्फेट विलयन की सान्द्रता (ग्राम / लि.) में ज्ञात करो ।

सिद्धान्त (Theory)-Mg^{2+} आयनों वEDTA(H_2Y) के विलयन में निम्न अभिक्रिया होती है-

$$Mg^{n+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^2 + 2H^+$$

अन्तिम बिन्दु पर ऐरियोक्रोम विलयन की उपस्थिति में विलयन का रंग लाल से नीला हो जाता है ।

आवश्यक अभिकर्मक (Required Reagents) - इस अनुमापन में निम्नलिखित अभिकर्मकों की आवश्यकता पड़ती है-

1. **M/40 मैग्नीशियम सल्फेट विलयन -** मैग्नीशियम सल्फेट ($MgSO_4.7H_2O$) का अणु भार 246.5 है इसलिए M/40 विलयन बनाने के लिए लगभग 1.5405 ग्राम शुद्ध मैग्नीशियम सल्फेट तोलकर 250 मिली. धारिता के मापक फ्लास्क में आसुत जल में घोलो और विलयन का आयतन 250 मिली बनाओ ।

2. **M/40 EDTA विलयन -** EDTA का सोडियम लवण प्रयुक्त किया जाता है जिसका अणु भार 372.24 होता है । EDTA का M/40 विलयन बनाने के लिए 2.3265 ग्राम EDTA को जल में घोलो और विलयन का आयतन 250 मिली बनाओ।

3. **बफर विलयन -** 70 ग्राम NH_4Cl को 570 मिली NH_4OH (S.G = 0.88) में घोलो और तनु करके विलयन का आयतन 1 लीटर करो ।

4. **पोटेशियम साइनाइड का विलयन** - KCN का 5% विलयन बनाओ।

5. **सूचक विलयन-ऐरियोक्रोम ब्लैक** - (Eriochrome Black-T) का 0.4% विलयन सूचक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है ।सदैव ताजा विलयन प्रयुक्त करना चाहिए ।

विधि (Procedure) - ब्यूरेट को EDTA विलयन से खँगालो और भरी । पिपेट की सहायता से 10 मिली अज्ञात सान्द्रता का मैग्नीशियम सल्फेट विलयन एक शंक्वाकार फ्लास्क में लो और इसमें 10 मिली आसुत जल, 10 मिली बफर विलयन, 1मिली KCN विलयन और 5 बूँदें सूचक विलयन की डालो । ब्यूरेट से EDTA विलयन कोनिकल फ्लास्क में धीरे-धीरे डालो, जब तक कि विलयन का रंग लाल से स्थायी नीला (Blue) न हो जाय । अनुमापन की क्रिया उपर्युक्त विधि से दुहराओ जब तक कि समान पाठ्यांक प्राप्त न हो जाये । माना कि यह आयतन V_1 मिली है ।

इसी प्रकार ज्ञात सान्द्रता वाले मैग्नीशियम सल्फेट विलयन के साथ अनुमापन करो । माना यह आयतन V_2 मिली है।

गणना (Calculation) - माना मैग्नीशियम सल्फेट का भार = W ग्राम

अत: अज्ञात मैग्नीशियम लवण विलयन की सान्द्रता

$$= \frac{4 \times W \times V1(\text{अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन में प्रयुक्त EDTA की मात्रा})}{V2(\text{ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन में प्रयुक्त EDTA की मात्रा})}$$

गणना की एक अन्य विधि के अनुसार -

1 ml 0.1-M EDTA = 2.42 mg Mg

या 1 ml m/40 EDTA =0.6075 mg Mg

सावधानियाँ (Precautions) - (i) EDTA का मानक विलयन बनाने से पहले उसे 80^0C तक गरम करके शुष्क कर लेना चाहिए ।

(ii) अन्तिम बिन्दु के निकट रंग में परिवर्तन बहुत धीरे-धीरे होता है । इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि ब्यूरेट से विलयन अधिक न पड़ जाय ।

प्रयोग-5

उद्देश्य (Object) - कैल्सियम कार्बोनेट का M/10 विलयन बनाओ और इसकी सहायता से अज्ञात मिश्रण वाले कैल्सियम कार्बोनेट विलयन की सान्द्रता ज्ञात करो, EDTA को माध्यमिक विलयन के रूप में प्रयुक्त करना है ।

आवश्यक अभिकर्मक (Required Reagents) -

1. **0.1M कैल्सियम विलयन -** 25 ग्राम शुद्ध (A.R.) $CaCO_3$ (अणुभार 100.09) तोलो और आसुत जल की सहायता से 250 मिली के मापक फ्लास्क में स्थानान्तरित करो । इसमें कुछ तनु HCl डालो और ठोस को घोलो । HCl के आधिक्य को दूर करने के लिए मेथिल रेड (Methyl red) सूचक की उपस्थिति में विलयन को NaOH द्वारा उदासीन करो ।
2. **0.1 M EDTA विलयन -** 93 ग्राम EDTA के डाइसोडियम लवण (अणुभार 372.25) को 250 मिली आसुत जल में घोलो।
3. **बफर विलयन -** 70 ग्राम NH_4Cl को 470 मिली NH_4OH (S.G. = 0.88) में घोलो और तनु करके विलयन का आयतन 1 लिटर करो ।
4. **पोटेशियम साइनाइड विलयन -** KCN का 5% विलयन आसुत जल में बनाओ ।
5. **सुचक विलयन -** ऐरियोक्रोम ब्लैक-1 (Eriochrome Black-T) का 0.4% विलयन सूचक के रूप में प्रयुक्त किया जाता है । सदैव ताजा विलयन प्रयुक्त करना चाहिए ।

विधि (Procedure) - ब्यूरेट को EDTA विलयन से खँगालो और भरो । पिपेट की सहायता से अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन का 10 मिली विलयन एक शंक्वाकार फ्लास्क में लो और इसमें 20 मिली आसुत जल, 10 मिली बफर विलयन, 1 मिली KCN विलयन और 5 बूँदें सूचक विलयन की डालो । ब्यूरेट से EDTA विलयन बीकर में धीरे-धीरे डालो जब तक कि विलयन का रंग लाल (red) से स्थायी नीला (blue) न हो जाये ।

गणना (Calculation) - सामान्य विधि द्वारा करो ।

1 ml 0.1 M DTA = 4.008 mg Ca

(नोट-1. अन्तिम बिन्दु पर अनुमापन मिश्रण में लाल रंग की झलक बिल्कुल भी नहीं होनी चाहिए । अन्तिम बिन्दु पर रंग परिवर्तन धीरे-धीरे होता है इसलिए इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि EDTA विलयन अधिक न पड़ जाये । अत: अंतिम बिन्दु के नजदीक आने पर EDTA विलयन एक-एक बूंद करके डालने के बाद अच्छी तरह से हिलाएं ।

2. KCN का कार्य भारी धातुओं, जो कि अशुद्धि के रूप में होते है, संयोग करना है । ये धातु भी EDTA के साथ संकर बनाते है । इसलिए इन्हें अभिक्रिया क्षेत्र से हटाना आवश्यक है ।)

प्रयोग-6

उद्देश्य (Object) - दिये हु ए विलयन में EDTA की सहायता से जिंक (Zn) का आंकलन करना।

आवश्यक अभिकर्मक (Required Reagents) -

EDTA विलयन (0.1M) एरियोक्रोम - T सूचक विलयन, बफर विलयन (pH = 10) (अभ्यास 1 के समान बनाइये) ।

(i) जिंक आयन विलयन (0.1 M)-A.R. जिंक गोलियों (pellets) की 1.63 ग्राम मात्रा को ठीक प्रकार से तौलकर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घोलो । इसे 1M NaOH विलयन से उदासीन करो तथा विलयन को 250 मिली धारिता के मापन फ्लास्क में स्थानान्तरित करो । आसुत जल की आवश्यक मात्रा डालकर विलयन को 250 मिली पूरा करो । जिंक पैलेट के स्थान पर जिंक ऑक्साइड या जिंक सल्फेट भी प्रयुक्त किया जा सकता है ।

सिद्धान्त (Theory) - जिंक आयन EDTA के साथ निम्न समीकरण के अनुसार अभिक्रिया करके संकुल बनाते हैं -

$$Zn^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow ZnY^{2-} + 2H^{+}$$

चूँकि एक मोल Zn^{2+} EDTA आयनों के एक मोल के साथ अभिक्रिया करता है, इसलिए

जिंक सल्फेट की समतुल्यांक मात्रा = जिंक सल्फेट का आण्विक द्रव्यमान

= $ZnSO4.7H_2O$ का आण्विक द्रव्यमान

= 287.36

Zn^{2+} आयनों और EDTA के मध्य अभिक्रिया की पूर्णता का ज्ञान धातु आयन सूचक जैसे ऐरियोक्रोम ब्लैक-T सूचक के द्वारा हो जाता है ।

प्रारम्भ में जब विलयन का pH 7-11 रखा जाता है तब जिंक आयन सूचक अणु से संयोग करके Zn-सूचक संकुल बनाता है जो लाल रंग (wine red) के रूप में प्रकट होता है । अन्तिम बिन्दु के निकट, EDTA अभिक्रिया में बने Zn सूचक संकुल को अपघटित कर देता है तथा Zn का EDTA के साथ संकुल बन जाता है । अन्तिम बिन्दु पर मुक्त हुआ सूचक विलयन में नीला रंग उत्पन्न करता है । अत: अन्तिम बिन्दु पर लाल रंग शीघ्रता से नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है ।

विधि (Procedure) - एक शंकु रूप फ्लास्क में 25ml जिंक विलयन पिपेट से लेकर इसमें 100ml आसुत जल डालो। इसमें 2ml बफर विलयन (pH 10) और 2-3 बूँदें ऐरियोक्रोम ब्लैक-T सूचक डालो । इसका अनुमापन 0.1 M EDTA विलयन के साथ तब तक करो जब तक कि विलयन का रंग लाल से नीला नहीं हो जाता है ।

परिकलन (Calculation) - विलयन में Zn की मात्रा का परिकलन निम्न सम्बन्ध की सहायता से किया जा सकता है-

0.1 MEDTA को 1 ml = 6.538 mg Zn

अथवा $$\frac{4 \times W \times M \times Unknown}{Known} \text{ gm/litre}$$

प्रयोग-7

उद्देश्य (Object) - पाइरोकैटेकोल वॉयलेट को सूचक के रूप में प्रयुक्त करते हुए EDTA की सहायता से कॉपर की मात्रा ज्ञात करना ।

आवश्यक अभिकर्मक (Required Reagents) -

(i) EDTA का 0.02M विलयन - पहले वर्णित विधियों के अनुसार बनाओ ।

(ii) पाइरोकैटेकॉल वॉयलेट सूचक - 0.1 ग्राम पदार्थ को 100ml जल में विलेय करो ।

(iii) कॉपर आयनों का विलयन 0.05M - 3.11 ग्राम क्यूप्रिक सल्फेट को 250 ml धारिता के मापक फ्लास्क में आसुत जल में विलेय करो और जल मिलाकर आयतन 250ml करो।

विधि (Procedure) - एक कोनिकल फ्लास्क में 25ml कॉपर आयनों का विलयन लो । इसमें इतनी पिरीडीन मिलाओ कि गहरा नीला रंग उत्पन्न हो जाय । इसमें सूचक की 5-6 बूँदें मिलाओ । इसका EDTA के मानक विलयन के साथ तब तक अनुमापन करो जब तक कि विलयन का रंग पीला-हरा नहीं हो जाता है ।

परिकलन (Calculation) - 1 ml 0.02 M EDTA = 1.271mg Cu

प्रयोग-8

उद्देश्य (Object) - Fast sulphon black – F सूचक को प्रयुक्त करते हुए कॉपर की मात्रा ज्ञात करना ।

आवश्यक उपकरण (Required Reagents) - EDTA विलयन (0.05 M) और कॉपर विलयन (0.05 M) पिछली विधि के अनुसार बनाओ ।

Fast sulphon Black-F सूचक - 0.5 ग्राम रंजक को 100ml जल में विलेय करो ।

विधि (Procedure) - एक अनुमापन फ्लास्क में 25ml कॉपर आयन का विलयन लेकर इसमें 25 ml जल मिलाओ, 5 ml सान्द्र अमोनिया विलयन और 5 बूँदें सूचक की डालो । इसका EDTA विलयन के साथ तब तक अनुमापन करो जब तक कि विलयन का रंग नीले से गहरा हरा नहीं हो जाता हैं

परिकलन (Calculation) - 1 ml 0.05 M EDTA = 3.177mg Cu

प्रयोग-9

उद्देश्य (Object) - कठोर जल में कैल्सियम व मैग्नीशियम की मात्रा अथवा सम्पूर्ण कठोरता ज्ञात करना ।

आवश्यक अभिकर्मक (Required Reagents) -

(i) EDTA विलयन (0.01 M)

(ii) ऐरियोक्रोम ब्लैक-T सूचक विलयन

(iii) बफर विलयन pH = 10

(बनाने की विधि प्रयोग 1 के अनुसार)

विधि (Procedure) - एक 250 ml धारिता के शंकु रूप फ्लास्क में कठोर जल के नमूने के 50 ml लो । इसमें 10 pH वाले बफर विलयन का 1 ml तथा ऐरियोक्रोम ब्लैक-T (Eriochrome Black-T) सूचक की 3-4 बूँदें डालो । इस विलयन का EDTA के 0.01 M सान्द्रता के मानक विलयन के साथ तब तक अनुमापन करो जब तक कि विलयन का रंग लाल से स्पष्ट नीला नहीं हो जाता है । अंतिम बिन्दु पर कोई भी लाल झलक नहीं होनी चाहिए ।

परिकलन (Calculation) - दिये हुए नमूने में $CaCO_3$ की मात्रा का परिकलन निम्न सम्बन्ध की सहायता से करो -

$$1 \text{ ml } 0.01 \text{ M EDTA} = 1.000 \text{ mg } CaCO_3$$

(नोट - जल की सम्पूर्ण कठोरता को जल के प्रति मिलियन भागों में विद्यमान $CaCO_3$ के भागों (parts) के रूप में व्यक्त किया जाता है।)

1.4 संकुलों का विरचन (Preparation of Complexes) :

1.4.1 क्रोम एलम का विरचन (Preparation of Chrome Alum)

$$[K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24H_2O]$$

अम्लीय पोटेशियम डाइक्रोमेट के विलयन को अपचयित (reduce) करके क्रोम एलम (chrome alum) के क्रिस्टल बनाये जाते हैं। अपचयन एथिल ऐल्कोहॉल अथवा स्टार्च द्वारा सम्पन्न किया जाता हे अभिक्रिया निम्नानुसार होती है:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2\left(So_4\right)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

$$[C_2H_5OH + O \longrightarrow CH_3CHO + H_2O]\, x\, 3$$

$$K_2SO_4 + Cr_2\left(SO_4\right)_3 + 24H_2O \longrightarrow K2SO_4.Cr\left(SO_4\right)_3 + 24H_2O$$

पूर्ण अभिक्रिया निम्नानुसार लिखी जाती है -

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3C_2H_5OH + 17H_2O \xrightarrow[Violet]{} K_2SO_4.Cr_2\left(SO_4\right)_3.24H_2Oc + 3CH_3CHO$$

प्रतिकारक (Reagents)

पोटैशियम डाइक्रोमेट (K_2Cr_2O7)	:	5 ग्राम
सान्द्र H_2SO_4	:	4 मिलि.
जल (Water)	:	20 मिलि.
ऐल्कोहॉल (Alcohol)	:	3 मिलि.
स्टार्च (Starch)	:	1.5 ग्राम

विधि (Procedures)

(a) **ऐल्कोहॉल अपचायक के रूप में** (Alcohol as reducing agent) :

5 ग्राम ठोस पोटेशियम डाइक्रोमेट 200 मिलि. फ्लास्क में लेकर इसमें 20 मिलि. जल मिलाओ। अब इसमें 4 मिली सान्द्र H_2SO_4 बूँद-बूँद करके हिलाते हुए मिलाओ जब तक कि ठोस डाइक्रोमेट विलयन में न चला जाये। विलयन को आइस बाथ (Ice bath) में रखकर 30^0C तक ठण्डा करो तथा इसमें 3 मिलि एथिल ऐल्कोहॉल बूँद-बूँद करके हिलाते हुए मिलाओ। यह ध्यान रहना चाहिए कि किसी भी अवस्था में विलयन का तापमान 50^0C से अधिक नहीं होना चाहिए। इसके लिए यदि आवश्यकता हो तो बर्फ का छोटा टुकड़ा विलयन में डाला जा सकता है जिससे तापमान 50^0C स नीचे रहे। विलयन को बर्फ या ठण्डे जल में रखकर ठण्डा करो तथा उसे रात भर (over night) रख दो। क्रोम एलम के क्रिस्टल पृथक् हो जाएंगे। इन्हें मातृ द्रव (mother liquor) से अलग करो। क्रिस्टलों को ठण्डे जल की अल्पमात्रा में धोओ, सुखाओ, तोलो और लब्धि (yield) ज्ञात करो।

(b) **स्टार्च अपचायक के रूप में** (Starch as Reducing agent) :

5 ग्राम ठोस पोटेशियम डाइक्रोमेट को 20 मिली जल में घोलो। अब इसमें सान्द्र H_2SO_4 बूँद-बूँद करके हिलाते हुए तब तक मिलाओ जब तक कि डाइक्रोमेट पूर्णतया न घुल जाये। अब इसमें 1.5 ग्राम स्टार्च धीरे-धीरे हिलाते हुए मिलाओ यहाँ भी तापमान 50^0C से ऊपर नहीं होना चाहिए। शेष प्रक्रिया भाग (a) की भाँति सम्पन्न करो तथा क्रोम एलम के क्रिस्टलों को पृथक् करो, ओर धोकर छान-पत्र की परतों के बीच रखकर सुखाओ।

लब्धि (Yield) : 10 ग्राम

1.4.2 टेट्राऐम्मीन कॉपर(II) सल्फेट का विरचन (Preparation of Tetrammine Copper (II) Sulphate)

$[Cu(NH_3)_4]\ SO_4.H_2O$

इसे कॉपर सल्फेट के विलयन में अमोनिया विलयन डालकर बनाया जाता है । पहले क्यूप्रिक हाइड्रॉक्साइड बनता है । जो अमोनिया की अधिकता में घुलकर गहरा नीला विलयन (deep blue solution) देता है । जलीय टेट्राऐमीन क्यूप्रिक सल्फेट का अवक्षेपण विलयन में एथिल ऐल्कोहॉल मिलाकर किया जाता है क्योंकि यह संकुल ऐथिल ऐल्कोहॉल में अविलेय है ।

$$CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4.H_2O$$

टेट्राऐमीन क्यूप्रिक सल्फेट (नीला)

प्रतिकारक (Reagents)

कॉपर सल्फेट ($CuSO_4$)	:	5 ग्राम
सान्द्र अमोनिया (Conc. NH_3)	:	10 ग्राम
एथिल ऐल्कोहॉल ($C2H_5OH$)	:	30 मिलि

विधि (Procedure) : टेट्राऐमीन क्यूप्रिक सल्फेट बनाने के प्रमुख पद निम्नानुसार है-

(i) 250 मिलि बीकर में 5 ग्राम क्रिस्टलीय कीपर सल्फेट ($CuSO_4.5H_2O$) लो तथा इसे जल की न्यूनतम मात्र में घोलो। यदि स्वच्छ विलयन (clear solution) प्राप्त नहीं होता है तो इसमें H_2SO_4 की कुछ बूँदे मिलाओ ।

(ii) अब इसमें बिन्दुकारी कीप (dropping funnel) द्वारा सान्द्र अमोनिया विलयन लगातार हिलाते हुए मिलाओ जब तक कि क्यूप्रिक हाइड्रॉक्साइड का बना नीला अवक्षेप पूर्णतया घुलकर स्वच्छ नीला (गहरा) विलयन न दे दे। यहाँ विलयन में अमोनिया की गन्ध आनी चाहिए ।

(iii) अब इसमें बिन्दुकारी कीप की सहायता से 20 मिलि. ऐल्कोहॉल हिलाते हुए बूँदबूँद करके तब तक मिलाओ जब तक कि नीला रंग लगभग लुप्त न हो जाये । बीकर को 15-20 मिनट तक $60\text{-}70^0$ पर जल ऊष्मक (water bath) पर गर्म करो । बीकर को जल ऊष्मक (water bath) से हटाकर कुछ समय के लिए रख दो । टेट्राऐमीन कीपर सल्फेट के लम्बे सुईनुमा (needle shaped) क्रिस्टल पृथक् होते हैं । इन्हें छानो तथा एल्कोहॉल की कुछ बूँदों द्वारा धोओ ।

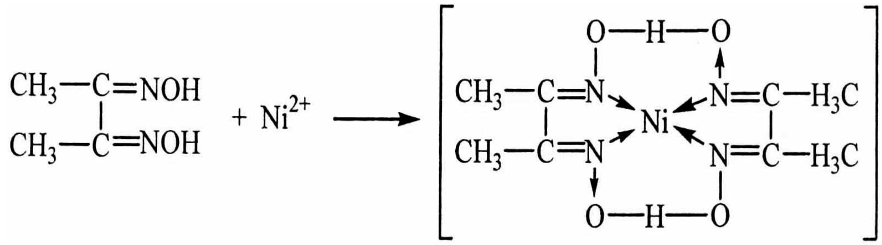
(iv) क्रिस्टलों को सरक प्लेट (porous plate) अथवा डेसीकेटर (desicator) में रखकर सुखाओ तथा तोलो ।

लब्धि (Yield) : लगभग 4 ग्राम

1.4.3 निकिलडाईमेथिलग्लाइऑक्सिम संकुल $[Ni(DMG)_2]$ का विरचन [Preparation of $[Ni(DMG)_2]$ Complex]

प्रतिकारक (Reagents):

निकल क्लोराइड	:	6.0 ग्राम
डाईमेथिल ग्लाई आसिम (एल्कोहल में)	:	1%
अमोनिया विलयन	:	1:1



$$2H_2DMG + Ni^{2+} \longrightarrow Ni(DMG)_2 + 2H^+$$

निकल डाइमेथिलग्लाइऑक्सिमेट संकुल

(लाल अवक्षेप)

विधि - एक 400 मिली बीकर में दिए गए निकल क्लोराइड को 100-125 मिली जल में घोलते हैं । अब विलयन को 70-80^{0}C तक गर्म करते हैं तथा इस विलयन में 40-50 मिली 1% डाइमेथिलग्लाइआक्सिम को डालते हैं । इसके पश्चात् विलयन में 1:1 अमोनिया विलयन की बूंद-बूंद करके सीधे विलयन में कांच की छड़ से विलोपित करते हुए विलयन की बूंदबूंद करके सीधे विलयन में कांच की छड़ से विलोपित करते हुए डालिए जब तक कि अमोनिया की तेज गंध स्थायी न हो जाये (गंध आने तक) । लाल रंग (Scarlet ppt) के अवक्षेप प्राप्त होते हैं । बीकर को जल ऊष्मक पर 20-30 मिनट तक गर्म कीजिए । लाल रंग का अवक्षेप नीचे बैठ जाने पर निथरे हुए द्रव में थोड़ा डाइमेथिल ग्लाइ ऑक्सिम अभिकर्मक मिलाकर जांच कर लेते हैं कि अवक्षेपण पूर्ण हुआ या नहीं । बीकर को आधा घण्टे तक रख देते हैं । इसे बुकनर फनल से छान लेते हैं तथा अवक्षेप को ठण्डे जल से दो-तीन बार धो लेते हैं व अंत में अवक्षेप को 5 मिली एल्कोहल से धोकर सुखा लेते हैं ।

1.4.4 सोडियम हैक्जानाइट्रो कोबाल्टेट (III) (Sodium hexanitro Cobaltate(III)

$$Na_3[Co(NO_2)_6]$$

कोबाल्ट नाइट्रेट विलयन में सोडियम नाइट्राइट मिलाकर ग्लेशियल ऐसीटिक अस्त मिलाने से सोडियमकोबाल्टीनाइट्राइट प्राप्त होता है ।

$$Co(NO_3)_2 + 2NaNO_2 \longrightarrow Co(NO_2)_2 + 2NaNO_3$$

$$CH_2COOH + NaNO_3 \longrightarrow CH_3COONa + HNO_3$$

$$2HNO_3 + 3NaNO_3 + Co(NO_2)_2 \longrightarrow Na_3[Co(NO_2)_6] + NO + H_2O$$

प्रतिकारक (Reagents)

सोडियम नाइट्राइट ($NaNO_2$)	:	15 ग्राम
कोबाल्ट नाइट्रेट $Co(NO_3)_2$	:	5 ग्राम
ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल	:	2.5 ग्राम
एथिल ऐल्कोहॉल (C_2H_5OH)	:	20 मिलि.

विधि (Procedure) : 15 ग्राम शुद्ध सोडियम नाइट्राइट 15 मिली गर्म जल में घोलकर विलयन को 40^{0}C तक ठण्डा करो तथा इसमें 5 ग्राम कोबाल्ट नाइट्रेट धीरे-धीरे मिलाओ । अब इसमें धीरे-धीरे हिलाते हुए5 मिली तनु ऐसीटिक अम्ल (2.5 मिली ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल + 2.5 मिली जल) मिलाओ । अब विलयन को फिल्टर फ्लास्क में लेकर इसमें 30 मिनट तक वायु (air) प्रवाहित करो । यदि

यहाँ कुछ अवक्षेप आता है तो वह पोटेशियम कोबाल्टी नाइट्राइट का होगा जो कि सोडियम नाइट्राइट कि अशुद्धता के कारण है । इसे छानकर पृथक् (separate) कर देते है । इसके बाद स्वच्छ विलयन (clear solution) में धीरे-धीरे 20 मिली एथिल ऐल्कोहॉल मिलाओ तथा प्राप्त अवक्षेप को रात भर (overnight) रखने के बाद छानो । पीले रंग का क्रिस्टलीय ठोस प्राप्त होता है । इसे छानो, धोओ तथा छानपत्र की परतों के बीच रखकर सुखाओ ।

लब्धि (Yield) : 7.2 ग्राम

1.4.5 पोटेशियम ट्राइऑक्सेलेटोफैरेट (III) (Potassium trioxalatoferrate (III)

$$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$$

फेरस अमोनियम सल्फेट तथा ऑक्सेलिक अम्ल की पारस्परिक क्रिया के फलस्वरूप फैरस ऑक्सेलेट बनता है जो पोटेशियम ऑक्सेलेट तथा हाइड्रोजन परॉक्साइड से क्रिया कराने पर पोटेशियम फैरीऑक्सेलेट देता है ।

$$FeSO_4 + H_2C_2O_4 \longrightarrow FeC_2O_4 + H_2SO_4$$

$$6FeC_2O_4 + 3H_2O_2 + 6K_2C_2O_4 \longrightarrow 4K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 2Fe(OH)_3$$

उपरोक्त अभिक्रिया से प्राप्त उत्पाद फेरिक हाइड्रॉक्साइड की क्रिया ऑक्सेलिक अम्ल से कराने पर भी पोटेशियम फैरी ऑक्सेलेट बनता है । अभिक्रिया निम्नानुसार है -

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2C_2O_4 + 3K_2C_2O_4 \longrightarrow 2K_3[Fe(C_2O_4)_3] + 6H_2O$$

अभिकर्मक (Reagents)

फेरस अमोनियम सल्फेट $[FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O]$	:	5 ग्राम
10% ऑक्सेलिक अम्ल (10% oxalic acid)	:	40 मिलि.
पोटेशियम ऑक्सेलेट ($K_2C_2O_4$)	:	35 ग्राम
20 आयतन H_2O_2(20 vol. H_2O_2)	:	8 मिलि.
ऐल्कोहॉल (C_2H_5OH)	:	20 मिलि.

विधि (Procedure) : 5 ग्राम फैरस अमोनियम सल्फेट को एक बीकर में लेकर इसमें 1 मिली तनु H_2SO_4 मिलाकर इसको 20 मिली जल में विलेय करो । अब इसमें 10% ऑक्सेलिक अस्त विलयन के 20 मिली मिलाओ तथा हिलाने के बाद मिश्रण को उबालो । अब बीकर को कुछ समय के लिए रख दो । कुछ समय बाद रखने पर फैरस ऑक्सेलेट का अवक्षेप पृथक् हो जाता है । मात्-द्रव (supernatent liquid) को निथार कर अलग कर दो । अवक्षेप को 2-3 बार गर्म जल से धोकर मातृ द्रव को पुन: निथारकर अलग कर दो ।

अब 3.5 ग्राम पोटेशियम ऑक्सेलेट का 10 मिली गर्म जल में विलयन बनाकर उपरोक्त पीले अवक्षेप में मिलाओ तथा इसमें '20 आयतन H_2O_2' के 8 मिली बूँद-बूँद करके हिलाते हु ए मिलाओ । यहाँ यह ध्यान रहे कि विलयन का ताप 40^0C से ऊपर न हो जाये । अब मिश्रण को उबलने तक (till boiling) गर्म करो । फैरिक हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेप बनेगा। इस अवक्षेप को विलीन करने के लिए इसमें 1 मिली (10%) ऑक्सेलिक अम्ल डालकर हिलाओ । मिश्रण को उबालने से एक साफ विलयन प्राप्त होगा । इस विलयन को गर्म में ही छानो तथा छनित्र में 20 मिली ऐल्कोहॉल मिलाकर

विलयन को क्रिस्टल (crystallisation) के लिए अन्धेरे में रख दो । पोटेशियम फैरीऑक्सेलेट के क्रिस्टल पृथक् होते हैं । इन्हें छानो तथा पहले 1:1 जल-एल्कोहॉल मिश्रण से तथा ऐसीटोन से धोओ । अन्त में पदार्थ को शुष्क (dry) करो तथा तोलो।

लब्धि (yield) : 5 ग्राम (लगभग)

1.4.6 cis-पोटेशियमडाईआक्सेलेटोडाईएक्वोक्रोमेट (III)

(cis(Potassiumdioxalatodiaquochromate(III),$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$)

अभिक्रिया - इसमें पोटेशियम डाइक्रोमेट जब ऑक्सेलिक अम्ल से क्रिया करता है तो यह यौगिक बनता है ।

$$K_2Cr_2O_7 + 7\ \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} .2H_2O \longrightarrow 2K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]2H_2O + 6\,CO_2 + 13H_2O$$

प्रतिकारक (Reagents)

ऑक्सेलिक अम्ल	:	6 ग्राम
पोटेशियम डाइक्रोमेट	:	2 ग्राम
एल्कोहल	:	40 मिली

विधि (Procedure) : साफ व शुष्क खरल में 6 ग्राम ऑक्सेलिक अम्ल तथा 2 ग्राम पोटेशियम डाईक्रोमेट को लेकर इन दोनों को बारीक पाउडर होने तक पीस लें । अब इस पाउडर को एक चाइना प्याली में लेकर पानी से गीला करें तथा अधिक पानी फेंक दें । इस प्याली को वाच ग्लास से ढककर बर्नर की कम लो (मन्द आंच) पर गर्म करें । पदार्थ के गर्म होने पर तीव्र क्रिया होगी व तेज बुदबुदाहट के साथ कार्बन डाई ऑक्साइड गैस व पानी की वाष्प बाहर निकलेगी तथा मिश्रण एक गहरे रंग के द्रव में परिवर्तित हो जाएगा । इस प्याली को बर्नर से नीचे उतारकर इस गर्म विलयन में 20 मिली एल्कोहल डालकर धातु के स्पेचुल से अच्छी तरह हिलाने पर एक ठोस पदार्थ बन जाएगा । अगर ठोस पदार्थ नहीं बने तो इसमें बने द्रव को निथार कर शेष पदार्थ में 20 मिली ऐल्कोहल और डालें तथा स्पेचूला से खूब ऊपर नीचे करें ताकि पूरा पदार्थ ठोस बन जाएगा । अब इसको हल्का हिलाते हुए गर्म करें ताकि क्रिस्टल (crystal) बन जाए । ये क्रिस्टल काले (गहरे गुलाबी) रंग के बनेंगे ।

1.5 शब्दावली (Glossary) :

वर्णलेखी	–	Chromatography
संकरमिति अनुमापन	–	Complexometric Titration
आकलन	–	Estimation
कठोरता	–	Hardness
अकार्बनिक संकुल	–	Inorganic Complex

1.6 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Quantitative Analysis by Vogel.
2. Fundamentals of Analytic Chemistry by Skoog, West holler, Crouch.

3. Analysis Chemistry by Gary. D.Christian.
4. Inorganic Chemistry Practical by Gurdeep Raj.

इकाई 2

विलायक निष्कर्षण विधि द्वारा Mg(II) तथा Fe(III) का निष्कर्षण एवं आकलन

(SEPARATION AND ESTIMATION OF Mg(II) AND Fe(III) BY SOLVENT EXTRACTION METHOD)

इकाई की रूपरेखा

2.0 उद्देश्य

2.1 प्रस्तावना

2.2 Mg(II) तथा Fe(III) का विलायक निष्कर्षण विधि द्वारा पृथक्करण

2.3 Mg(II) का आकलन

2.4 Fe(III) का Fe(II) के रुप में आकलन

2.5 शब्दावली

2.6 संदर्भ ग्रन्थ

2.0 उद्देश्य (Objective) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप विलायक निष्कर्षण विधि एवं इसकी सहायता से Fe(III) तथा Mg(II) की विलायक निष्कर्षण विधि तथा आकलन के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे ।

2.1 प्रस्तावना (Introduction) :

किसी विलयन में दूसरे से विलायक की सहायता से इस अवयवों का पृथक्करण विलायक निष्कर्षण (solvent extraction) कहलाता हैं । विलेय की विलेयता अलग-अलग विलायकों में अलग-अलग होती है । विलेय की भिन्न-भिन्न विलायकों में वितरित मात्रा ही इस विधि का आधार है । यदि विलेय पदार्थ की विलेयता, एक विलायक में दूसरे की अपेक्षा अधिक है तो इसका वितरण पहले विलायक में अधिक होगा और यह अपने मूल विलयन से पृथक हो जाएगा ।

किसी पदार्थ का दो अमिश्रणीय विलायकों में वितरण का अध्ययन नन्स्र्ट के वितरण नियम द्वारा किया जा सकता है।

नन्स्र्ट के नियमानुसार जब कोई पदार्थ, परस्पर सम्पर्क में रखे हुए दो अमिश्रणीय द्रवों के मध्य वितरित होता है तो स्थिर ताप व साम्य पर दोनों विलायकों में विलेय की सान्द्रता का अनुपात स्थिर रहता है बशर्ते पदार्थ दोनों विलायकों में समान आण्विक अवस्था में हो तथा दोनों से कोई रासायनिक अभिक्रिया न करे ।

यदि विलेय दो अमिश्रणीय विलायक क्रमश: A तथा B में स्वयम् को वितरित करें तथा इसकी सान्द्रता क्रमश: C_A व C_B हो तो वितरण के नियमानुसार

$$K_D = \frac{C_A}{C_B}$$

K_D को वितरण गुणांक कहते हैं ।

विलायक की कुल मात्रा को थोड़ी-थोड़ी मात्रा में अधिक बार प्रयुक्त करने पर निष्कर्षण की मात्रा बढ़ जाती है । अत: निष्कर्षण की मात्रा, निष्कर्षण की संख्या तथा प्रत्येक निष्कर्षण मे विलायक की प्रयुक्त मात्रा पर निर्भर करती है ।

यदि कोई पदार्थ विलयन अवस्था में है तो पृथक्करण के लिए सर्वोत्तम विधि है ।

2.2 मैग्नीशियम(II) तथा आयरन(III) का विलायक निष्कर्षण विधि द्वारा पृथक्करण (Separation of Mg(II) and Fe(II) by Solvent Extraction Method) :

सिद्धान्त:

द्रव-द्रव निष्कर्षण को विलायक निष्कर्षण अथवा पृथक्करण भी कहा जाता है । इस विधि में दो विभिन्न अमिश्रणीय द्रवों (जैसे जल और कार्बनिक विलायक) के द्वारा यौगिक को उसकी आपेक्षिक विलेयता के आधार पर पृथक किया जाता है । इस विधि के द्वारा पदार्थ का निष्कर्षण एक द्रव प्रावस्था से दूसरी द्रव प्रावस्था में किया जाता है । रासायनिक प्रयोगशालाओं में द्रव-द्रव निष्कर्षण एक सामान्य तकनीक है । जहाँ पर इस तकनीक के लिए पृथक्करण कीप (seperatory funnel) का उपयोग किया जाता है ।

दूसरे शब्दों में यह उचित विलायक में पदार्थ को विलेय कर मिश्रण से पदार्थ का पृथक्करण है । इस प्रक्रिया द्वारा सामान्यतया विलेय यौगिक, विलयन से एक विलायक में आ जाता है जिसमें इसकी विलेयता बहु त अधिक होती है । विलायक निष्कर्षण का उपयोग नाभिकीय पुर्नचक्रण, अयस्क निष्कर्षण, अतिशुद्ध कार्बनिक यौगिकों का उत्पादन, सुगंधित पदार्थो का उत्पादन एवं अन्य उद्योगों में किया जाता है ।

Fe(III) तथा Mg(II) का पृथक्करण [Seperation of Iron (III) and Magnesium (II)]

आयरन तथा मैग्नीशियम के मिश्रण को जलीय प्रावस्था से मात्रात्मक रुप से पृथक किया जा सकता है । आयरन तथा मैग्नीशियम को जलीय मिश्रण में से पृथक करने के लिए विभिन्न कार्बनिक विलायक प्रयोग में लिए जाते हैं ।

यह ज्ञात तथ्य है कि Fe(III) को HCl माध्यम अकार्बनिक परत (Inorganic layer) मे से डाइएथिल ईथर कार्बनिक परत (organic layer) द्वारा पृथक किया जाता है । Fe(III) का क्लोरो संकुल (chloro complex), विलायक के ऑक्सीजन परमाणु के साथ संयोग कर लेता है । यह आयन विलायक डाइएथिल ईथर के एक अणु के साथ जुड़ा रहता है ।

$$\{(C_2H_5)_2O : H^+, FeCl_4^-(C_2H_5)_2O]_2\}$$

इस प्रकार डाइएथिल ईथर को कार्बनिक विलायक के रूप में प्रयोग करके, Fe(III) तथा Mg(II) के जलीय मिश्रण में से, Fe^{+3} को अलग किया जाता है । जबकि Mg(II) जलीय विलयन में रह जाता है ।

$$2HQ(org) + M^{2+}(aq) \rightleftharpoons MQ_2(org) + 2H^+(aq)$$

2.3 Mg(II) का आकलन (Estimation of Mg(II)) :

सिद्धान्त

Mg^{2+} का आकलन, EDTA विलयन से अनुमापन द्वारा किया जाता है । यहाँ एरियोक्रॉम ब्लैक T का सूचक के रुप में उपयोग किया जाता है । द्विसंयोजी धातु आयन (Mg^{2+}) व EDTA 1:1 के अनुपात में क्रिया करता है ।

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+$$

EDTA का द्विसंयोजी धनायन के साथ संकुल, क्षारीय अथवा दुर्बल अम्लीय विलयन में अधिक स्थायी होता है ।

विधि

1. सर्वप्रथम 0.1 M EDTA विलयन बनाते हैं ।

2. Mg^{2+} आयन का 20 ml विलयन लेकर इसमें 4ml बफर विलयन तथा 2-4 बूंद एरियोक्रॉम ब्लेक T सूचक मिलाते है तथा 0.1 M EDTA विलयन के साथ अनुमापन करते हैं । जब विलयन का रंग लाल से बैंगनी नीला हो जाता है तो यह आयतन नोट कर लेते हैं ।

2.4 Fe(III) का Fe(II) के रुप में आकलन (Estimation of Fe(III) in Fe(II)) :

Fe(II) का आकलन

Fe^{+3} को Fe^{+2} में निम्न प्रकार अपचयित करके आकलन करते हैं ।

सिद्धान्त

Fe^{3+} का अम्लीय $SnCl_2$ विलयन से Fe^{2+} में अपचयन कराया -जाता है

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\ Fe^{2+}$$

अब इस विलयन का पोटेशियम डाइक्रोमेट के मानक विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है ।

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2G^{3+} + 7H_2O$$

अनुमापन के पूर्व $SnCl_2$ के आधिक्य को प्तहए।2 विलयन द्वारा Sn^{4+} में ऑक्सीकृत किया जाता है ।

$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} + 2HCl \longrightarrow Sn^{4+} + Hg_2Cl_2$$

(आधिक्य)

विधि

1. सर्वप्रथम 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ का विलयन बनाते हैं ।
2. 20 मिली Fe^{3+} के पृथक किये हु ये विलयन में सान्द्र HCl मिलाकर इसे उबलने तक गरम करते हैं । विलयन का रंग गहरे पीले रंग का हो जाता है ।
3. $SnCl_2$ का विलयन को बूँद-बूँद कर मिलाते हैं जब तक पीला रंग गायब न हो जाए ।

4. विलयन को ठंडा कर 100 मिली तक आसुत जल से तनुकृत करते हैं । इस विलयन में उपस्थित $SnCl_2$ के आधिक्य को ऑक्सीकृत करने के लिए 1-2 मिली 5% $HgCl_2$ विलयन मिलाते हैं। सफेद अविलेयता प्राप्त होने पर Fe^{3+} का Fe^{2+} में अपचयन पूरा हो जाता है ।
5. इस प्रकार प्राप्त विलयन का अनुमापन 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ के साथ करते हैं । यहाँ डाईफेनिल एमीन का सूचक के रूप में उपयोग लेते हैं ।

डाईएथिल ईथर प्रावस्था

विलयन का आयतन	0.1N $K_2Cr_2O_7$ का आयतन	Fe^{2+} के मि.ग्रा	स्टॉक विलयन में उपस्थित कुल Fe^{2+} की मात्रा

जलीय प्रावस्था

प्रावस्था का आयतन	0.1 M EDTA का आयतन	Mg^{2+} के मि.ग्रा	स्टॉक विलयन में उपस्थित कुल Mg^{2+} की मात्रा

0.1 N $K_2Cr_2O_7$ का 1 मिली = 5.585 मि.ग्रा Fe^{3+}

0.1 M EDTA का 1 मिली = 2.432 मि.ग्रा Mg^{2+}

परिणाम

Fe^{3+} की मात्रा (ली गई) = ...

(प्राप्त हुई) = ...

प्राप्ति % = ...

Mg^{2+} की मात्रा (ली गई) = ...

(प्राप्त हुई) = ...

प्राप्ति % = ...

2.5 शब्दावली (Glossary) :

विलायक निष्कर्षण विधि – Solvent Extraction Method

पृथक्करण – Separation

आकलन – Estimation

अमिश्रणीय विलायक – Imisible Solvents

2.6 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Ion Exchange and Solvent Extraction by Marinsky and Marcus
2. Quantitative Analytic by Vogel.
3. Fundamentals of Analytic Chemistry by Skoog, West holler, Crouch.
4. Analytical Chemistry by Gary. D. Christian.

इकाई 3

आयन विनमय विधि द्‌वारा Mg(II) तथा Zn(II) का पृथक्करण एवं आकलन

(SEPARATION AND ESTIMATION OF Mg(II) Zn(II) BY ION EXCHANGE METHOD

इकाई की रूपरेखा

3.0 उद्देश्य

3.1 प्रस्तावना

3.2 आयन विनिमय क्रियाविधि एवं सिद्धान्त

3.3 Mg(II) और Zn(II) की पृथक्करण विधि

3.4 Mg(Ii) और Zn(II) की आकलन विधि

3.5 शब्दावली

3.6 संदर्भ ग्रन्थ

3.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप आयन विनिमय विधि द्‌वारा मैग्नीशियम एवं जिंक धातु के पृथक्करण एवं आकलन के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे ।

1. आयन विनिमय क्रियाविधि
2. पृथक्करण विधि
3. आकलन विधि

3.1 प्रस्तावना (Introduction) :

ऐसे अवयव जिनके रासायनिक गुणों में काफी समानता हो उन्हें साधारण पृथक्करण विधियों यथा अवक्षेपण आदि की सहायता से पृथक नहीं किया जा सकता । ऐसे अवयवों को एक-दूसरे से पृथक करने के लिए आयन विनियम निष्कर्षण विधि अधिक उपयोगी है । इस विधि में आयन विनिमयकारी रेजिन पर धातु आयन रेजिन के हाइड्रोजन आयन (H^+) को प्रतिस्थापित करके जुड़ जाते हैं । आयन विनियम पृथक्करण विधि क्रोमेटोग्राफी से मिलती-जुलती है ।

3.2 आयन विनिमय क्रियाविधि एवं सिद्धान्त (Principle and Mechanism of Ion Exchange Method) :

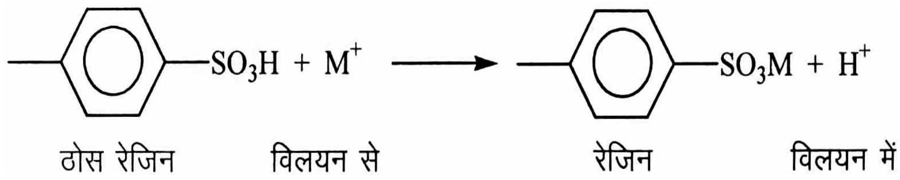
सिद्धान्त

आयन विनियम एक उत्क्रमणीय प्रक्रिया है जिसमें आयन का द्रव-ठोस अवस्था में अर्न्तपरिवर्तन होता है । द्रव अवस्था से आयन ठोस रेजिन पर आ जाता है (जो अघुलनशील होते हैं) । रेजिन के रुप में प्रयुक्त ठोस सामान्यत: ऐसे बहुलकीय पदार्थ है जो जल तथा कार्बनिक विलायकों में अविलेय हैं और आयन का विनिमय करने की उनमें तीव्र प्रवृति होती है।

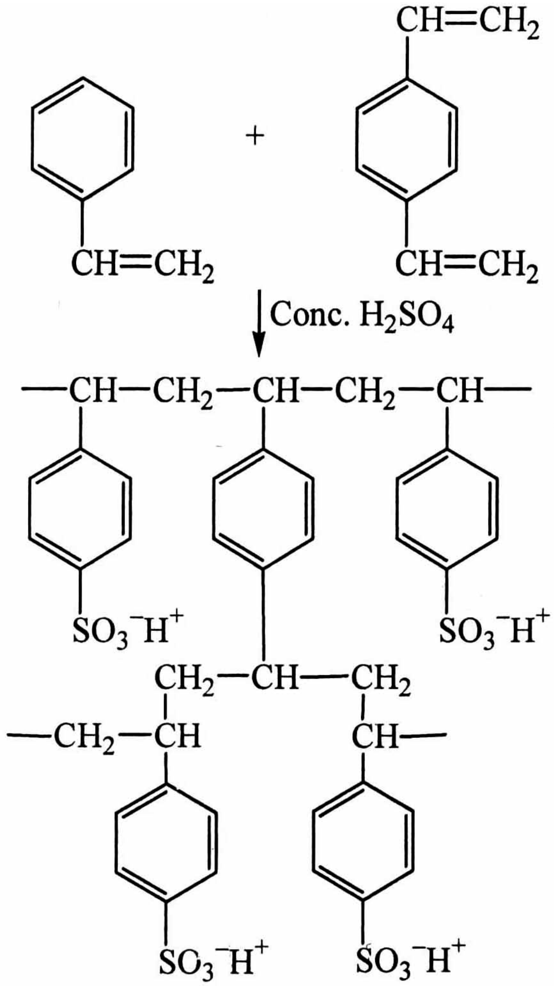
यह पदार्थ दो प्रकार के है-

(1) धनआयनिक विनिमयकारी ठोस

यह सामान्यत: एरोमैटिक कार्बोक्सी अम्ल, सल्फोनिक अम्ल या फीनॉलिक यौगिक होते हैं जो धन आयन को ग्रहण करके हाइड्रोजन आयन उत्सर्जित कर देते हैं ।



स्टाईटीन तथा कुछ मात्रा डाईविनायल बेन्जीन की लेकर इसका सल्फोनीकरण करते हैं तो प्राप्त बहुलकीय उत्पाद धनआयनिक विनिमयकारी रैजिन का कार्य करने वाला होता है।

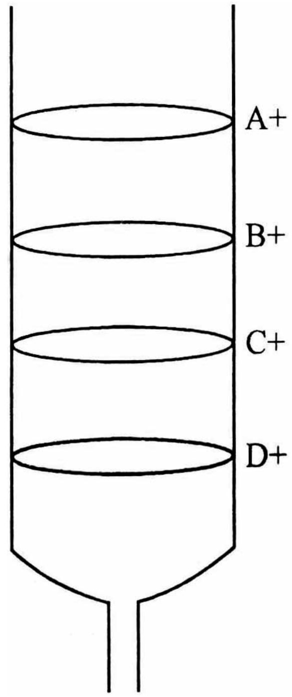


धन आयनिक विनिमयकारी रेजिन में चलायमान (H^+) हाइड्रोजन आयन है । उपरोक्त रेजिन पर जब कोई विलियन जिसमें M^+ आयन है धीरे-धीरे प्रवाहित करते हैं तो विलियन का M^+ रेजिन में विसरित हो जाता है और रेजिन का (H^+) मुक्त होकर विलियन में आ जाता है । इस प्रकार विलयन के सभी M^+ रेजिन पर तथा रेजिन से H^+ विलयन में आ जाते हैं। रेजिन को जल से एक-दो बार धीरे-धीरे धो देते हैं तो रेजिन पर से सभी H^+ हट जायेंगे ।

यदि विलयन में एक से ज्यादा प्रकार के धन आयन हों तो वे रेजिन के साथ अलग-अलग स्थानों पर जाकर जुड़ते हैं क्योंकि प्रत्येक प्रकार के धनायन की रेजिन के साथ जुड़ने की क्षमता अलग-अलग होती है जो धनायन रेजिन से जुड़ने की जितनी ज्यादा प्रवृत्ति रखता है वह स्तम्भ में सबसे ऊपर एवं सबसे पहले जुड़ने की प्रवृत्ति प्रदर्शित करेगा ।

माना A^+,B^+,C^+ तथा D^+ चार प्रकार के धनायन विलयन में है और रेजिन पर इनके जुड़ने की क्षमता का क्रम निम्न है

$$A^+ > B^+ > C^+ > D^+ >$$



अब रेजिन पर से धनायनों को हटाने के लिये किसी संकुलन कारक द्रव (क्षालक) का उपयोग करते हैं । यह द्रव रेजिन पर लगे धन आयन के साथ संकुल बनाकर इन्हे रेजिन पर से मुक्त कर देता है जो धनायन जितनी प्रबलता से रेजिन पर जुड़ा होता है उसका संकुलन उतना ही धीमी गति से होगा । अत:

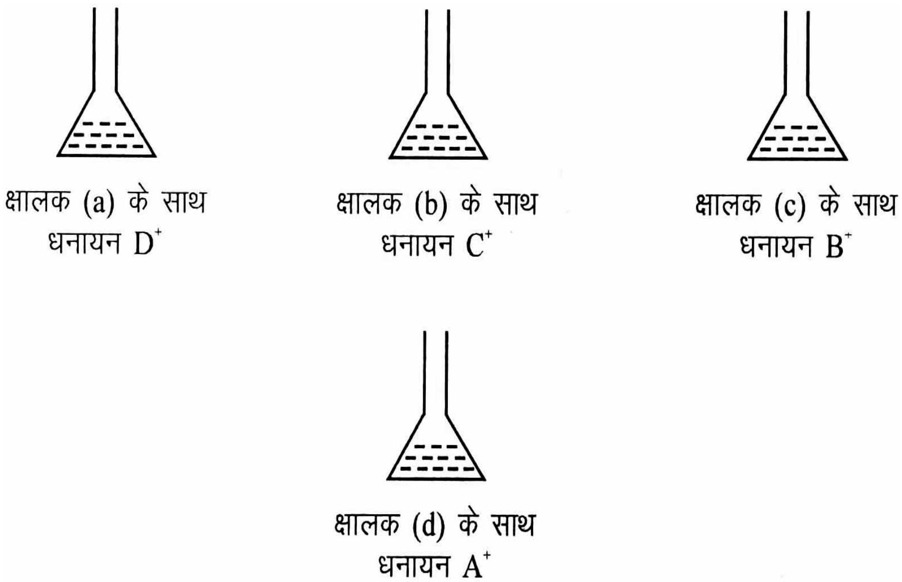
(1) संकुलन कारक द्रव (क्षालक) की एक निश्चित मात्रा फ्लास्क में लेकर हम रेजिन कालम में प्रवाहित करते हैं तो सर्वप्रथम D^+ धनायन संकुल बनाकर कालम से हट जाता है और D^+ अब फ्लास्क (a) एकत्रित हो जायेगा।

(2) इसी प्रकार फ्लास्क (b) में क्षालक की एक निश्चित मात्रा इस कॉलम में प्रवाहित करते हैं तो C^+ रेजिन रो हटकर क्षालक के साथ संकुल बनायेगा । C^+ की संकुल बनाने की प्रवृति धीमी होगी क्योंकि यह रेजिन पर अपेक्षाकृत ज्यादा प्रबलता से जुड़ा है क्षालक को दो-तीन बार रेजिन से प्रवाहित करके C^+ को पृथक कर लेंगे ।

(3) इसी प्रकार की क्रिया दोहराने पर तीसरे फ्लास्क (c) में क्षालक के साथ धनायन छलएकत्रित हो जायेगा ।

(4) फ्लास्क (d) में लिये गये क्षालक की सहायता से सबसे अंत में A^+ को पृथक कर लिया जाता है । A^+ सबसे प्रबलता से जुड़ा है अतः इसे हटाने के लिये क्षालक को कॉलम में कई बार प्रवाहित करना पड़ता है ।

प्रत्येक प्रकार के धनायन को पृथक करने के लिये क्षालक अलग-अलग फ्लास्क में लिया जाता है । इस प्रकार क्षालक(a)



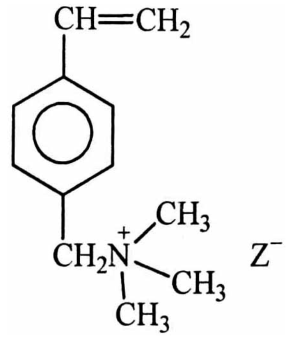
नोट - क्षालक a, b, c तथा d एक ही संकुलन कारक द्रव है ।

ऋणायन विनिमयकारी रेजिन

यह एरौमेटिक, क्रासबन्ध युक्त बहुलकीय पदार्थ है, जिनमे कार्बनिक समूह के साथ सामान्यतः ऋणायन आयन जुड़ा होता है।

रेजिन - $N^+Me_3Z^- + NH_2^-$ - रेजिन - $N^+MeNH_2^- + Z^-$

ठोस विलयन से (द्रव) ठोस विलयन में



इकाई संरचना

3.3 Mg(II) तथा Zn(II) की पृथक्करण विधि (Separation Method of Mg(II) and Zn(II)):

आवश्यक अभिकर्मक

एम्बरलाइट रेजिन 15 ग्राम, Zn धातु ग्रैन्यूल 500 मि.ग्रा, Mg धातु ग्रैन्यूल 375 gm, EDTA, 2M HCl, बफर विलयन, सूचक ।

विधि

आयन विनिमय पृथक्करण की सामान्य तकनीक में साधारण ब्यूरेट का कॉलम के रुप में प्रयोग कर लिया जाता है किन्तु इसकी निष्कासन नलिका रबर ट्यूब वाली न हो ।

कॉलम या ब्यूरेट में पहले आयन विनिमयकारी रेजिन को भर दिया जाता है । रेजिन के रुप में एम्बरलाइट 400 को लेते हैं । रेजिन को कॉलम में इस प्रकार भरते हैं कि इनके बीच कोई रिक्त स्थान नहीं रहे । रेजिन को एक बार आसुत जल से धो दिया जाता है ।

रेजिन में शेष अशुद्धि कोई अम्लीय या क्षारीय प्रकृति की शेष नहीं रहे इसके लिए कॉलम को तनु HCl तथा तनु NaOH से बारी-बारी से धो दिया जाता है । इसके बाद इसे पुन: आसुत जल से धोकर सूखने दिया जाता है ।

अनेक संक्रमण धातु आयनों को HCl में घोलकर जब ऋण आयनिक विनिमयकारी रेजिन पर प्रवाहित करते हैं तो यह क्लोरो संकुल बनाकर रेजिन पर अधिशोषित होने की प्रवृत्ति प्रदर्शित करते हैं । प्रत्येक धातु का एक निश्चित pH पर क्लोरो संकुल बनता है । अत: किसी विशेष pH पर एक धातु आयन क्लोरो संकुल बनायेगा जबकि दूसरा नहीं ।

$$2[-N^{+}(CH_3)_3Z^{-}] + [ZnCl_4]^{2-} \rightarrow [-N(CH_3)_3]_2[ZnCl_4] + 2Z^{-}$$

(1) Zn की 500 mg मात्रा लेकर इसे 2 M HCl में घोल लेते हैं ।

(2) Mg की 375 mg मात्रा लेकर इसे भी 2 M HCl में घोल लेते है ।

(3) इन फ्लास्कों का आयतन 100 मिली कर दिया जाता है ।

(4) Zn विलयन के 10 मिली तथा Mg विलयन के भी 10 मिली फ्लास्क से निकाल कर इन्हें मिश्रित करते हैं और अब इस विलयन को धीरे-धीरे कॉलम में प्रवाहित करते हैं । प्रवाह इस प्रकार रखा जाता है कि मिश्रण विलयन को प्रवाहित होने में कम से कम 5 मिनट का समय लगें ।

(5) Zn(II) क्लोरो संकुल बनाकर कॉलम पर जुड़ जाता है किन्तु Mg(II) का संकुल नहीं बनता ।

(6) अब कॉलम को 2 M HCl के 50 मिली साथ धोते हैं तो Mg(II) HCl के साथ नीचे ग्राही में एकत्रित हो जाता हैं।

(7) Zn(II) अभी भी रेजिन से जुड़ा हुआ है इसे पृथक करने के लिए 0.25 M HNO3 के 100 मिली लेकर इसे कॉलम में से प्रवाहित करते हैं और विलयन को दूसरे ग्राही में एकत्रित कर लिया जाता है । इस ग्राही में Zn^{+2} संकुल है ।

(8) 50 ml, 2M HCl में Mg(II) की कुल मात्रा = 37.5 mg है ।

(9) 100 ml 0.25 HNO_3 में Zn(II) की कुल मात्रा = 50 mg है ।

Zn(II) तथा Mg(II) का अलग-अलग EDTA के साथ अनुमापन किया जाता है ।

3.4 Mg(II) तथा Zn(II) की आकलन विधि (Estimation Method of Mg(II) and Zn(II) :

Mg(II) का आकलन [Estimation of Mg(II)]

Mg(II) विलयन के 10 मिली से लेकर अनुमापन करते हैं । समान प्रकार की प्रक्रिया से Mg(II) के लिये भी अंत बिन्दु की गणना कर ली जाती है ।

Zn(II) का आकलन [Estimation of Zn(II)]

Zn(II) के 20 मिली पिपेट द्वारा लेकर इसमें अमोनिया बफर इतनी मात्रा में मिलाते हैं कि विलयन क्षारीय हो जायें तथा pH लगभग 10 हो जायें । अब इसमें एरियोक्रोम ब्लैक T सूचक की एक-दो बूंद डालते है तो भूरा लाल रंग उत्पन्न होता है । अब M/100 EDTA को ब्यूरेट में लेकर Zn(II) विलयन का अनुमापन करते हैं । अंत बिन्दु पर नीला रंग प्राप्त होता है । अंत बिन्दु पर ब्यूरेट के पाठ्यांक को नोट कर लेते हैं ।

गणना विधि

20 मिली पिपेट से लिये गये विलयनों में Zn(II) की मात्रा = 10 mg है । जबकि Mg (II) की मात्रा 7.5 mg है ।

M/100 EDTA के प्रयुक्त 1 मिली .65 mg Zn(II) के बराबर है । अत: Zn(II) विलयन के अनुमापन में प्रयुक्त EDTA विलयन का आयतन = 15.3 मिली जबकि Mg(II) EDTA का प्रयुक्त आयतन = 30.8 मिली के लगभग होगा ।

परिणाम

Mg^{2+} की मात्रा (ली गई) = ...

(प्राप्त हुई) = ...

प्राप्ति % = ...

Zn^{2+} की मात्रा (ली गई) = ...

(प्राप्त हुई) = ...

प्राप्ति % = ...

3.5 शब्दावली (Glossary) :

क्षालक	–	Eluant
आकलन	–	Estimation
पृथक्करण	–	Separation
ऋणात्मक विनमयकारी रेजिन	–	Anionic Exchange Resin
धनात्मक विनमयकारी रेजिन	–	Cationic Exchange Resin
निष्कर्षण	–	Extraction
बहुलकीय पदार्थ	–	Polymeric Material

3.6 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Ion Exchange and Solvent Extraction by Marinsky and Marcus
2. Quantitative Analysis by Vogel.
3. Fundamentals of Analytic Chemistry by Skoog, West holler, Crouch.
4. Analytical Chemistry by Gary. D. Christian

इकाई 4

सामान्य प्रयोगशाला तकनीकियाँ
(GENERAL LABORATORY TECHNIQUES)

इकाई की रूपरेखा

4.0 उद्देश्य

4.1 प्रस्तावना

4.2 गलनांक एवं उसका निर्धारण

4.3 मिश्रित गलनांक एवं प्रयोग द्‌वारा इसे ज्ञात करना

4.4 क्वथनांक एवं इसका निर्धारण

4.5 सरल आसवन एवं अन्य आसवन विधि

4.6 क्रिस्टलीकरण, क्रिस्टलों को छानना एवं सुखाना

4.7 ऊर्ध्वपातन एवं इसकी विधि

4.8 क्रोमैटोग्राफी

4.9 प्रयोग 1 - मेथिल ऑरेंज तथा मेथिलीन चू के मिश्रण को पतली परत क्रोमैटोग्राफी (TLC) द्‌वारा पृथक करना ।

4.10 प्रयोग 2 - हरी पत्तियों (पालक की पत्तियों) में उपस्थित वर्णकों को पतली परत क्रोमैटोग्राफी (TLC) द्‌वारा पृथक करना ।

4.11 प्रयोग 3 - पेपर क्रोमैटोग्राफी द्‌वारा ऐमीनो अस्त के मिश्रण (फेनिल ऐलानीन एवं ग्लाइसीन के मिश्रण) का पृथक्करण करना एवं पहचान करना ।

4.12 प्रयोग 5 - पेपर क्रोमैटोग्राफी द्‌वारा डी-गेलेक्टोस एवं डी-फ्रुक्टोस का पृथक्करण करना तथा पहचान करना ।

4.13 शब्दावली

4.14 संदर्भ ग्रन्थ

4.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप प्रयोगशाला तकनीकों के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे -

1. गलनांक, मिश्रित गलनांक, क्वथनांक, आसवन एवं क्रिस्टलीकरण तथा उनके निर्धारण की विधियां।
2. क्रोमेटोग्राफी पतली परत (TLC) तथा पेपर क्रोमेटोग्राफी तकनीकें एवं प्रयोग ।

4.1 प्रस्तावना (Introduction) :

रसायनज्ञ को रासायनिक यौगिकों के संश्लेषण, उनका पृथक्करण, शुद्धिकरण, शुद्धता की जाँच, परीक्षण आदि क्रियाओं की उचित जानकारी होना अतिआवश्यक है । किसी भी रासायनिक अभिक्रिया

के अन्त में अभिक्रिया मिश्रण से अवांछित रसायनों को पृथक् करके शुद्ध उत्पाद प्राप्त करने के लिए कई प्रक्रियाओं से गुजरना पड़ता है जैसे-आसवन, प्रभाजी आसवन, भापीय आसवन, ऊर्ध्वपातन, विरंजकीकरण, क्रिस्टलीकरण आदि । किसी विशेष प्रक्रिया का चयन मुख्यत: अभिक्रिया के उत्पाद एवं अशुद्धियों की भौतिक अवस्था (जैसे द्रव या ठोस), उत्पाद या उत्पादों एवं अशुद्धियों की प्रकृति आदि पर निर्भर करता है । उत्पादों को शुद्ध अवस्था में प्राप्त करने के पश्चात् उनकी शुद्धता की जाँच के लिए गलनांक या क्वथनांक ज्ञात करना, स्पेक्ट्रोस्कॉपिक अध्ययन, रासायनिक परीक्षण आदि प्रक्रियाओं को अपनाया जाता है । इस इकाई में हम कुछ सरल तकनीकों का अध्ययन करेंगे ।

4.2 गलनांक एवं उसका निर्धारण (Melting Point and Its Determination) :

सामान्यत: शुद्ध कार्बनिक यौगिकों का तीक्ष्ण (sharp) गलनांक होता है । यौगिक के पिघलना शुरू होने एवं पूर्णत: द्रव में परिवर्तित होने में लगभग 0.5^0C का अन्तर ही होता है । अशुद्ध यौगिकों में यह अन्तर बढ़ जाता है और शुद्ध अवस्था में गलनांक से नीचे ही पिघलना शुरू हो जाता है और पूर्णत: पिघलने मे समय लगता है। इस प्रकार गलनांक यौगिक की शुद्धता का आधार भी माना जाता है । गलनांक ज्ञात करने के लिए यौगिक की मात्रा (लगभग 1 मिलीग्राम) को केशनली में लेकर उचित गलनांक उपकरण में गरम करते है और वह ताप ज्ञात करते है जिस पर यौगिक पिघलता है ।

गलनांक उपकरण मुख्यत: दो प्रकार के होते हैं जिनमें केशिका नली को गरम किया जाता है । प्रथम प्रकार के उपकरण में केशनली को गरम द्रव ऊष्मक में रखकर गरम करते है जबकि दूसरे प्रकार के उपकरणों में केशनली को धातु ब्लॉक में रखकर गरम करते है । प्रयोगशाला में द्रव ऊष्मक के रूप में थील ट्यूब में ग्लिसरीन या सान्द्र H_2SO_4 लेकर केशिका नली को थर्मामीटर के साथ बाँध कर गरम करते है । धातु ब्लॉक के रूप में ऐल्यूमिनियम का ब्लॉक होता है जिसके पार्श्व में या ऊपर की ओर एक तरफ छेद होता है जिसमें थर्मामीटर लगाते है। और ब्लॉक के ऊपर दिये गये पदार्थ को सीधा ही या केशनली में भर कर छिद्रों में रखते है तथा ब्लॉक को वैद्युत या बर्नर से गरम करते हैं।

निर्धारण विधि (Determination Process)

एक केशिका नली (Capillary) का एक सिरा गरम करके बन्द करते हैं और ठंडा करने के बाद दूसरे खुले सिरे से दिये गये ठोस यौगिक के चूर्ण की कुछ मात्रा डाल कर उसके बन्द सिरे को थर्मामीटर के बल के पास बाँध देते है । थर्मामीटर को थील ट्यूब में भरे सान्द्र H_2SO_4 या ग्लिसरीन में कॉर्क की सहायता से इस प्रकार लटकाते है कि केशिका नली का खुला मुँह द्रव की सतह के ऊपर रहे । इसके पश्चात् थील ट्यूब (Thiele Tube) की पार्श्व नली को बर्नर से धीरे-धीरे गरम करते है (चित्र-1)। थर्मामीटर में वह ताप ज्ञात करते हैं जिस पर पदार्थ पिघल कर द्रव अवस्था में आ जाता है। यह ताप उस पदार्थ का गलनांक कहलाता है। शुद्ध यौगिक का गलनांक तीक्ष्ण (sharp) होता है। गलनांक ज्ञात करने के कई प्रकार के इलेक्ट्रिक उपकरण बाजार में उपलब्ध है। जिससे एक से अधिक यौगिकों का एक साथ गलनांक ज्ञात किया जा सकता है। इसमें ऐल्यूमिनियम का एक ब्लॉक आता है जिसमें तीन चार केशिका नली एवं थर्मामीटर लगाने के छिद्र होते है। ऐल्यूमिनियम ब्लॉक को इलेक्ट्रिक एलिमेन्ट (Electric element) से गरम किया जाता है।

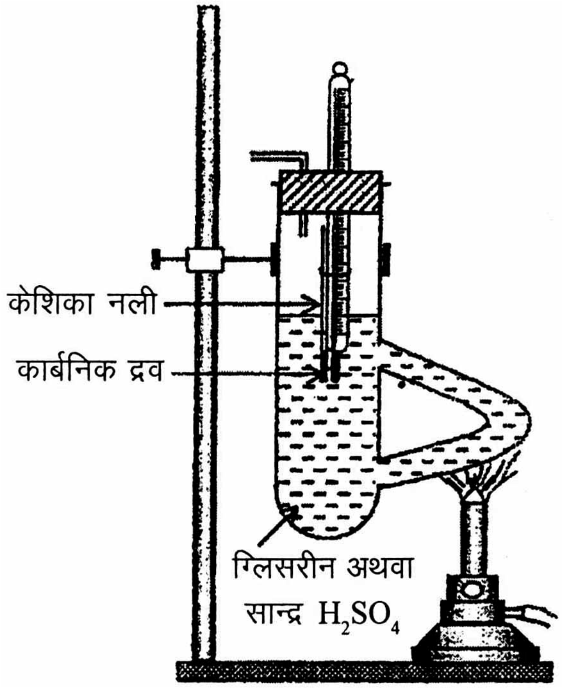
कुछ शुद्ध यौगिकों के गलनांक (^{0}C) में निम्न प्रकार हैं -

(1) नैफ्थैलीन	80-82^0	(2) बेन्जोइक अम्ल	121.5-122^0
(3) यूरिया	132.5-133^0	(4) सक्सिनिक अम्ल	184.5-185^0
(5) सिनैमिक अम्ल	132.5-133^0	(6) सैलिसिलिक अम्ल	157.5-158^0
(7) ऐसीटैनिलाइड	114^0	(8) mडाइनाइट्रोबेन्जीन	90^0
(9) p-डाइक्लोरोबेन्जीन	52^0	(10) ऐस्परिन	135^0

इन यौगिकों का गलनांक ज्ञात करने के लिए केशनली में इनकी अल्प मात्रा भरकर धातु ब्लॉक या थील नली में ग्लिसरीन लेकर निकालते है ।

4.3 मिश्रित गलनांक (Mixed Melting Point) :

शुद्ध कार्बनिक यौगिकों का गलनांक उनमें अन्य यौगिकों (अशुद्धियों) की उपस्थिति में घट जाता है । इस तथ्य को मिश्रित गलनांक विधि के रूप में यौगिकों की पहचान करने में किया जाता है । माना किसी अज्ञात यौगिक A के o-क्लोरोबेन्जोइक अम्ल होने की सम्भावना है तो इसकी पहचान के लिए मिश्रित गलनांक विधि को अपनाया जा सकता है । इसके लिए अज्ञात यौगिक A एवं शुद्ध o-क्लोरोबेन्जोइक अम्ल को भिन्न-भिन्न मात्रा में मिलाकर मिश्रण का गलनांक निकालते हैं और देखते है कि शुद्ध o-क्लोरोबेन्जोइक अम्ल के गलनांक में कोई कमी आयी है या नहीं । यदि मिश्रित गलनांक एवं शुद्ध यौगिक के गलनांक में कोई अन्तर नहीं है तो अज्ञात यौगिक o-क्लोरोबेन्जोइक अम्ल ही है । सामान्यत: A एवं शुद्ध यौगिक का मिश्रण 1:4, 1:1 एवं 4:1 के अनुपात में लेते हैं ।



चित्र 1: गलनांक का निर्धारण

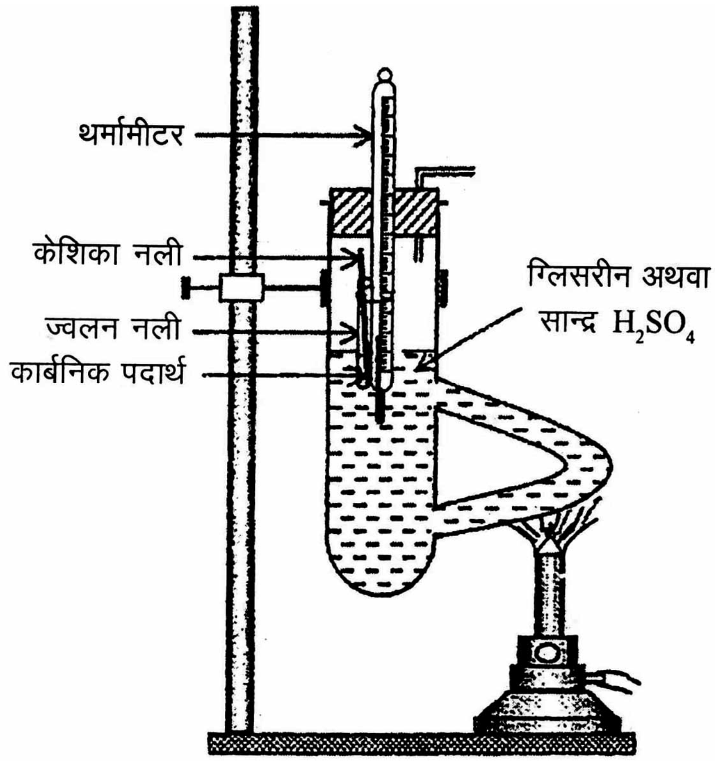
प्रयोग :- शुद्ध सिनैमिक अम्ल (133^0C) एवं शुद्ध यूरिया (133^0C) का मिश्रित गलनांक ज्ञात किजिये ।

विधि - शुद्ध सिनैमिक अम्ल एवं शुद्ध यूरिया का मिश्रित गलनांक निकालने के लिए दोनों की क्रमश: 1:4,1:1 एवं 4:1 अनुपात में मात्राएँ प्याली में लेकर स्पेचुला से अच्छी तरह मिलाकर केशनली में भरते हैं और दोनों शुद्ध यौगिकों के गलनांक के साथ-साथ पूर्व में वर्णित गलनांक विधि से मिश्रित गलनांक निकालते है । ध्यान पूर्वक देखने पर पता चलता है कि मिश्रण के पिघलने का व्यवहार शुद्ध यौगिकों की अपेक्षा भिन्न है और गलनांक में पर्याप्त कमी आ जाती है ।

ऐसा ही प्रयोग बेन्जोइक अम्ल (122^0C) एवं β-नैफ्थॉल (123^0C) के मिश्रण तथा α -नैफ़्थॉल (96^0C) एवं बेन्जिल (95^0C) के साथ दोहराया जा सकता है ।

4.4 क्वथनांक एवं इसका निर्धारण (Boiling Point and Its Determination) :

गलनांक के अनुरूप निश्चित दाब पर किसी भी शुद्ध द्रव का क्वथनांक निश्चित होता है । दाब में परिवर्तन से क्वथनांक में परिवर्तन हो जाता है क्योंकि किसी द्रव का क्वथनांक वह ताप है जिस पर उसका वाष्प दाब वायुमण्डलीय दाब के बराबर हो जाता है । अत: किसी स्थान विशेष (जैसे पहाड़) पर यदि वायुमण्डलीय दाब कम है तो वहाँ क्वथनांक भी कम होगा । ऐसी परिस्थितियों में थर्मामीटर के पाठ्यांक को उस दाब पर किसी ज्ञात क्वथनांक वाले द्रव का क्वथनांक ज्ञात करके संशोधित कर लेते है । सामान्यत: प्रयोगशाला में सिवोलोबॉफ (Siwoloboffs) विधि द्वारा क्वथनांक ज्ञात करते है ।



चित्र 2 : क्वथनांक का निर्धारण

विधि :

एक जलन नली (Ignition tube) को दिये गये द्रव से एक चौथाई भरते हैं और एक केशिका नली का एक सिरा बन्द करके उसे जलन नली में उल्टा रखते हैं जिससे कि उसका खुला हुआ सिरा द्रव के अन्दर रहे । इसके पश्चात् जलन नली को थर्मामीटर के बल के साथ बाँध कर कार्क की सहायता से थील ट्यूब (Thiele tube) से भरे द्रव ग्लिसरीन या सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में इस तरह लटकाते हैं कि जलन नली का मुँह द्रव की सतह से ऊपर रहे । थील ट्यूब की पार्श्व नली को बर्नर पर धीरे-धीरे गरम करते है । द्रव के क्वथनांक के नजदीक केशिका नली के खुले हुए सिरे से धीरेधीरे बुलबुले निकल कर ऊपर आते हुए दिखाई देते हैं । जैसे-जैसे ताप बढ़ता है बुलबुलों के निकलने की दर भी बढ़ती जाती है और जब केशिका नली के खुले हुए सिरे से तीव्र गति से लगातार बुलबुले निकलना शुरू हो जायें तो उस ताप को नोट करते हैं और थील नली को गरम करना बन्द कर देते है । इसके पश्चात् केशिका नली से जब बुलबुलों का निकलना बिल्कुल बन्द हो जाये वह ताप भी थर्मामीटर से नोट कर लेते हैं । इन दोनों तापमानों का माध्य द्रव का सही क्वथनांक होता है ।

प्रयोग :- एथेनॉल (780), साइक्लोहैक्सेन (84.40), टॉलूईन (110.60), एवं बेन्जीन (800) का प्रयोगशाला में क्वथनांक ज्ञात कीजिये । (नोट-ब्रेकिट में द्रवों के मानक (literature) मान दे रखे हैं)

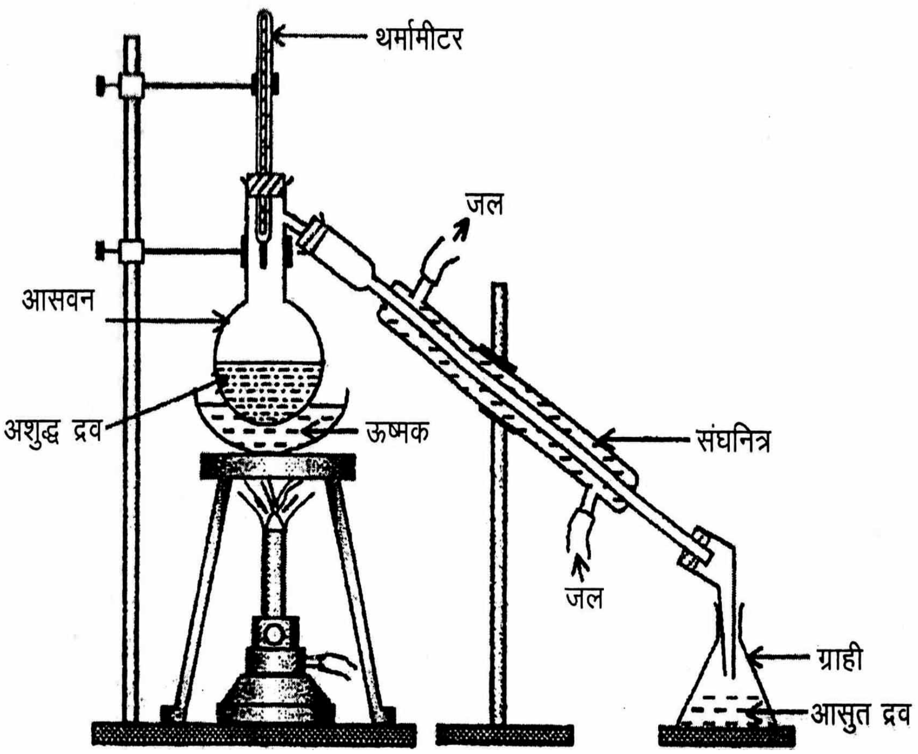
4.5 सरल आसवन एवं आसवन विधि (Simple Distillation and Distillation Process) :

सरल आसवन द्वारा एक द्रव को अवाष्पशील ठोस से पृथक किया जाता है या दो द्रवों, जिनके क्वथनांक में पर्याप्त अन्तर (लगभग 20^0C) होता है पृथक कर सकते है । दो द्रवों के क्वथनांक मे बहुत कम अन्तर होने के कारण उन्हें इस विधि से पृथक नहीं किया जा सकता है और उन्हें प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक करते है।

एक गोल पेंदे के आसवन फ्लास्क में अशुद्ध द्रव या दो द्रवों का मिश्रण लेते है । फ्लास्क की पार्श्व नली से संघनित्र (जल या वायु) जोड़ते है । फ्लास्क में कुछ पोर्सिलीन के टुकड़े डालते है जो गरम करते समय द्रव को उछलने (बम्पिंग) से रोकते है । फ्लास्क को ऊष्मक (जल या तेल या बालू ऊष्मक) पर रखकर उसमें चित्र 3 के अनुसार थर्मामीटर लगाते हैं जिसकी घुण्डी पार्श्व नली की सीध में रखते है । संघनित्र एवं फ्लास्क को क्लैम्प पर कसते हैं और गरम करते है जिससे द्रव की वाष्प बनती है और संघनित्र में गुजरते समय संघनित्र होकर ग्राही में एकत्र होने लगती है । ऊष्मक का चयन वाष्पित होने वाले द्रव के क्वथनांक पर निर्भर करता है । जिन द्रवों का क्वथनांक 100^0C से कम होता है उनको जल ऊष्मक पर गरम करते है और 100^0C से ऊपर क्वथनांक वाले द्रवों को तेल या बालू ऊष्मक पर गरम करते हैं । एक द्रव के आसवित होते समय ताप लगभग स्थिर रहता है । जब पहले वाष्पित होने वाला द्रव लगभग समाप्त हो जाता है तो ताप बढ़ने लगता है । जैसे ही ताप बढ़ने लगे ग्राही को हटा लेते है । जब थर्मामीटर में पुन: ताप स्थिर हो जाये तो दूसरा ग्राही लगा देते हैं और दूसरे द्रव को ग्राही में एकत्र कर लेते है । उदाहरण के लिए

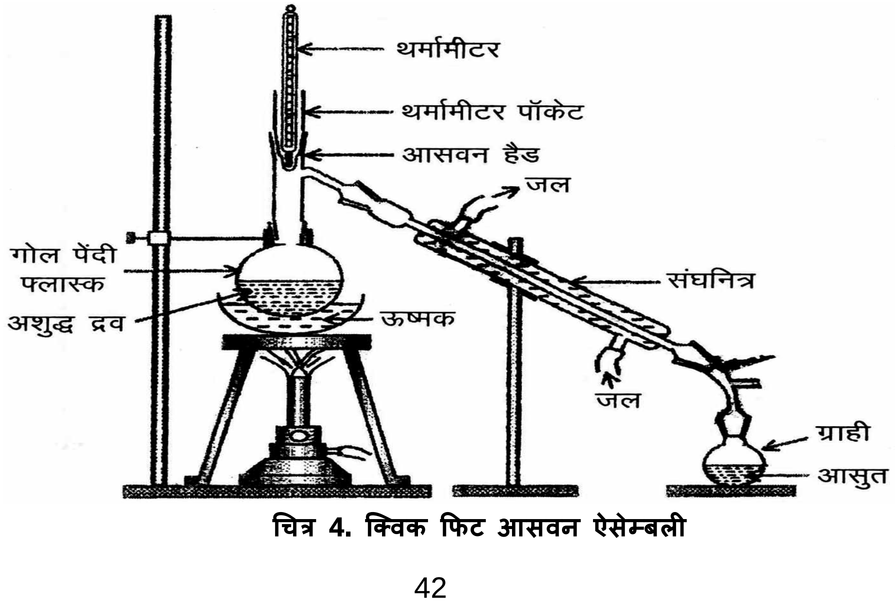
(i) एथेनॉल एवं जल के मिश्रण का आसवन करने पर पहले ताप लगभग 78^0C पर स्थिर हो जाता है और एथेनॉल आसुत के रूप में प्राप्त होने लगता है । जब एथेनॉल लगभग समाप्त हो जाता है तो ताप बढ़ता है और ग्राही को हटा लेते है । ताप पुन: 100^0C पर स्थिर हो जाता है तो जल

की वाष्प संघनित होकर आसुत के रूप में प्राप्त होती है जिसे दूसरे ग्राही में एकत्र कर लेते हैं । यहाँ संघनित्र के रूप में जल संघनित्र काम में लेते हैं ।



चित्र 3 : आसवन उपकरण

(ii) नाइट्रोबेन्जीन एवं ऐनिलीन के मिश्रण का आसवन करने पर पहले ताप 183^{0}C के लगभग स्थिर हो जाता है और आसुत के रूप में ऐनिलीन प्राप्त होती है जिसे ग्राही में एकत्र कर लेते है । जब ऐनिलीन समाप्त हो जाती है तो ताप बढ़ने लगता है और ग्राही को हटा लेते हैं । ताप पुन: 211^{0}C पर स्थिर हो जाता है और नाइट्रोबेन्जीन आसुत के रूप में प्राप्त होती है जिसे दूसरे ग्राही में एकत्र कर लेते है । यहाँ जल संघनित्र की आवश्यकता नहीं है । केवल वायुसंघनित्र ही प्रयोग में लेते हैं ।



चित्र 4. क्विक फिट आसवन ऐसेम्बली

परम्परागत आसवन उपकरण के अलावा आजकल क्विक फिट आसवन ऐसेम्बली (Distillation Assembly) आती है जिसमें कार्क आदि लगाने की आवश्यकता नहीं होती । इसमें एक गोल पेंदे का फ्लास्क होता है जिससे आसवन-हेड (Distillation Head) लगा होता है । आसवन हेड के बाँये भाग में थर्मामीटर पॉकेट लगाते हैं जिसमें पारा डालकर थर्मामीटर रखा जाता है । आसवन हेड के पार्श्व में दायीं ओर लिविंग संघनित्र लगा होता है । संघनित्र के दूसरे सिरे में ग्राही हेड (Receiver Head) लगा होता है जिसका दूसरा सिरा ग्राही से लगा होता है । फ्लास्क एवं संघनित्र को क्लैम्प पर कसकर सीधा या ऊष्मक (जल, तेल या बालू ऊष्मक) पर गरम करते हैं ।

4.6 क्रिस्टलीकरण (Crystallisation) :

किसी रासायनिक अभिक्रिया से पृथक्कृत ठोस यौगिक सामान्यत: शुद्ध अवस्था में नहीं होता क्योंकि अभिक्रिया में बनने वाले अवांछित उत्पाद अशुद्धि के रूप में उसके साथ मिले हुए रहते हैं । अशुद्ध क्रिस्टलीकरण द्वारा शुद्धिकरण दिये गये द्रव या द्रवों के मिश्रण में उनकी विलेयता में भिन्नता पर आधारित होता है । क्रिस्टलीकरण मुख्यत: दो प्रकार के होते है जिन्हें सरल क्रिस्टलीकरण एवं प्रभाजी क्रिस्टलीकरण कहते हैं ।

सरल क्रिस्टलीकरण (Simple Crystallisation) :

सरल क्रिस्टलीकरण की सम्पूर्ण प्रक्रिया निम्न पदों में होती है ।

1. **उपयुक्त विलायक का चयन** (Selection of Suitable Solvent) :

किसी यौगिक के क्रिस्टलीकरण के लिए उपर्युक्त विलायक की आवश्यकता होती है जिसकी निम्न विशेषताएँ होनी चाहिये

(i) जिस यौगिक का क्रिस्टलीकरण करते है उससे विलायक क्रिया नहीं करना चाहिये ।

(ii) विलायक का क्वथनांक कम होना चाहिये जिससे उसे ठोस कार्बनिक यौगिक से सुगमता से हटाया जा सके ।

(iii) विलायक में कार्बनिक यौगिक की विलेयता उच्च ताप पर अधिक होनी चाहिये जबकि निम्न ताप पर अल्प विलेय या अविलेय होना चाहिये ।

(iv) विलायक में अशुद्धियाँ अत्यधिक विलय या अविलेय होनी चाहिये ।

(v) विलायक अत्यधिक ज्वलनशील नहीं होना चाहिये ।

(vi) विलायक में अच्छे आकार के क्रिस्टल बनने चाहिये ।

प्रमुख विलायकों के रूप में जल, एथेनॉल, मेथेनॉल, ऐसीटोन, बेन्जीन, क्लोरोफॉर्म, पेट्रोलियम ईथर, ऐसीटिक अम्ल, ईथर आदि काम में लेते हैं ।

क्रिस्टलों को छानना (Filtration of Crystals)

उपयुक्त विलायक से प्राप्त क्रिस्टलों को निर्वात पम्प की सहायता से बुकनर कीप द्वारा छानते है । क्रिस्टलों को दो-तीन बार शुद्ध विलायक की अल्प मात्रा से धोते है । क्रिस्टलों को स्पेचुला से दबाकर निर्वात पम्प से लगभग पूरा पृथक कर लेते हैं ।

क्रिस्टलों को सुखाना (Drying of Crystal)

क्रिस्टलों को छानने के बाद उनमें शेष विलायक को फिल्टर पत्र के पेड में दबाकर हटाते है । और अन्त में डेसीकेटर या ओवन में सुखाते है । ध्यान रहे कि ओवन का ताप पदार्थ के गलनांक से नीचे होना चाहिये ।

4.7 ऊर्ध्वपातन एवं विधि (Sublimation and Method) :

कुछ ठोस कार्बनिक यौगिक गरम करने पर द्रव में परिवर्तित होने के बजाय सीधे वाष्प में परिवर्तित हो जाते है और वाष्प को ठण्डा करने पर वह पुन: ठोस में परिवर्तित हो जाते हैं, इस प्रक्रिया को ऊर्ध्वपातन कहते है । ऊर्ध्वपातित होने वाले पदार्थों को अवाष्पशील अशुद्धियों से आसानी से पृथक किया जा सकता है । कार्बनिक यौगिक जैसे-बेन्जोइक अम्ल, नैफ़्थेलीन, ऐन्थ्रासीन, कपूर, इण्डिगो, ऐन्थ्राक्विनोन आदि को इस विधि से पृथक किया जा सकता है ।

विधि - ऊर्ध्वपातन के लिए एक पोर्सलीन की प्याली में पदार्थ को लेकर उसे फिल्टर पत्र से ढकते है । फिल्टर पत्र में कई छेद कर देते हैं जिनमें से पदार्थ की वाष्प ऊपर जा सके । फिल्टर पत्र के ऊपर उल्टी कीप रखते है और कीप की नली को काँच की रूई से बन्द कर देते है तथा कीप के चारों ओर फिल्टर पत्र को पानी में भिगोकर लपेट देते है । पोर्सलीन प्याली को सीधा या बालू ऊष्मक पर रख करके गरम करते है । गरम करने पर पदार्थ की वाष्प बनती है जो फिल्टर पत्र के छिद्रों में से होकर ठोस के रूप मे कीप की ठण्डी दीवारों पर चिपक जाती है । ठोस अधिक मात्रा में होने पर फिल्टर पत्र के ऊपर एकत्रित हो जाता है । यह विधि उन्हीं कार्बनिक यौगिकों पर लाग होती हैं जिनका सामान्य दाब पर वाष्प दाब अधिक होता हैं।

4.8 क्रोमैटोग्राफी (Chromatography) :

मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण व शुद्धिकरण करने की अनेक रासायनिक तथा भौतिक विधियाँ हैं, इनकी सहायता से उनकी पहचान भी की जा सकती है । भौतिक विधियाँ जैसे आशिक आसवन, अवक्षेपण तथा क्रिस्टलीकरण को इस प्रयोजन के लिए प्रयुक्त किया जाता है । ये विधियाँ अत्यन्त उपयोगी हैं परन्तु लगभग समान भौतिक और रासायनिक गुणों वाले यौगिकों के मिश्रण में से उनके अवयवों पृथक करना इन विधियों से संभव नहीं हो पाता है । इसके लिए क्रोमैटोग्राफी एक उपयोगी विधि है । इस विधि की खोज सन् 1903 में एक रूसी वैज्ञानिक स्वेट ने की । क्रोमैटीग्रैफी एक विश्लेषणात्मक तकनीक है जिसके द्वारा स्थिर व गतिशील प्रावस्थाओं के प्रति यौगिकों की भिन्न-भिन्न बन्धुता के आधार पर यौगिकों को पृथक किया जाता है ।

क्रोमैटोग्राफी की अनेक तकनीकें विकसित की गई, उनमें से निम्न तीन अधिक प्रचलित है:-

1. पतली परत क्रोमैटोग्राफी (Thin Layer Chromatography)
2. पेपर क्रोमैटोग्राफी (Paper Chromatography)
3. स्तम्भ क्रोमैटोग्राफी (Column Chromatography)

पतली परत क्रोमैटोग्राफी (Thin Layer Chromatography) :

पतली परत क्रोमैटोग्राफी का प्रचलित संक्षिप्त नाम टी. एल. सी. (TLC) है । यह तकनीक सर्व प्रथम दो रूसी वैज्ञानिकों (**इजमैलोव** तथा **स्कैबर**) द्वारा दी गई परन्तु इसे प्रचलित करने का श्रेय

इ. स्टाल को जाता है । इस तकनीक में काँच की प्लेट पर अवशोषक की एक पतली परत लगाकर मिश्रण के अवयवों को पृथक किया जाता है ।

टी. एल. सी. की तकनीक अत्यधिक सरल, द्रुत व सुस्पष्ट है । मिश्रण की अत्यधिक कम मात्रा के लिए भी उपयुक्त है। टी. एल. सी. तकनीक के मुख्य चार पद होते हैं -

1. पतली परत प्लेटों को तैयार करना
2. पतली परत प्लेट पर मिश्रण का अनुप्रयोग
3. क्रोमैटोग्राम को विकसित करना
4. पृथक हुए पदार्थों की पहचान करना
5. R_f मानों की गणना करना

1. **पतली परत प्लेटों को तैयार करना** (Preparation of thin layer plates) : TLC प्लेटें सामान्यत: काँच की प्लेट अथवा काँच की माइक्रोस्कोपिक स्लाइड पर तैयार की जाती हैं । इसकी विधि निम्नानुसार है:

(i) एक स्वच्छ व सूखे बीकर में 5.0 ग्राम सिलिका जेल-G (silica gel-G) लेकर उसमें $20cm^3$ आसुत जल धीरे-धीरे मिलाते है । जल डालते समय एक काँच की छड़ से मिश्रण को तब तक लगातार हिलाते रहते हैं जब तक कि यह एक लेई (Paste) का रूप नहीं लेते । ध्यान रहे कि इस लेई में हवा के बुलबुले न हो । आवश्यकता के अनुसार आसुत जल और मिला सकते हैं ताकि एक उपयुक्त पतला घोल बन जाये ।

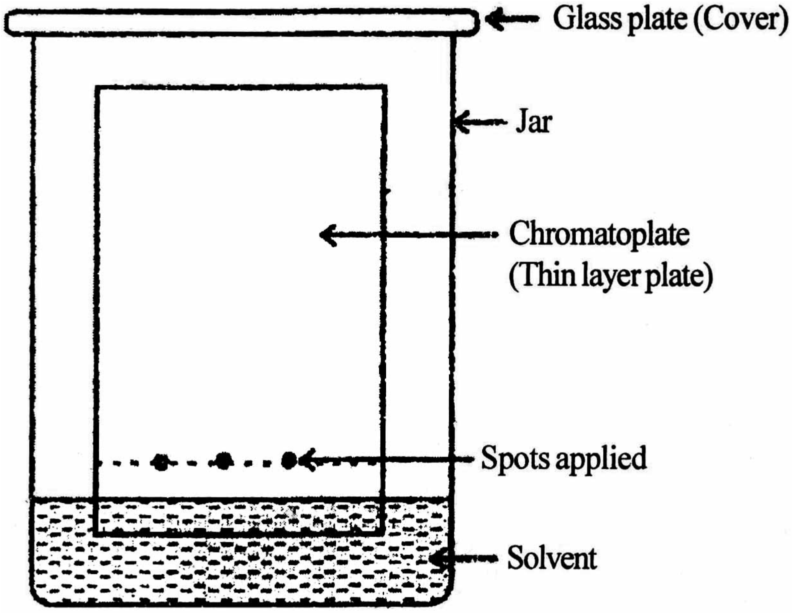
(ii) काँच की स्वच्छ प्लेट (अथवा माइक्रोस्कोपिक स्लाइड) को एक समतल सतह पर रख कर सिलिका जेल का घोल प्लेट पर डाला जाता है । प्लेट को हाथ में पकड़ कर आगे-पीछे इस तरह हिलाते हैं कि घोल प्लेट पर एकरूप होकर पूरी प्लेट पर फैल जाये ।

(iii) सिलिका जेल की परत को कमरे के ताप पर सुखाने के पश्चात् लगभग 30 मिनिट के लिए विद्युत ओवन (electric oven) में $110\text{-}120^0C$ ताप पर रखकर सुखा लेते है । इन्हें एक जलशोषित्र (desiccator) में रखकर ठण्डा कर लेते है । अब ये प्लेटें क्रोमैटोग्राफी के लिए तैयार हैं ।

2. **पतली परत प्लेट पर मिश्रण का अनुप्रयोग** (Application of sample on thin layer plates) : पृथक्करण हेतु दिये गये मिश्रण (1-2 मि.ग्रा.) का किसी उपयुक्त विलायक (1 मिलि.) में विलयन बनाकर एक स्वच्छ केशिका नली की सहायता से TLC प्लेट पर बिन्दु (spot) लगाते है । यह बिन्दु TLC प्लेट के नीचे वाले किनारे से लगभग 1-2cm ऊपर लगाया जाता है । बिन्दु लगाते समय यह ध्यान रहे कि बिन्दु फैल कर अधिक बड़ा न हो जाये।

3. **क्रोमैटोग्राम को विकसित करना** (Development of chromatogram)- TLC प्लेट पर लगे पदार्थ के बिन्दु को सुखा कर इसे काँच के जार में खड़ा किया जाता है । इस जार में उपयुक्त विलायकों का मिश्रण रखा रहता है। यदि TLC प्लेट काँच की माइक्रोस्कोपिक स्लाइड पर बनायी गयी हो तो काँच के जार के स्थान पर काँच का बीकर भी प्रयुक्त किया जा सकता है । TLC प्लेट को जार में इस तरह रखा जाता है कि प्लेट का निचला किनारा तो विलायकों के मिश्रण में डूब जाये परन्तु बिन्दु (spot) द्रव की सतह से ऊपर रहे (चित्र 5) । अब जार को एक काँच की प्लेट

से ढक दिया जाता है । जार में पड़ा द्रव मिश्रण धीरे-धीरे TLC प्लेट पर ऊपर की ओर चढ़ने लगता है । जब द्रव मिश्रण धीरे-धीरे TLC प्लेट पर लगभग तीन-चौथाई भाग तक ऊपर चढ़ जाये तो प्लेट को जार से बाहर निकाल कर विलायक अग्र (solvent front) को चिन्हित कर लेते है । प्लेट को बाहर हवा में सुखा लेते है ।



चित्र 5 : क्रोमैटोग्राम को विकसित करना ।

4. **पृथक हुए पदार्थों की पहचान करना** (Identification of separated substances)- मिश्रण के अवयव यदि रंगीन हो तो प्लेट पर पृथक हुए बिन्दु भी रंगीन होंगे तथा प्लेट पर स्पष्ट रूप से अलग-अलग दिखाई देंगे । यदि पदार्थ रंगहीन हो तो पृथक हुए बिन्दुओं की स्थिति को या तो पैरा-बैंगनी (U.V.) प्रकाश में देखा जा सकता है या प्लेट को आयोडीन-कक्ष में रख कर देखा जाता है । कभी-कभी ऐसी स्थिति मे प्लेट पर सान्द्र H_2SO_4, निनहाइड्रिन, सेरिक सल्फेट, फेरिक क्लोराइड आदि के फुहार (spray) करके बिन्दु स्पष्ट दिखाई देने लगते हैं ।

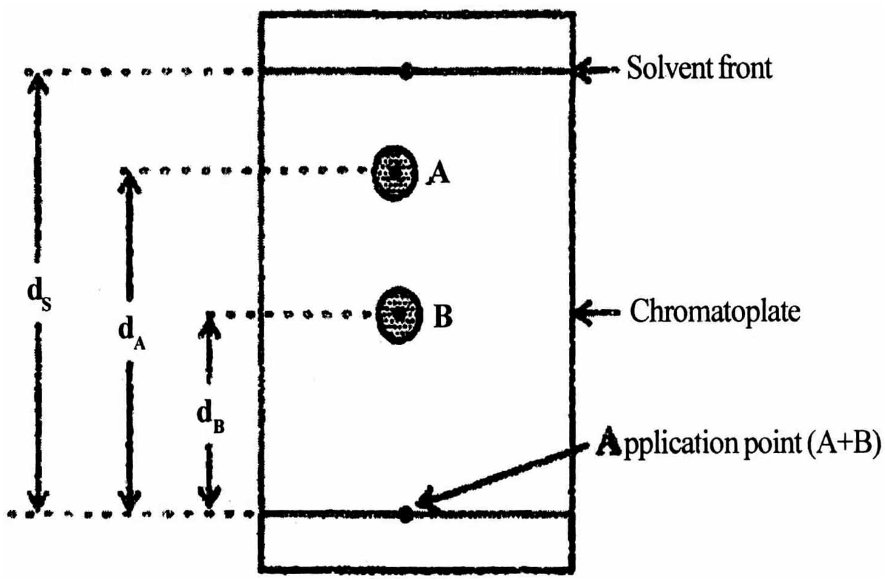
5. R_f मानों की गणना करना (Calculation of R_f values)-R_f मान वास्तव में विलायक व विलेय के संचलन की आपेक्षिक दर को प्रकट करते हैं ।

इस प्रकार,

$$R_f = \frac{\text{पदार्थ द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक द्वारा तय की गई दूरी}}$$

अवयव A के लिए $R_f = \frac{dA}{dS}$

अवयव B के लिए $R_f = \frac{dB}{dS}$



चित्र 6 : दो अवयवों के मिश्रण का क्रोमैटोग्राम ।

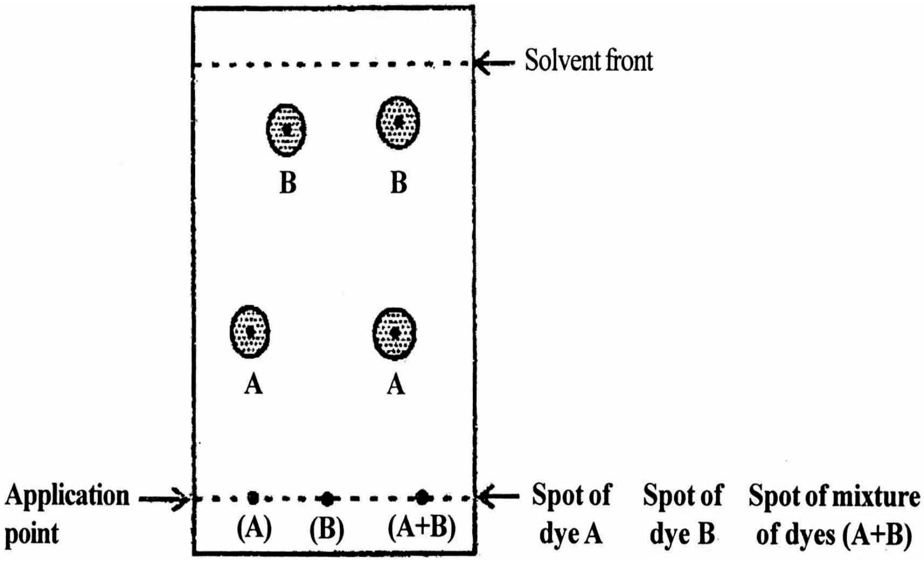
4.9 प्रयोग 1 - मेथिल ऑरेंज तथा मेथिलीन ब्लू के मिश्रण को पतली परत क्रोमेटोग्राफी (TLC) द्वारा पृथक करना ।

आवश्यक उपकरण व अभिकर्मक : सिलिका जेल-G, काँच की प्लेट (अथवा काँच की स्लाइड), ढका हुआ काँच का जार (अथवा बीकर), केशिका नली, साइक्लोहेक्सेन, एथिल ऐसीटेट (अन्य विलायक जैसे - बेंजीन, CCl_4, $CHCl_3$ आदि भी प्रयुक्त किये जा सकते है), मेथिल ऑरेंज, मेथिलीन ब्लू (अन्य ऐजोरंजक जैसे ऐजोबेंजीन, p-मेथॉक्सी ऐजोबेंजीन, सूडान पीत, सूडान लाल, p-ऐमिनो ऐजोबेन्जीन, ऐनिलीन पीत आदि)

विधि :

सिलिका जेल-G की लेई बनाकर इसे स्वच्छ काँच की प्लेट पर फैला दो । इसे हवा में सुखाकर विद्युत ओवन में 110-120^{0}C ताप पर लगभग आधे घण्टे के लिये रख दो । पृथक रूप से दोनों रंजकों के लगभग 1% बेंजीन में विलयन बना लो। दोनों रंजकों के विलयन आपस में मिलाकर एक रंजकों के मिश्रण का विलयन भी बनाओ । इस प्रकार तीन रंजक विलयन बन जायेंगे । मेथिल ऑरेंज का विलयन (A), मेथिलीन ब्लू का विलयन (B) तथा दोनों रंजकों के मिश्रण का विलयन (A+B) । अब तीन केशिका नली लो । एक की सहायता से रंजक (A) का बिन्दु TLC प्लेट पर लगाओ । दूसरी केशिका नली से रंजक (B) का बिन्दु तथा तीसरी केशिका नली से रंजक मिश्रण (4 फ़ 8) का बिन्दु 1प्टइ प्लेट पर लगाओ । ध्यान रहे कि तीनों बिन्दु समान ऊँचाई पर लगाये जायें तथा इनके मध्य पर्याप्त दूरी रहे । यह नोट कर लें कि कौन सा बिन्दु किस रंजक से सम्बन्धित है । जब लगाये गये रंजकों के बिन्दु सूख जायें तो इस TLC प्लेट को काँच के जार (अथवा बीकर) में इस प्रकार खड़ा कर देते हैं ताकि प्लेट पर लगी सिलिका जेल का नीचे वाला किनारा तो विलायक मिश्रण में डूब जाये परन्तु रंजकों के बिन्दु विलायक मिश्रण को न छूएँ (चित्र 8.2) । जार को किसी काँच की प्लेट से ढ़क दो। अब विलायक मिश्रण धीरे-धीरे सिलिका जेल की परत पर ऊपर की ओर चढ़ता हुआ दिखाई देगा ।

जब विलायक-अग्र (solvent-front) TLC प्लेट पर लगभग तीन-चौथाई भाग तक ऊपर चढ़ जाये तो TLC प्लेट को जार से बाहर निकाल कर विलायक-अग्र को चिन्हित कर लो । प्लेट को हवा में सुखा लो । रंजकों के मिश्रण वाला बिन्दु (A + B) अब दो बिन्दुओं में पृथक हो चुका होगा । एक बिन्दु रंजक A का होगा तथा दूसरा रंजक B का होगा ।



चित्र 7 : दो रंजकों (4 तथा 8) के लिए विकसित क्रोमैटोग्राम ।

दोनों रंजकों के लिए R_f मान की गणना करके तथा मानकों से तुलना करके उनकी पहचान पृथक्करण एवं शुद्धिकरण किया जा सकता है ।

4.10 प्रयोग 2 - हरी पत्तियों (पालक की पत्तियों) में उपस्थित वर्णकों को पतली परत क्रोमेटोग्राफी (TLC) द्वारा पृथक करना।

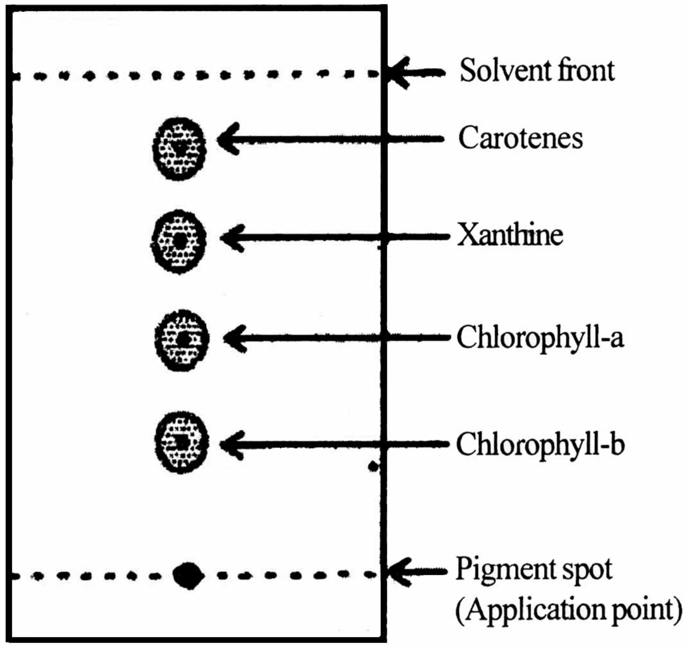
आवश्यक उपकरण व अभिकर्मक-सिलिका जेल-G काँच की प्लेट (अथवा काँच की स्लाइड), ढ़का हुआ काँच का जार (अथवा बीकर), केशिका नली, ताजी पालक की पत्तियाँ (अथवा अन्य हरी पत्तियाँ), ऐसीटोन, पेट्रोलियम ईथर (60^0-80^0C), बीकर।

विधि :

10 ग्राम पालक की ताजी पत्तियों को पीस कर उसमें 40 cm^3, ऐसीटोन में मिलाकर पीस लें। प्राप्त लुग्दी को छान ले तथा फिल्टरित को लगभग 1 cm^3, विलयन रहने तक वाष्पित कर लें। केशिका नली द्वारा इस गाढ़े द्रव को TLC प्लेट पर लगा दें । एक काँच के जार में पेट्रोलियम ईथर (60-80^0C) तथा ऐसीटोन को मिश्रण (9 : 1) डाल दें । TLC प्लेट पर लगे वर्णक बिन्दु (pigment spot) को सुखा कर प्लेट को विकसित करने के लिए काँच के जार में खड़ा कर दो । ध्यान रहे कि वर्णक बिन्दु विलायक मिश्रण की सतह से ऊपर रहे । जार को ढ़क दें । विलायक मिश्रण धीरे-धीरे ऊपर की ओर बढ़ने लगेगा । जब विलायक-अग्र TLC प्लेट की लगभग तीन-चौथाई ऊँचाई तक पहुँच जाये तो प्लेट को जार से बाहर निकाल कर विलायक अग्र (solvent front) को चिन्हित कर लो । TCL

प्लेट को हवा में सुखा लो। विभिन्न प्रकाश-संश्लेषी वर्णक TLC प्लेट पर अलग-अलग बिन्दुओं के रूप में पृथक हो जाते है । निम्न सूत्र द्वारा विभिन्न बिन्दुओं के लिए R_f की गणना करो ।

$$R_f = \frac{\text{वर्णक बिन्दु द्वारा तय की गई दूरी}}{\text{विलायक अग्र द्वारा तय की गई दूरी}}$$



चित्र 8 : हरी पत्ती के वर्णकों का विकसित क्रोमैटोग्राम ।

पेपर क्रोमैटोग्राफी (Paper Chromatography) :

पेपर क्रोमैटोग्राफी में फिल्टर पेपर का उपयोग अधिशोषक के रूप में किया जाता है । जल अथवा कार्बनिक विलायकों में पृथक्करण हेतु प्रयुक्त मिश्रण तथा उसमें उपस्थित पदार्थो के सान्द्र विलयन बनाते हैं । अब इन विलयनों का फिल्टर पेपर पर उपयुक्त स्थान पर एक छोटा धब्बा (spot) केशिका नली द्वारा रखते है तथा इसे शुष्क कर लेते है । फिल्टर पेपर की कोर (edge) डेवलेपर में इस प्रकार रखी जाती है कि जिस स्थान पर प्रतिदर्श (sample) फिल्टर पेपर लगाया गया है वह डेवलेपर में ने डूबे । विलायक केशिका क्रिया (capillary action) द्वारा ऊपर की तरफ चढ़ता है तथा अपने साथ विभिन्न अवयवों को उनके विभाजन गुणांक के अनुसार भिन्न-भिन्न गतियों से ऊपर ले जाता है। जब विलायक ऊपर सिरे पर पहुँच जाता है तो उस स्थान को नोट कर लेते है । इसके उपरान्त फिल्टर पेपर को बाहर निकाल कर गर्म वायु में सुखाते हैं तथा किसी उपयुक्त अभिकर्मक की फुआर डालकर या आयोडीन कक्ष में रखकर मिश्रण में से विभक्त हुए अवयवों की पहचान कर लेते है ।

यदि क्रोमैटोग्राम (chromatogram) को ऊपर की दिशा में डेवलप किया जाता है तो उसे आरोही (ascending development), नीचे की ओर डेवलप किया जाय तो **अवरोही डेवलपन** (descending development) कहते है।

इन दोनों प्रकार के डेवलपन में, किसी एक डेवलपर के लिए, विलेय एक निश्चित दूरी तक चलेगा, और यह दूरी विलायक द्वारा चली गयी दूरी के समानुपाती होगी । इस प्रकार प्रत्येक विलेय

के लिए एक स्थिरांक होता है, जिसे उसका R_f मान कहते है । यह उस विलेय का, उस विलायक विशेष के लिए अभिलाक्षणिक होता है ।

$$R_f = \frac{\text{विलेय द्वारा चली गयी दूरी}}{\text{विलायक द्वारा चली गई दूरी}}$$

R_f मानों की सहायता से किसी मिश्रण में उपस्थित विभिन्न घटकों की पहचान की जा सकती है । R_f का मान कभी एक से अधिक नहीं होगा । जब R_f का मान 0.90 से कम होता है तब पृथक्करण अधिक स्पष्ट प्राप्त होता है ।

4.11 प्रयोग 3 - पेपर क्रोमैटोग्राफी द्वारा ऐमीनो अस्त के मिश्रण (फेनिल ऐलानिन एवं ग्लाइसीन के मिश्रण) का पृथक्करण करना एवं पहचान करना :

उपकरण (Apparatus) : (i) क्रोमैटोग्राफी चैम्बर (Chromatographic chamber),

(ii) वॉटमैन फिल्टर पेपर क्रमांक 1 या 3

(iii) केशिका नलियाँ या सिरिंज (syringe) ।

अभिकर्मक (Reagents) : (i) ग्लाइसीन तथा फेनिल ऐलानिन तथा इनके मिश्रण का सान्द्र विलयन ।

(ii) छिड़काव अभिकर्मक (Spraying reagent) : निनहाइड्रिन का 0.1-0.2% ऐल्कोहॉलीय विलयन ।

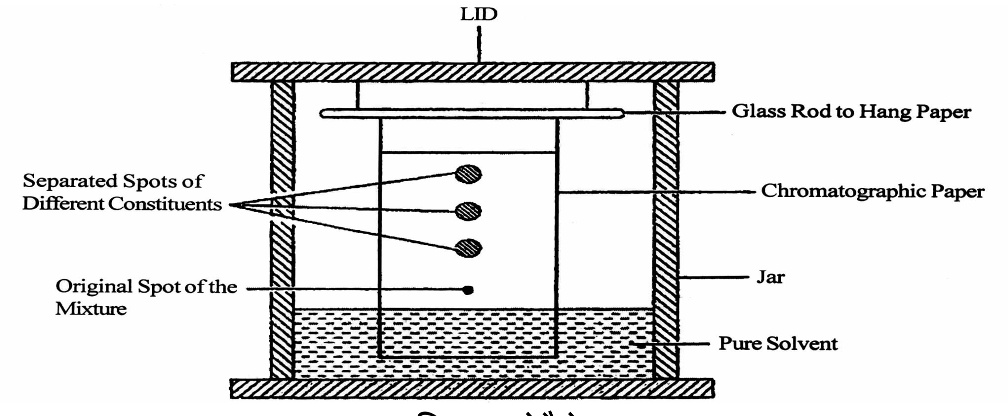
(iii) डेवलपर : n-ब्यूटेनॉल, ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल तथा आसुत जल को 4:1:5 के अनुपात में मिलाकर बनाया गया विलयन।

विधि (Procedure) : वॉटमैन फिल्टर पेपर को आयताकार (30-50 सेमी × 3.5 सेमी) रूप में काट लो । इसके एक सिरे से 2-3 सेमी पर पेंसिल के द्वारा एक रेखा खींचो । इस रेखा पर दो छोटे-छोटे वृत्त बनाओ, जिन्हें निम्न प्रकार से चिह्नित करते है ।

G- ग्लाइसीन

P- फेनिल ऐलानिन

V- वैलीन



चित्र 9. क्रोमैटोग्राम

प्रत्येक ऐमीनो अम्ल तथा इनके मिश्रण का सान्द्र विलयन बनाकर इन विलयनों की एक बूँद को इनके लिए चिन्हित वृत्त में केशिका नली अथवा सिरिन्ज की सहायता से डालो ! इन बूँदों को गर्म वायु द्वारा सुखाओ । इसके लिए हेयर ड्रायर का उपयोग भी किया जा सकता है । डेवलपर से भरी एक रैक को क्रोमैटोग्राफी चैम्बर में रखते है तथा कुछ समय के लिए इस चैम्बर को बन्द कर देते है । अब फिल्टर पेपर को आरोही अथवा अवरोही डेवलपन विधि के अनुसार चिन्हित सिरे को डेवलपर रखी हुई रैक में इस प्रकार रखो कि पैंसिल की रेखा द्रव में न डूबे । जब डेवलपन दूसरे सिरे तक पहुँच जाय तो फिल्टर पेपर को चैम्बर से निकालकर शुष्क कर लो ।

फिल्टर पेपर पर डेवलप की गयी सतह को चिन्हित करो । फिर इसके ऊपर 0.1-0.2% निनहाइड्रिन के ऐल्कोहॉलीय विलयन का छिड़काव करो । अन्त में फिल्टर पेपर को 80-90^{0}C पर ओवन में रखकर शुष्क करो, दोनों पदार्थो के बिन्दु स्पष्ट दिखलाई देने लगते है ।

प्रत्येक एमीनो या अम्ल, अम्लों के मिश्रण तथा विलायक द्वारा चली गई दूरी को माप लेते है ।

प्रेक्षण (Observation)-कक्ष का ताप ....^{0}C

डेवलप में लगा समय..........

परिकलन (Calculation)-

$$R_f = \frac{\text{ऐमीनो अम्ल द्वारा चली गयी दूरी}}{\text{विलायक द्वारा चली गई दूरी}}$$

प्रत्येक शुद्ध एमीनो अम्ल के लिए तथा मिश्रण में प्रत्येक एमीनो अम्ल के लिए R_f मान का परिकलन करो।

परिणाम (Result)-दिये हुए मिश्रण में निम्न ऐमीनो अम्ल उपस्थित है:

अज्ञात पदार्थ में विद्यमान ऐमीनो अम्ल या अम्लों की पहचान ज्ञात ऐमीनो अम्लों द्वारा चली गई दूरी से तुलना करके की जा सकती है।

4.12 प्रयोग 5 - पेपर क्रोमेटोग्राफी द्वारा डी-गेलेक्टोस एवं डी-फ्रुक्टोस का पृथक्करण करना तथा पहचान करना :

उदाहरण (Apparatus) : (i) क्रोमैटोग्राफी चैम्बर,

(ii) वॉटमैन फिल्टर पेपर क्रमांक 1 या 3

(iii) केशिका नलियाँ या सिरिंज ।

अभिकर्मक (Reagents) : (i) डी-गेलेक्टोस एवं डी-फ्रक्टोस तथा इनके मिश्रण का विलयन ।

(ii) डेवलपर (Developer) : n-ब्यूटेनॉल, पिरीडीन तथा आसुत जल को 6 : 4 : 3 के अनुपात में मिलाकर बनाया गया विलयन।

(iii) छिड़काव विलयन (Spraying solution)-ऐनिलीन हाइड्रोजन थैलेट का 0.01% विलयन।

विधि (Procedure) : क्रोमैटोग्राफी चैम्बर के आकार के अनुसार आयताकार वॉटमैन फिल्टर पेपर लेते है । फिल्टर पेपर के एक सिरे से 2-3 सेमी पर एक सीधी रेखा पैंसिल से खींचते है । इस रेखा पर तीन छोटे-छोटे वृत्त बनाओ या पेन्सिल से निशान तथा उन्हें निम्न प्रकार से चिह्नित करो।

G-गेलेक्टोस

F-फ्रक्टोस

M-मिश्रण

दोनों कार्बोहाइड्रेट्स तथा उनके मिश्रण के विलयन को केशिका नली द्वारा उपयुक्त चिन्हित स्थान पर रखकर शुष्क करो। तत्पश्चात फिल्टर पेपर को आरोही डेवलपन तकनीक के अनुसार, चिन्हित सिरे को डेवलपर में इस प्रकार डुबाओ कि पेंसिल की रेखा डेवलपर से बाहर रहे । जब डेवलपर फिल्टर पेपर के दूसरे सिरे के नजदीक पहुँच जाये तो फिल्टर पेपर को चैम्बर से बाहर निकालकर सुखा लो । फिल्टर पेपर पर डेवलप हुई सतह को पेंसिल से चिन्हित करने के उपरान्त इस पर छिड़काव विलयन की फुहार डालो । अन्त में फिल्टर पेपर को ओवन में 110^0C पर शुष्क करो जिससे मिश्रण के अवयवों के बिन्दु स्पष्ट हो जाते है ।

शुद्ध शर्करा तथा मिश्रण में शर्करा के डेवलप हुए बिन्दुओं को चिन्हित करके इनके द्वारा तय की गई दूरी को माप लो।

मिश्रण के घटकों को पृथक रूप से प्राप्त करने के लिए इन धब्बों को काटकर अलग-अलग विलायक में विलेय करते है। विलायक को वाष्प द्वारा पृथक् करने पर शुद्ध पदार्थ प्राप्त होता है ।

प्रेक्षण (Observation)-

कक्ष का ताप =.......... ^0C

धारण समय (डेवलपन में लगा समय) =........... घण्टे

क्रमांक	शर्करा	प्रारम्भिक बिन्दु के केन्द्र से कार्बोहाइड्रेट द्वारा चली गई दूरी	मिश्रण में बिन्दु के केन्द्र से मिश्रण में कार्बोहाइड्रेट द्वारा चली गई दूरी	विलायक द्वारा चली गई दूरी
1.	गैलेक्टोस			
2.	फ्रक्टोस			

परिकलन (Calculation)-

$$R_f = \frac{\text{प्रत्येक कार्बोहाइड्रेट द्वारा चली गयी दूरी}}{\text{विलायक द्वारा चली गई दूरी}}$$

प्रत्येक कार्बोहाइड्रेट के लिए R_f का मान परिकलित करते हैं ।

परिणाम (Result)- शुद्ध कार्बोहाइड्रेट के R_f मान का मिश्रण में कार्बोहाइड्रेट के R_f मान से तुलना करके इनकी मिश्रण में उपस्थिति को ज्ञात किया जाता है ।

क्रमांक	कार्बोहाइड्रेट	मिश्रण में R_f मान	शुद्ध कार्बोहाइड्रेट का R_f मान
1.	गैलेक्टोस		
2.	फ्रक्टोस		

4.13 शब्दावली (Glossary) :

वर्णलेखी	–	Chromatography
सरल आसवन	–	Simple Distillation

पृथक्करण	–	Separation
उर्ध्वपातन	–	Sublimation
स्थिर क्वाथी मिश्रण	–	Azeotropic Mixture

4.14 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books) :

1. Elementary Practical Organic Chemistry, Vol. I &II by Vogel.
2. Advanced Practical Organic Chemistry, J. Leonard, B. Lygo & G. Procter.
3. Comprehensive Practical Organic Chemistry by V.K. Ahluwalia and S. Dhingra.
4. Advanced Practical Organic Chemistry by F.G. Mann and B.C. Saunders.

इकाई 5

दो ठोस अवयव युक्त कार्बनिक मिश्रण का गुणात्मक विश्लेषण: मिश्रण का पृथक्कीकरण एवं दोनों अवयवों की पहचान (QUALITATIVE ANALYSIS OF AN OPGANICMIXTURECONTAINING TWO SOLIDCOMPONENTS: SEPERATION OF MIXTURE AND IDENTIFICATION OF TWO COMPONENTS)

इकाई की रूपरेखा

5.0 उद्देश्य

5.1 प्रस्तावना

5.2 मिश्रण को पृथक्करण

5.3 प्रारम्भिक परीक्षण

5.4 तत्वों के परीक्षण

5.5 वर्ग एवं क्रियात्मक समूह का परीक्षण

5.6 ऑक्सीजन की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति में - कार्बन एवं हाइड्रोजन युक्त यौगिक (कार्बोक्सिलिक अम्ल)

5.7 ऑक्सीजन की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति में C, H एवं N युक्त यौगिक

5.8 ऑक्सीजन की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति में C, H एवं हैलोजन युक्त यौगिक

5.9 नाइट्रोजन या ऑक्सीजन की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति में C, H एवं S युक्त यौगिक

5.10 शब्दावली

5.11 संदर्भ ग्रन्थ

5.0 उद्देश्य (Objectives) :

कार्बनिक यौगिकों की पहचान उन विधियों के द्वारा नहीं की जा सकती है, जिनके द्वारा अकार्बनिक यौगिकों का परीक्षण किया जाता है । इसका प्रमुख कारण है दोनों प्रकार के यौगिकों की प्रकृति में विभिन्नता । अकार्बनिक यौगिकों में प्राय: वैद्युत संयोजक बन्ध (electrovalent bond) होता है इसलिए ये जल में घुलकर आयन (क्षारीय व अम्लीय मूलक) देते हैं । विलयन में उपस्थित इन आयनों का परीक्षण एक क्रमबद्ध (systematic) प्रणाली के अनुसार करके अकार्बनिक यौगिक की पहचान हो जाती है । कार्बनिक यौगिकों में प्राय: सहसंयोजक बन्ध (covalent bond) होता है, इसलिए

ये जल में कम विलेय होते हैं और यदि विलेय होते भी हैं तो आयन नहीं देते हैं । इसलिए आयनों के परीक्षण की सहायता से कार्बनिक यौगिक की पहचान नहीं की जा सकती है।

5.1 प्रस्तावना (Introduction) :

कार्बनिक यौगिकों की पहचान उनके भौतिक व रासायनिक गुणों का अध्ययन करके की जाती है । ये गुण मुख्य रूप से यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक मूलक पर आधारित रहते हैं । इन गुणों का अध्ययन एक दूसरे प्रकार की क्रमबद्ध योजना के अनुसार किया जाता है । इस योजना के अनुसार निम्न पदों का अनुकरण किया जाता है:

(i) प्रारम्भिक परीक्षण (Preliminary Examination)

(ii) ऊष्मा का परीक्षण (Action of Heat)

(iii) तत्वों का परीक्षण (Detection of Elements)

(iv) क्रियात्मक समूह का परीक्षण अथवा वर्ग ज्ञात करना (Detection of Functional Group or Class Determination)

(v) क्वथनांक (Boiling Point) अथवा गलनांक (Melting Point)ज्ञात करना

(vi) विशिष्ट परीक्षण (Specific Tests)

(vii) व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Derivative)

उपर्युक्त परीक्षणों की अपनी अलग-अलग महत्ता है इसलिए किसी भी परीक्षण को छोड़ा नहीं जा सकता है । इन्हें क्रम में करना चाहिए । विभिन्न पदों (steps) की महत्ता का वर्णन आगे किया गया है ।

यदि एकल कार्बनिक यौगिक के स्थान पर दो कार्बनिक यौगिकों से बना मिश्रण दिया गया हो तब मिश्रण के अवयवी कार्बनिक यौगिकों की पहचान करने के लिए मिश्रण को पहले उसके घटकों (दो कार्बनिक यौगिक) में पृथक किया जाता है । इन घटकों की पहचान एकल कार्बनिक यौगिक के समान उपर्युक्त पदों का अनुकरण करके की जाती है ।

5.2 मिश्रण का पृथक्करण (Separation of Mixture) :

कार्बनिक मिश्रण का गुणात्मक विश्लेषण करने के लिए उसे उसके घटकों में पृथक किया जाता है । यह कार्य एक क्रमबद्ध योजना के अन्तर्गत बड़ी सावधानी से करना चाहिए । ठोस द्विअंगी मिश्रण का पृथक्करण प्राय: निम्न योजना के अनुसार किया जाता है -

(i) ठंडे जल से पृथक्करण

(ii) सोडियम बाइकार्बोनेट से पृथक्करण

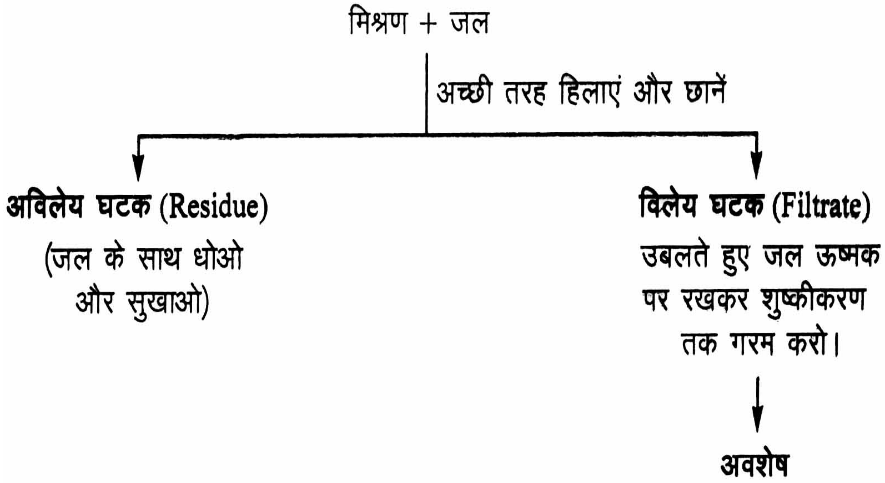
(iii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड रो पृथक्करण

(iv) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से पृथक्करण

(v) कार्बनिक विलायकों से पृथक्करण ।

(i) जल के द्वारा पृथक्करण - यह विधि तब अपनायी जाती है जब मिश्रण का एक घटक जल में घुलनशील होता है। इसके लिए एक परखनली में थोड़ा-सा मिश्रण और 5 मिली जल (1 : 3 या 1 : 4 का अनुपात) लेकर हिलाओ और विलयन के रंग तथा मिश्रण की मात्रा का निरीक्षण करो ।

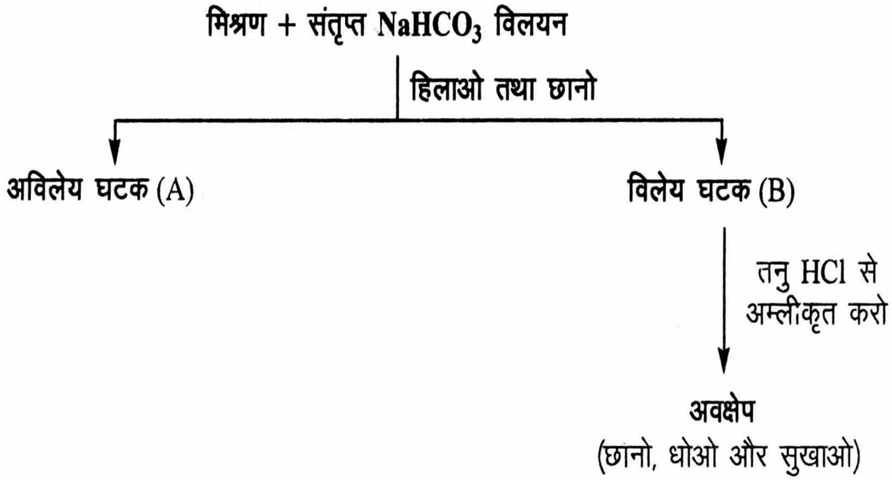
यदि मिश्रण की मात्रा में कमी हो जाती है तब यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि मिश्रण का एक घटक जल में विलेय है । यह आभास होने पर कि मिश्रण का एक घटक जल में घुलनशील है, इस विलयन को छानी और छनित को वाच ग्लास (watch glass) में एकत्रित करके जल-ऊष्मक पर शुष्कीकरण तक गरम करो । यदि वाच ग्लास पर कोई ठोस अवशेष प्राप्त होता है तब यह निष्कर्ष निकलता है कि मिश्रण का एक घटक जल में घुलनशील है और मिश्रण का पृथक्करण जल की सहायता से करना चाहिए । यह निश्चय करने के बाद कि मिश्रण का एक घटक जल में घुलनशील है, मिश्रण की अधिक मात्रा (लगभग 2 ग्राम) को जल की उपयुक्त मात्रा के साथ एक अन्य परखनली या शंक्वाकार फ्लास्क या बीकर में लेकर खूब हिलाओ और छानो । छनित के वाच ग्लास या पोर्सिलेन प्याली में एकत्रित करो । अवशेष को एक-दो बार जल की थोड़ी-सी मात्रा से धोओ और इस धोवन को भी उसी प्याली या वाच ग्लास में एकत्रित करो और इसे जल-ऊष्मक पर रखकर शुष्कीकरण तक गरम करो । फिल्टर पत्र पर प्राप्त हुए अवशेष को धोकर फिल्टर पत्र को कीप में से बाहर निकालो और शुष्क फिल्टर पत्र के बीच में दबाकर सुखाओ।



जल के द्वारा डाइबेसिक अम्ल, पॉलीबेसिक अम्ल, हाइड्रॉक्सी अम्ल, पॉलीहाइड्रॉक्सी फीनॉल, कार्बोहाइड्रेट, ऐमीनो अम्ल, ऐमाइड, ऐमीन, यूरिया आदि घटकों का पृथक्करण किया जाता है ।

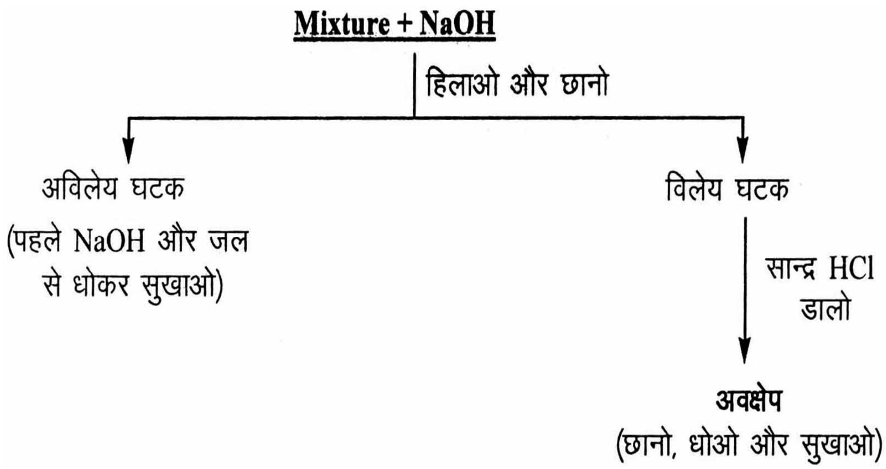
(ii) सोडियम बाइकार्बोनेट से पृथक्करण - यदि मिश्रण में जल में अविलेय अम्ल उपस्थित है तब इसका पृथक्करण $NaHCO_3$ विलयन के द्वारा करना चाहिए । घुलनशील अम्ल $NaHCO_3$ के साथ CO_2 गैस तुरन्त व तीव्रता से उत्पन्न करते हैं तथा अघुलनशील अम्ल CO_2 गैस के बुलबुले धीरे-धीरे उत्पन्न करते हैं ।

एक परखनली में सोडियम बाइकार्बोनेट का 3-4 ml संतृप्त विलयन लेकर उसमें मिश्रण की थोड़ी सी मात्रा (लगभग 0.25 ग्राम) मिलाओ और हिलाओ । हिलाने की क्रिया तब-तक करो जब तक कि CO_2, गैस की बुदबुदाहट बन्द न हो जाय। इसे छानो और छनित को बीकर में एकत्रित करो । छनित को तनु HCl डालकर अम्लीकृत करो । अविलेय अम्ल अवक्षेपित हो जायेगा । अवक्षेप को छानकर पृथक करो और सूखे फिल्टर पत्र के बीच में दबाकर सुखाओ । सोडियम बाइकार्बोनेट में अविलेय अवशेष को पहले थोड़े-से $NaHCO_3$ विलयन से धोओ और फिर 2-3 बार जल से धोओ ।



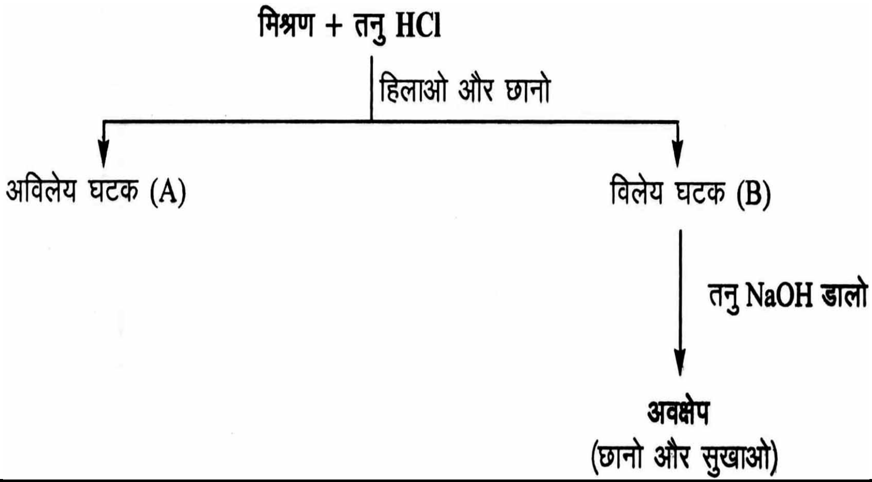
(iii) सोडियम हाइड्रॉक्साइड से पृथक्करण - यदि मिश्रण में अविलेय फिनॉल उपस्थित है तो इसका पृथक्करण NaOH विलयन से करना चाहिए । एक परखनली में मिश्रण की थोड़ी-सी मात्रा (2 ग्राम) लेकर इसे 2-3 ml NaOH(2N) के साथ खूब हिलाओ और छानो । निस्यन्द में सान्द्र HCl डालकर उसे अप्लीय बनाओ । अविलेय फिनॉल अवक्षेपित हो जायेगा । अवक्षेप को छानकर पृथक करो और जल से धोओ । फिर इसे सूखे फिल्टर पत्रों के बीच में दबाकर सुखाओ।

क्षार में अविलेय उत्पाद को पहले NaOH की थोड़ी सी मात्रा के द्वारा और फिर जल से 2-3 बार धोओ।



(iv) तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के द्वारा पृथक्करण- यह विधि तब अपनायी जाती है जब मिश्रण में अविलेय ऐमीन उपस्थित हो ।

एक परखनली में मिश्रण की थोड़ी-सी मात्रा (0.25 ग्राम) लेकर उसमें 2-3 ml तनु HCl डालो और खूब हिलाओ । इसे छानों और छनित को तनु NaOH से क्षारीय करो, उपस्थित यौगिक अवक्षेपित हो जायेगा । अवक्षेप को छानो, धोओ और सुखाओ । अम्ल में अविलेय भाग को पहले तनु HCl के साथ और फिर 2-3 बार जल के साथ धोओ । इसे फिल्टर पत्रों के बीच में रखकर सुखाओ ।



5.3 प्रारम्भिक परीक्षण (Priliminary Tests) :

प्रारम्भिक परीक्षण से यौगिक की सामान्य प्रकृति का बोध होता है । कभी-कभी इन परीक्षणों के द्वारा यौगिक में उपस्थित तत्व तथा क्रियात्मक समूह का भी ज्ञान हो जाता है । इसमें निम्न गुणों से सम्बन्धित परीक्षण किये जाते हैं :

1. भौतिक अवस्था (Physical state)
2. रंग (Colour)
3. गन्ध (Odour)
4. विलेयता (Solubility)
5. तापीय तथा जलन क्रिया (Action of heat and ignition)
6. गलनांक तथा क्वथनांक (Melting point and boiling point)

1. **भौतिक अवस्था (Physical state) -** कार्बनिक यौगिक की पहचान करने में उसकी भौतिक अवस्था (ठोस या द्रव) का ज्ञान विशेष महत्वपूर्ण है ।

यदि पदार्थ ठोस है तो यह देखना चाहिए कि वह क्रिस्टलीय (crystalline) है अथवा अक्रिस्टलीय (amorphous) है, क्योंकि क्रिस्टल के आकार से इसकी पहचान करने में सहायता मिलती है । उदाहरणार्थ, ऑक्सेलिक अम्ल, टार्टरिक अम्ल, सिट्रिक अम्ल, यूरिया, चीनी, क्लोरल हाइड्रेट आदि के रंगहीन क्रिस्टल होते है, सैलिसिलिक अम्ल तथा थैलिक अम्ल के सुई के आकार (needle shaped) के क्रिस्टल होते है, हाइड्रोक्विनोन के सफेद सूई के आकार के क्रिस्टल होते है, ऐसीटैमाइड के आर्द्रताग्राही (hygroscopic) क्रिस्टल होते हैं, नेफ्थलीन के क्रिस्टलीय पत्र होते हैं, पायरोगैलोल के रंगहीन सुई के आकार के क्रिस्टल होते है, ग्लूकोस रंगहीन क्रिस्टलीय चूर्ण तथा स्टार्च अक्रिस्टलीय (amorphous) ठोस होता है ।

बहु त से कार्बनिक यौगिक द्रव अवस्था में होते हैं । विशेषतया जब वे अविलेय होते हैं तो उनका घनत्व (density) तथा गाढ़ापन (viscous nature) उनकी पहचान करने में अधिक सहायक सिद्ध होते हैं ।

बेंजीन हल्की होने के कारण पानी के साथ ऊपरी सतह पर रहती है तथा ऐथिल ब्रोमाइड, एथिलीन क्लोराइड, क्लोरोफार्म, कार्बन-टेट्रा-क्लोराइड आदि भारी होने के कारण निचली सतह में रहते हैं । ग्लाइकॉल तथा ग्लिसरॉल गाढ़े द्रव (viscous liquids) है।

2. **रंग (Colour) -** कार्बनिक पदार्थ के रंग से भी कभी-कभी यह ज्ञान हो जाता है कि वह किस वर्ग (class) का यौगिक है । यह इस तथ्य पर निर्भर करता है कि यौगिक में कौन-सा तत्व (element) तथा बन्धन (bonding) उपस्थित है । कार्बन, हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन के संयोग से बने अधिकांश कार्बनिक यौगिक रंगहीन होते हैं । साधारणत: नाइट्रोजन वाले यौगिक रंगीन होते है, जैसे नाइट्रो यौगिक पीले (yellow), ऐजो यौगिक (azo compound) गहरे पीले अथवा नारंगी (dark yellow or organe) होते हैं । ऐरोमैटिक ऐमीन तथा फीनॉल प्रारम्भिक अवस्था में रंगहीन होते हैं, परन्तु कुछ समय तक रखे रहने पर गुलाबी अथवा गहरे भूरे रंग के हो जाते हैं । ऐसीटैमाइड, यूरिया जैसे कुछ नाइट्रोजन युक्त यौगिक रंगहीन भी होते हैं । कुछ कार्बनिक यौगिकों की अवस्था तथा रग सारणी-1 में दिये गये हैं ।

सारिणी-1 कार्बनिक यौगिकों के विशिष्ट रंग

1.	रंगहीन ठोस (Colorless Solids)	अम्ल जैसे-सक्सिनिक, सिट्रिक, ऑक्सेलिक एवं टार्टरिक, एस्टर जैसे-मेथिल ऑक्सलेट, फेनिल बेन्ज़ोएट, कार्बोहाइड्रेट जैसे-चीनी, ग्लुकोस तथा क्लोरो यौगिक जैसे-डाइक्लोरो बैंजीन, क्लोरल हाइड्रेट, नाइट्रोजन वाले यौगिक जैसे-ऐसीटैमाइड एवं यूरिया तथा साधारण फीनॉल (शुद्ध अवस्था) ।
2.	रंगहीन द्रव (Colourless Liquids)	ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड, कीटोन, एस्टर, ऐलिफैटिक ऐमीन, ऐलिफैटिक अम्ल (फार्मिक, ऐसीटिक) क्लोरोफॉर्म, कार्बनटेट्राक्लोराइड, एथिल ब्रोमाइड तथा निम्नतर हाइड्रोकार्बन आदि ।
3.	रंगीन ठोस (Coloured Solids)	(i) पीले रंग से नारंगी-आयोडोफार्म, नाइट्रो यौगिक जैसे-डाइ नाइट्रोबेंजीन, नाइट्रोफिनॉल आदि । (ii) रंगहीन परन्तु रखने पर गुलाबी रंग के हो जाते हैं, जैसे-फीनॉल, ऐमीन आदि । (iii) रंगहीन लेकिन रखने पर भूरे रंग हो जाते है । जैसे-तृतीयक नेफ्थाइल ऐमीन आदि । (iv) भूरा-ऐरोमैटिक ऐमीन आदि ।
4.	रंगीन द्रव (Coloured Liquids)	(i) हल्के पीले रंग से नारंगी-नाइट्रो यौगिक जैसे-नाइट्रोबेन्जीन आदि । (ii) लगभग रंगहीन से लाल या भूरा-ऐमीन

		जैसे-ऐनिलीन आदि ।

3. **गन्ध (Odour) -** कार्बनिक यौगिकों में उपस्थित गन्ध पहचान में बहुत सहायक होती है साधारणत: समान गन्ध वाले कार्बनिक पदार्थ में क्रियात्मक समूह भी समान होता है । अधिकांश कार्बनिक यौगिकों की एक विशेष गंध होती है जिसके द्वारा उनकी पहचान आसानी से की जा सकती है ।

सारिणी-2 कार्बनिक यौगिकों की विशिष्ट गन्ध

	गन्ध (Odour)	**अनुमान (Inference)**
1.	रोचक (Pleasant)	कीटोन, एथिल ब्रोमाइड, डाइफेनिल
2.	फलवत् (Fruity)	ऐमीन एस्टर
3.	मदिरा के समान (Wine like)	ऐल्कोहॉल
4.	विन्टर ग्रीन (Wine like)	मेथिल सैलिसिलेट
5.	कार्बोलिक (Carbolic)	फीनॉल, क्रीसॉल, नैफ्थॉल
6.	कड़वे बादाम (Bitter Almonds)	बेन्जेल्डिहाइड, नाइट्रोबेन्जीन, नाइट्रोटॉलूईन
7.	सड़े हुए चूहे जैसी (Mouse like)	ऐसीटैमाइट
8.	मछली जैसी (Fishy)	ऐरोमैटिक ऐमीन
9.	अंतर्वेधी या तीक्ष्ण (Penetrating)	फार्मिक, ऐसीटिक अम्ल
10.	तीखी (Pungent)	ऐल्डिहाइड जैसे, HCHO, CH_3CHO
11.	कपूर जैसी (Camphor like)	ऐरोमैटिक हैलोजन यौगिक
12.	अरोचक (Unpleasant)	ऐलिफैटिक हैलोजन यौगिक, α-नैफ़्थाइल ऐमीन
13.	ककड़ी जैसी (Cucumber like)	क्लोरल एवं क्लोरल हाइड्रेट
14.	सिरके जैसी (Vinegar like)	ऐसीटिक अम्ल
15.	ऐरोमैटिक (Aromatic)	बेन्जीन, टॉलूईन
16.	गन्धहीन (Odourless)	ठोस अम्ल जैसे कार्बोक्सेलिक अम्ल, कार्बोहाइड्रेट
	ग्लिसरॉल, यूरिया, थायोयूरिया	

4. **विलेयता** (Solubility) - कार्बनिक पदार्थ की विलेयता उसकी पहचान सहायता करता है । अधिकांश यौगिकों की विलेयता जल में अथवा कार्बनिक विलायकों जैसे-ऐल्कोहॉल, ईथर, बेन्जीन आदि में देखी जाती है । विलेयता निर्धारण की विधि निम्नानुसार है -

मूल पदार्थ की अल्प मात्रा (0.2 ग्राम यदि ठोस है अथवा चार या पाँच बूँदें यदि द्रव है) में 2 अथवा 3 मिली आसुत जल या शुद्ध कार्बनिक विलायक (Pure organic solvent) मिलाकर हिलाते हैं । यदि अविलेय (soluble) रहता है तो हल्का सा गर्म करके भी देखते हैं । इससे विलेयता का ज्ञान हो जाता है । सारणी-3 में कार्बनिक पदार्थो की पानी में विलेयता दी गई है ।

सारिणी-3 : कार्बनिक यौगिक की विलेयता

	विलायक (Solvent)	**कार्बनिक यौगिक (Organic Compound)**

1.	ठण्डे जल में विलेय ठोस / द्रव (Soluble in cold water-solid/liquid)	ऐलिफैटिक अम्ल (फार्मिक, ऐसीटिक, ऑक्सेलिक सिट्रिक, टार्टरिक), पॉलीहाइड्रिक फीनॉल (रिसॉर्सिनॉल, क्विनॉल, कैटेकॉल पायरोगैलोल), यूरिया, ऐसीटैमाइड, कीटोन, कार्बोहाइड्रेट, ग्लिसरॉल, फीनॉल, ऐसीटेनिलाइड तथा क्लोरल हाइड्रेट ।
2.	गर्म पानी में विलेय (Soluble in hot water)	सक्सिनिक अम्ल, ऐरोमैटिक अम्ल, बेन्जऐमाइड
3.	पानी में अविलेय (Insoluble in water) ऐरोमैटिक ऐमीन	ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जैसे- नैफ़्थलीन, ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक जैसे-डाइनाइट्रो बेन्जीन,
4.	अविलेय तथा पानी से हल्के कार्बनिक द्रव (पानी पर तैरते है) (Organic Liquids insoluble and lighter than water-floats in water)	बेन्जीन, टॉलूईन तथा एस्टर आदि
5.	अविलेय तथा पाना से भारी कार्बोनिक द्रव (पानी की तह से नीचे रहते हैं) (Organic liquids insoluble but heavier than water-sinks in water)	क्लोरोफॉर्म, कार्बन टेट्राक्लोराइड, ब्यूटेनॉल बेन्जिल ऐल्कोहॉल, बेंजएल्डिहाइड, क्लोरो, ब्रोमो एवं नाइट्रोबेन्जीन

5.4 तत्वों का परीक्षण (Detection of Elements) :

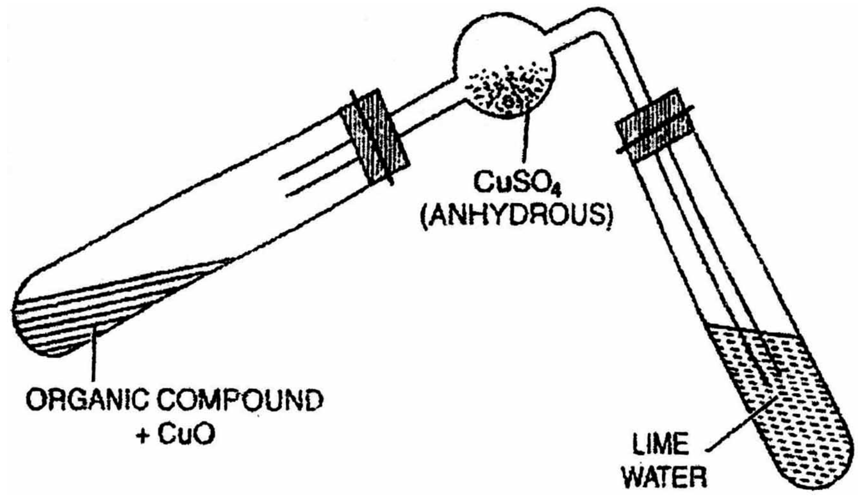
कार्बनिक यौगिकों में तत्वों की पहचान करना अत्यन्त आवश्यक है । इसके ज्ञान से यह ज्ञात होता है कि दिया हुआ पदार्थ किस वर्ग का है । उदाहरणार्थ - यदि दिये हुए यौगिक में नाइट्रोजन है तब यौगिक उस वर्ग का होगा जिसमें कार्बन, हाइड्रोजन, नाइट्रोजन के साथ ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति हो सकती है । अतः दिये हुए यौगिकों में केवल उपर्युक्त वर्ग के ही यौगिकों के लिए परीक्षण करना चाहिए । इस परीक्षण को अत्यन्त सावधानी से करना चाहिए । त्रुटि से ठीक परिणाम प्राप्त नहीं होंगे ।

प्रत्येक कार्बनिक यौगिक में कार्बन और हाइड्रोजन की उपस्थिति मान ली जाती है ।

कार्बन तथा हाइड्रोजन का परीक्षण -

कार्बन तथा हाइड्रोजन का परीक्षण निम्न विधि द्वारा किया जाता है ।

सिद्धान्त - जब किसी कार्बनिक यौगिक को किसी ऑक्सीकारक पदार्थ, जैसे - कीपर ऑक्साइड (CuO) चूर्ण के साथ गरम किया जाता है तब यौगिक में उपस्थित समस्त कार्बन तथा हाइड्रोजन ऑक्सीकृत होकर क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल बनाते हैं । कार्बन डाइऑक्साइड की पहचान चूने के पानी द्वारा तथा जल की पहचान निर्जल $CuSO_4$ के द्वारा कर ली जाती है ।



चित्र : कार्बन और हाइड्रोजन की पहचान

विधि - एक कड़े काँच की परखनली में कार्बनिक पदार्थ तथा CuO का चूर्ण लेकर चित्र 4 के अनुसार उपकरण तैयार करो। परखनली को खूब गरम करो। यदि यौगिक में कार्बन है तो चूने का पानी दूधिया हो जायेगा और हाइड्रोजन होने पर निर्जल (anhydrous) $CuSO_4$ नीला हो जायेगा।

यौगिक में उपस्थित अन्य तत्व सोडियम धातु से निम्न रासायनिक अभिक्रियाएँ करते हैं।

(i) नाइट्रोजन की उपस्थिति में सोडियम सायनाइड बनता है।

$$Na + C + N \longrightarrow NaCN$$

(कार्बनिक पदार्थ) सोडियम सायनाइड

(ii) सल्फर की उपस्थिति में सोडियम सल्फाइड बनता है।

$$2Na + S \longrightarrow Na_2S$$

(iii) नाइट्रोजन तथा सल्फर दोनों उपस्थित होने पर सोडियम सल्फोसायनाइड बनता है।

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

सोडियम सल्कोसायनाइड

(iv) हैलोजेन के साथ सोडियम हैलाइड बनते हैं।

$$Na + Cl \longrightarrow NaCl$$

$$Na + Br \longrightarrow NaBr$$

$$Na + I \longrightarrow NaI$$

1. **नाइट्रोजन का परीक्षण** - एक परखनली से 2 मिली सोडियम निष्कर्ष या लैसे विलयन लो आर इसमें 2 मिली ताजा फेरस सल्फेट का संतृप्त विलयन मिलाओ। यदि कोई हरे रंग का अवक्षेप नहीं आता है तब 1-2 बूँदें की NaOH डालो, अन्यथा मत डालो। यदि काला अवक्षेप आता है तब सल्फर उपस्थित है। विलयन को हल्का गरम करके ठण्डा करो और तनु H_2SO_4 की कुछ बूँदें डालो। यदि विलयन में नीला रंग उत्पन्न होता है तब नाइट्रोजन निश्चित रूप से उपस्थित है।

अभिक्रिया - सोडियम निष्कर्ष में उपस्थित सोडियम सायनाइड NaOH (अभिक्रिया में बना हुआ अथवा बाहर से डाला गया) व $FeSO_4$ से क्रिया करके सोडियम फेरोसायनाइड बनाता है।

$$FeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

फेरस हाइड्रॉक्साइड

(गंदला हरा)

$$Fe(OH)_2 + 6NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6] + 2NaOH$$

सोडियम फेरोसायनाइड

सोडियम फेरोसायनाइड फेरिक सल्फेट (जो फेरस सल्फेट में अशुद्धि के रूप में विद्यमान रहता है अथवा फेरस सल्फेट के H_2SO_4 द्वारा ऑक्सीकरण से बनता है) से क्रिया करके नीले रंग का फेरिक फेरोसायनाइड बनाता है ।

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6Na_2SO_4$$

फेरिक फेरोसायनाइड (नीला रंग)

2. **सल्फर का परीक्षण** - (i) एक परखनली में 2 मिली सोडियम निष्कर्ष लेकर बूँदें सोडियम नाइट्रोपुसाइड की डालो। यदि बैंगनी रंग आता है तो यौगिक में सल्फर उपस्थित है ।

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

बैंगनी रंग

(ii) एक परखनली में 2 मिली सोडियम निष्कर्ष लेकर इसे ऐसीटिक अम्ल से अम्लीय बनाओ । अब इसमें लेड ऐसीटेट विलयन की कुछ बूँदें डालो । लैड सल्फाइड का काला अवक्षेप सल्फर की उपस्थिति बताता है ।

$$Na_2S + (CH_3COO)_2\ Pb \longrightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

काला अवक्षेप

3. **नाइट्रोजन व सल्फर का परीक्षण (जब दोनों साथ हो)** - सोडियम निष्कर्षण (2 मिली) को तनु HCl से अम्लीकृत करके $FeCl_3$ की कुछ बूंदे (0.5 मिली) मिलाते हैं । रक्त के समान लाल रंग दोनों की उपस्थिति दिखाता है ।

$$3NaCNS + FeCl_3 \longrightarrow Fe(CNS)_3 + 3NaCl$$

फेरिकथायोसाइनेट या फेरिकसल्फोसायनाइड

(रक्त जैसा लाल रंग)

4. **हैलोजेन का परीक्षण**-(i) बेलस्टाइन परीक्षण (Beilstein Test)-हैलोजेन के लिए यह सामान्य परीक्षण है । इसके द्वारा हैलोजेन की उपस्थिति का केवल संकेत ही मिलता है ।

परीक्षण के लिए साफ ताँबे का तार लो । इसे ज्वाला में तब तक गरम करो जब तक कि यह ज्वाला को हरा रंग प्रदान करना बन्द न कर दे। तार पर अब थोड़ा-सा कार्बनिक यौगिक लगाकर गरम करो। यदि ज्वाला का रंग हरा हो जाय तब हैलोजेन उपस्थित हो सकते है। यह हरा रंग कीपर के वाष्पशील हैलाइड के बनने के कारण उत्पन्न होता है । यह परीक्षण पूर्ण प्रमाणिक (reliable) नहीं है, क्योंकि कुछ यौगिक जैसे - यूरिया, पिरीडीन आदि में हैलोजन नहीं होते हुए भी ज्वाला को हरा रंग प्रदान कर देते है ।

(ii) लैंसे परीक्षण - यह परीक्षण इस बात पर निर्भर करता है कि यौगिक में नाइट्रोजन अथवा सल्फर उपस्थित हैं अथवा नहीं।

(अ) जब नाइट्रोजन और सल्फर अनुपस्थित हों - सोडियम निष्कर्ष (2 मिली) में कुछ बूँदें तनु HNO_3 की डालकर हल्का गरम करो और सिल्वर नाइट्रेट विलयन डालो । यदि कोई अवक्षेप आता है तो हैलोजन उपस्थित है ।

प्राप्त हुए अवक्षेप के गुणों का अध्ययन निम्न प्रकार से करो -

(a) **क्लोरीन -** श्वेत अवक्षेप, NH_4OH में विलेय तथा तनु HNO_3 मिलाने पर पुन: अवक्षेप प्राप्त होता है ।

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow \underset{\text{श्वेत अवक्षेप}}{AgCl} + NaNO_3$$

$$AgCl + 3NH_4OH \rightarrow \underset{\text{घुलनशील}}{Ag(NH_3)2Cl} + 2H_2O$$

$$Ag(NH_3)_2 + 2HNO_3 \rightarrow AgCl + 2NH_4NO_3$$

(b) ब्रोमीन-हल्के पीले रंग का अवक्षेप:अवक्षेप NH_4OH में कठिनता से विलेय होता है और HNO_3 मिलाने पर अवक्षेपित होता है ।

$$NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr + NaNO_3$$

$$AgBr + 2NH_4OH \rightarrow Ag(NH_3)_2 Br + 2H_2O$$

(c) आयोडीन-पीला अवक्षेप, जो NH_4OH में अविलेय रहता है ।

$$NaI + AgNO_3 \rightarrow AgI + NaNO_3$$

5.5 वर्ग अथवा क्रियात्मक समूह का परीक्षण (Class Determination or Tests for Functional Group) :

तत्वों के परीक्षण की सहायता से यह ज्ञात हो जाता है कि यौगिक किस वर्ग का है ।

वर्ग I - ऑक्सीजन की उपस्थिति अथवा अनुपस्थिति में कार्बन व हाइड्रोजन युक्त यौगिक।

वर्ग II - ऑक्सीजन की उपस्थिति अथवा अनुपस्थिति में कार्बन, हाइड्रोजन व नाइट्रोजन युक्त यौगिक।

वर्ग III - ऑक्सीजन की उपस्थिति अथवा अनुपस्थिति में कार्बन, हाइड्रोजन व हैलोजेन (Cl, Br, I) युक्त यौगिक।

वर्ग IV - नाइट्रोजन औरा/या ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति में कार्बन, हाइड्रोजन व सल्फर युक्त यौगिक ।

5.6 वर्ग I - ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति में कार्बन व हाइड्रोजन युक्त यौगिक :

इस वर्ग के अन्तर्गत निम्न श्रेणियों के यौगिक आते है । इनका परीक्षण इसी क्रम में करना चाहिए ।

1. कार्बोक्सिलिक अम्ल
2. फिनॉल
3. 3 ऐल्कोहॉल
4. ऐल्डिहाइड
5. कीटोन
6. कार्बोहाइड्रेट
7. एस्टर
8. हाइड्रोकार्बन

1. **कार्बोक्सिलिक अम्ल** (Carboxylic Acids) - इनमें कार्बोक्सिलिक समूह (-COOH) होता है, जिसकी पहचान निम्न परीक्षण द्वारा की जाती है ।

(i) पदार्थ की थोड़ी सी मात्रा को गीले नीले लिटमस पर रखो । लिटमस पत्र का रंग लाल हो जाता है । (फिनॉल भी यह परीक्षण देते हैं ।)

(ii) 2mlसोडियम बाईकार्बोनेट के संतृप्त विलयन में कार्बनिक यौगिक की सूक्ष्म मात्रा (0.1-0.2 ग्राम) डालो । तीव्रता से बुदबुदाहट के साथ CO_2 गैस उत्पन्न होती है और झाग बनता हैं ।

(iii) यौगिक के ऐल्कोहॉली या जलीय विलयन में उदासीन $FeCl_3$ की दो बूँदें डालो । कभी-कभी बैंगनी, लाल या नीला रंग उत्पन्न होता है ।

2. **फिनॉल** (Phenols) - ये ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिक हैं जिनमें -OH मूलक नाभिक से जुड़ा रहता है । ।

(i) ये गीले नीले लिटमस को लाल कर देते हैं ।

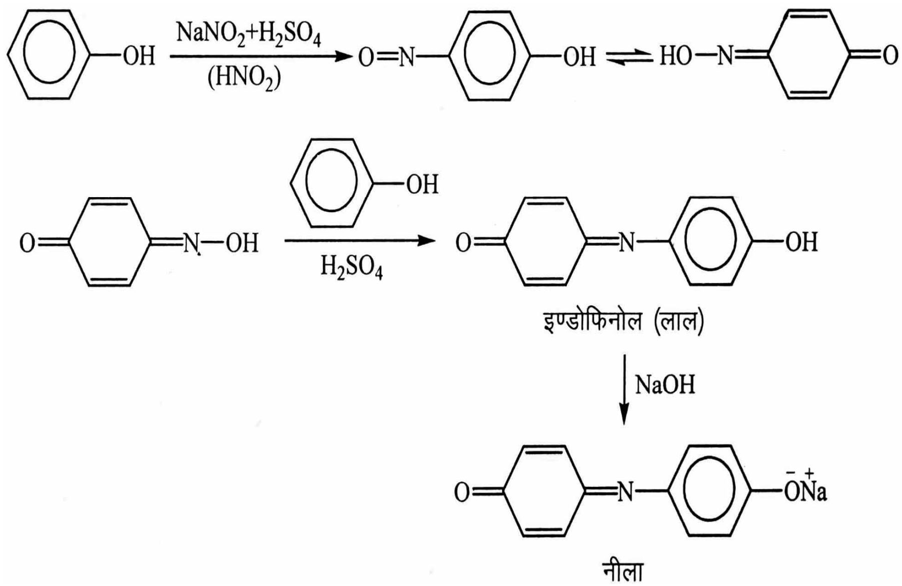
(ii) **फेरिक क्लोराइड परीक्षण**-पदार्थ के जल अथवा ऐल्कोहॉल में बने हुए विलयन के 2 मिली में 2-3 बूँद $FeCl_3$ विलयन की डालो । बैंगनी, नीला या हरा रंग उत्पन्न होता है ।

$$C_6H_5OH + FeCl_3 \rightarrow \underset{\text{हरा रंग}}{(C_6H_5O)_3Fe} + 3HCl$$

[**नोट** - α -नैफ़्थॉल की उपस्थिति में एक श्वेत अवक्षेप आता है जो बैंगनी हो जाता है । β -नैफ़्थॉल के साथ एक हरा अवक्षेप आता है जो श्वेत में बदल जाता है । हाइड्रोक्विनोन के साथ एक हरा-काला अवक्षेप आता है ।]

पदार्थ (50 मि.ग्रा.) को क्लोरोफॉर्म में विलेय करके उसमें 2-3 बूंद फेरिक क्लोराइड डालकर एक बून्द पिरीडीन मिलाने पर हरा, बैंगनी आदि रंग प्राप्त होते हैं । इस परीक्षण में $FeCl_3$ से ज्यादा अच्छे परिणाम प्राप्त होते हैं ।

(iii) **लीबरमैन परीक्षण** - फिनॉल की सूक्ष्म मात्रा, $NaNO_2$ के 1-2 क्रिस्टल, 2 ml सान्द्र H_2SO_4 को एक शुष्क परखनली में लेकर गरम करो । एक गहरा हरा या नीला रंग उत्पन्न होता है । जल से तनु करो, लाल रंग आता है अब NaOH विलयन को अधिकता में डालो । नीला या नीला-हरा रंग उत्पन्न होता है ।



3. **ऐल्कोहॉल** (Alcohols) - इन यौगिकों में हाइड्रॉक्सिल समूह होता है और ये उदासीन होते हैं ।

(i) **सेरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण -** दिये गए पदार्थ के 2 मिली में सेरिक अमोनियम नाइट्रेट की कुछ बूँदें डालो। लाल रंग उत्पन्न होता है

$$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6] + 2OH \rightarrow [(NH_4)_2Ce(NO_2)_5OR)_2] + HNO_3$$

सेरिक अमोनियम नाइट्रेट (पीला) — सेरिक अमोनियम ऐल्कॉक्सी नाइट्रेट (लाल)

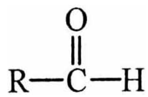
[**नोट**- फिनॉल इन्हीं अवस्थाओं में हरा अवक्षेप देते हैं ।]

(ii) दिये हुए द्रव का 1 ml एक शुष्क परखनली में लो और उसमें सोडियम का एक छोटा टुकड़ा डालो । H_2 गैस उत्पन्न होने के कारण बुदबुदाहट होती है ।

(iii) दिये हुए द्रव (1 ml) को एक शुष्क परखनली मे लो । इसमें 1-2 बूँदे ऐसीटिल क्लोराइड की डालो और गीले नीले लिटमस-पत्र को परखनली के मुँह के समीप लाओ । HCl गैस उत्पन्न होने के कारण लिटमस-पत्र लाल हो जाता है ।

$$CH_3COCl + HOR \rightarrow CH_3COOR + HCl$$

4. **ऐल्डिहाइड -** इसमें एक कार्बोनिल समूह होता है जो एक हाइड्रोजन परमाणु व एक ऐल्किल या ऐरिल मूलक (R) से जुड़ा रहता है ।



(i) 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन विलयन 2 मिली लेकर उसमें दिये हुए पदार्थ के ऐल्कोहॉली विलयन की कुछ बूँदें डालो और हिलाओ । पीला अवक्षेप आता है । यह परीक्षण कार्बोनिल समूह का परीक्षण है, कीटोन भी यह परीक्षण देते हैं ।

(ii) **शिफ अभिकर्मक परीक्षण -** 2 मिली शिफ अभिकर्मक में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा डालकर हिलाओ । यदि गुलाबी रंग आता है तो ऐल्डिहाइड निश्चित है ।

[नोट-विलयन को गरम नहीं करना चाहिए अन्यथा ऐल्डिहाइड की अनुपस्थिति में भी रंग आ जायेगा ।]

(iii) **टॉलैन अभिकर्मक* (Tollen's reagent) परीक्षण -** 2 मिली टॉलैन अभिकर्मक में पदार्थ की 2-3 बूंदें या पदार्थ का ऐल्कोहॉल में बना विलयन डालो और परखनली को 5 मिनट तक जल उष्मक में गरम करो । धूसर काला (greyish black) अवक्षेप या रजत दर्पण बनता है ।

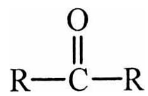
$$R\text{-}CHO + Ag_2O \rightarrow RCOOH + 2Ag$$

टॉलैन अभिकर्मक

(iv) **फेहलिग विलयन परीक्षण -** एक परखनली में फेहलिग विलयन ' अ ' और 'ब' को एक-एक मिली मात्रा में मिलाओ। इसमें दिये हुए पदार्थ की कुछ बूँदें डालो और गरम करो । लाल-भूरा अवक्षेप ऐल्डिहाइड समूह की उपस्थिति दिखाता है।

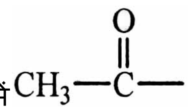
[नोट-ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड यह परीक्षण नहीं देते हैं ।]

5. **कीटोन** (Ketone) - इनमें एक कार्बोनिल समूह होता है जो दो ऐल्किल मूलक या ऐरिल मूलकों से जुडा रहता है ।



(i) कीटोन भी 2,4-डाइनाइट्रो फेनिल हाइड्रेजीन के साथ पीला अवक्षेप देते है (ऐल्डिहाइड से समानता) ।

(ii) **सोडियम नाइट्रोप्रुस्साइड परीक्षण -** 2 मिली सोडियम नाइट्रोप्रुस्साइड में पदार्थ की कुछ बूँदें डालकर, NaOH विलयन आधिक्य में मिलाओ । लाल रंग आता है जो कि ऐसीटिक अम्ल से अम्लीकृत करने पर नीला हो जाता है ।

[नोट - ये परीक्षण वे सभी कार्बोनिल यौगिक देते है जिनमें  भाग होता है । ऐसीटैल्डिहाइड भी यह परीक्षण देता है।]

(iii) **मैटा-डाइनाइट्रोबेंजीन परीक्षण -** एक परखनली में सूक्ष्म मात्रा में पदार्थ व मैटा-डाइनाइट्रोबेंजीन चूर्ण लो और इसमें NaOH विलयन आधिक्य में डालो । बैंगनी रंग आता है जो रखने पर धीरे-धीरे लुप्त हो जाता है।

[नोट - बेंजोफिनोन यह परीक्षण नहीं देता है ।]

6. **कार्बोहाइड्रेटस (Carbohydrates) - मोलिश (Molish) परीक्षण** - दिये हुए पदार्थ के 1 मिली जलीय विलयन में 10% ऐल्कोहॉली α-नैफ़्थॉल विलयन की कुछ बूँदें डालो और हिलाओ । अब इसमें धीरे-धीरे परखनली की दीवार के सहारे 1 ml सान्द्र H_2SO_4 डालो । जिस स्थान पर दोनों द्रव आपस में मिलते हैं वहाँ पर लाल-भूरे रंग की वलय (रिंग) बन जाती है । हिलाने पर सम्पूर्ण मिश्रण नीला-बैंगनी हो जाता है ।

7. **एस्टर (Esters)** - इनमें RCOOR समूह होता है, जहाँ R और R ऐल्किल या ऐरिल मूलक हो सकते हैं ।

(i) **जल-अपघटन** (Hydrolysis) परीक्षण - 0.5 ग्राम पदार्थ को 2 मिली जल अथवा ऐल्कोहॉल में विलेय करो और 1 बूँद NaOH व 1 बूँद फिनोल्फ़्थेलिन की डालो । गुलाबी रंग आता है । अब परखनली को उबलते हुए जल में 5 मिनट तक गरम करो । यदि गुलाबी रंग लुप्त हो जाता है तो एस्टर समूह उपस्थित है ।

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{NaOH} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

इस परीक्षण के प्रारम्भ में गुलाबी रंग NaOH के कारण आता है । एस्टर के जल अपघटन से उत्पन्न हुए अम्ल से NaOH उदासीन होता है और गुलाबी रंग लुप्त हो जाता है ।

8. **हाइड्रोकार्बन (Hydrocarbon) -** यदि दिया हुआ यौगिक उपर्युक्त किसी भी क्रियात्मक मूलक का परीक्षण नहीं देता है तब दिया हुआ पदार्थ हाइड्रोकार्बन है । इनमें कोई क्रियात्मक मूलक नहीं होता है और इनकी पहचान गलनांक या क्वथनांक व व्युत्पन्न बनाकर की जाती है । प्राय: हाइड्रोकार्बन सधूम H_2SO_4 में विलेय होते हैं ।

5.7 वर्ग II - ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति में कार्बन, हाइड्रोजन व नाइट्रोजन युक्त यौगिक:

इस वर्ग के अन्तर्गत निम्न श्रेणियों के यौगिक आते है :-

1. ऐमाइड (Amides)
2. ऐमीन और ऐनिलाइड
3. नाइट्रो यौगिक

1. **ऐमाइड** (Amides) - इनमें ऐमीडो $\left(-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2\right)$ समूह पाया जाता है । एक परखनली में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH के साथ गरम करो । अमोनिया गैस उत्पन्न होती है । परखनली के मुँह के पास गीला नीला लिटमस-पत्र लाओ, यह लाल हो जाता है । यदि परखनली के मुंह पर HCl से भीगी काँच की छड़ ले जाएं तो सफेद धूम बनते हैं ।

$$R\text{-}CONH_2 + NaOH \rightarrow RCOONa + NH_3$$

2. **ऐमीन एवं ऐनिलाइड** (Amines and Anilides) - इसके अन्तर्गत निम्न यौगिक आते है :-

(अ) प्राथमिक ऐमीन जिसमें NH समूह होता है ।

(ब) द्वितीयक ऐमीन जिनमें $(>NH)$ समूह होता है ।

(स) तृतीयक ऐमीन जिनमें $(\equiv N)$ समूह आता है ।

(द) ऐनिलाइड प्राथमिक ऐमीन का ऐसिल ($ArNHCOCO_3$) व्युत्पन्न होता है ($ArNHCOCH_3$)

(अ) प्राथमिक ऐमीन और ऐसीटैनिलाइड का परीक्षण -

(i) **कार्बिल ऐमीन परीक्षण -** पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2-3 बूँदें ऐल्कोहॉल व क्लोरोफॉर्म और 2 ml KOH के साथ गरम करो । कार्बिल ऐमीन फेनिल आइसोसायनाइड के बनने के कारण अत्यन्त दुर्गन्ध उत्पन्न होती है ।

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \rightarrow C_6H_5NC + 3KCl + 3H_2O$$

फेनिल आइसोसायनाइड

(ii) **ऐनिलाइड के लिए डाइक्रोमेट परीक्षण -** कार्बनिक यौगिक की सूक्ष्म मात्रा लेकर उसमें $K_2Cr_2O_7$ चूर्ण की सूक्ष्म मात्रा और 2 ml सान्द्र H_2SO_4 मिलाओ । लाल रंग उत्पन्न होता है जो तुरन्त ही लुप्त हो जाता है ।

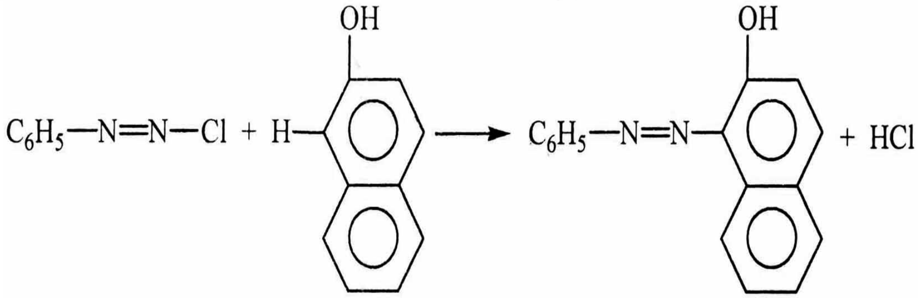
(iii) **रंजक परीक्षण (Dye Test) -** यह परीक्षण केवल ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन देते है । 0.2 ग्राम (या 3-4 बूँदें) पदार्थ को 1 ml सान्द्र HCl में विलेय करो और बर्फ या ठण्डे जल में रखकर ठण्डा करो । इसमें 2 मिली $NaNO_2$ विलयन डालो और हिलाओ (यदि पीले रंग की तेलीय बूँदें बनती है तब द्वितीयक ऐमीन है, यदि हरे-भूरे रंग का अवक्षेप बनता है तब तृतीयक ऐमीन है) । यदि कोई अवक्षेप नहीं आता है तब 2 मिली क्षारीय β-नैफ़्थॉल विलयन डालो । नारंगी या लाल रंग का रजक उत्पन्न होता है । यह अभिक्रिया 0-5^{0}C पर सम्पन्न करानी चाहिए ।

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_2HCl$$

प्राथमिक ऐमीन

$$C_6H_5NH_2.HCl + HNO_2 \xrightarrow[\text{(हिमकुण्ड)}]{0\text{-}5^\circ C} C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$$

डाइऐजोबेंन्जीन क्लोराइड

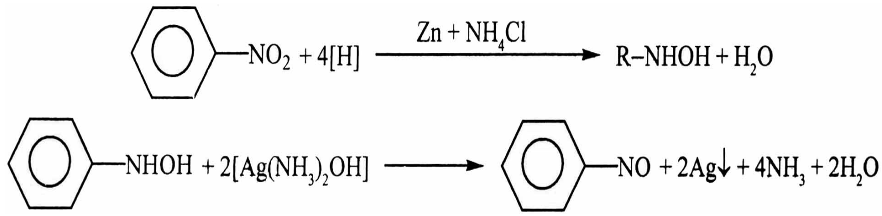


फेनिल ऐजो β–नैफ्थॉल
(लाल रंजक)

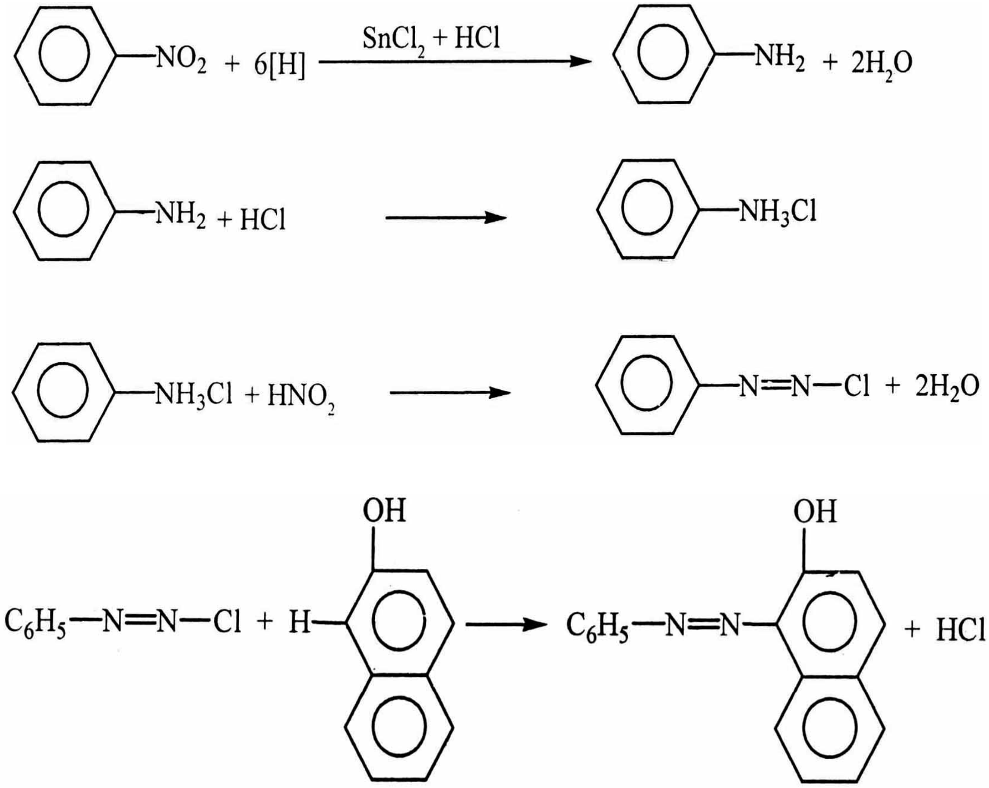
3. **नाइट्रो यौगिक -** ये प्राय: हल्के पीले या नारंगी होते है । इनमे नाइट्रो समूह होता है ।

(i) 2 ml 1 NaOH में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा डालो और थोड़ा गरम करो । पीला रंग उत्पन्न होता है ।

(ii) **नाइट्रो समूह का हाइड्रॉक्सिल ऐमीन व्युत्पन्न में अपचयन (Mulliken and Barker Test) -** एक परखनली मे 0.2 ग्राम (या 2-3 बूँदें) पदार्थ लो । इसमें 2 मिली ऐल्कोहॉल, 0.5 ग्राम $CaCl_2$ या NH_4Cl और सूक्ष्म मात्रा में 20 चूर्ण डालो। मिश्रण को 5 मिनट तक उबालो और ठण्डा करो । अब मिश्रण को एक परखनली में छानो जिसमें कि 2 मिली टॉलैन अभिकर्मक रखा हो । धूसर या काला अवक्षेप प्राप्त होगा जो कि नाइट्रो समूह की उपस्थिति दिखाता है । यह मुलिकन एवं बार्कर परीक्षण है ।



(iii) **नाइट्रो समूह का ऐमीनो व्युत्पन्न में अपचयन (Dye Test) -** 0.2 ग्राम (या 3-4 बूँदे) पदार्थ को 2 मिली सान्द्र HCl में विलेय करो, 2 मिली जल और 1 ग्राम $SnCl_2$ (या दानेदार जस्ते के 2-3 छोटे टुकडे) डालो । अब परखनली को उबलते हुए जल में 10 मिनट तक गरम करो । छानो और छनित को बर्फ के जल में रखकर ठण्डा करो । इसमें 2 मिली $NaNO_2$ विलयन और कुछ बूँदें क्षारीय β -नैफ़्थॉल की डालो । लाल, नारंगी अथवा लाल-भूरा अवक्षेप या विलयन बनता है जो कि यौगिक में नाइट्रो समूह की उपस्थित सुनिश्चित करता है ।



फेनिल ऐजो β–नैफ्थॉल
(लाल रंजक)

5.8 वर्ग III -ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति में कार्बन, हाइड्रोजन और हैलोजेन युक्त यौगिक:

ऐलिफैटिक कार्बनिक यौगिकों में गतिशील (mobile) हैलोजेन परमाणु पाया जाता है, जबकि ऐरोमैटिक यौगिकों में पाये जाने वाला हैलोजेन परमाणु गतिशील या अगतिशील दोनों ही प्रकार का हो सकता है । गतिशील हैलोजेन वह होता है जो पार्श्व श्रृंखला (side chain) में पाया जाता है जब

हैलोजेन परमाणु नाभिक (nucleus) से जुड़ा रहता है तब यह गतिशील नहीं होता है। गतिशील-हैलोजेन सक्रिय होता है ।

गतिशील हैलोजेन का परीक्षण (Test for Mobile Halogen) - 0.5 ग्राम पदार्थ को 5 मिली ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ 5 मिनट तक गरम करो । ठण्डा करके तनु HNO_3 से अम्लीय बनाओ और 1 मिली $AgNO_3$ विलयन डालो । श्वेत या पीला अवक्षेप हैलोजन की उपस्थिति में प्राप्त होता है ।

5.9 वर्ग IV - नाइट्रोजन या ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति में कार्बन, हाइड्रोजन और सल्फर युक्त यौगिक:

(ब) ऑक्सीजन की उपस्थिति या अनुपस्थिति में C, H, S और N युक्त यौगिक

1. **थायोयूरिया (Thiourea)** - 2 मिली NaOH में यौगिक की सूक्ष्म मात्रा डालकर गरम करो और ठण्डा करके 2 बूँदें लैड ऐसीटेट विलयन की डालो । भूरा या काला अवक्षेप आता है ।

90	α-नैफ़्थॉल
118	रिसार्सिनॉल
123	β-नैफ़्थॉल
133	पाइरोगैलॉल
170	हाइड्रोक्विनोन
	ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक
54	o-नाइट्रोफिनॉल
54	p-नाइट्रोटॉल्यूइन
60	a-नाइट्रोनैफ़्थलीन
90	m-डाइनाइट्रो बैंजीन
114	p-नाइट्रो फिनॉल
	ऐरोमैटिक एमीन
45	p-टॉल्यूडीन
	ऐनिलाइड
114	ऐसीटैनिलाइड
	कार्बोहाइड्रेट
146	ग्लूकोस
186	सुक्रोस
203	लेक्टोस
Decomp.	स्टार्च

कार्बन व हाइड्रोजन युक्त यौगिक [Compound Containing Carbon and Hydrogen]

1. कार्बोक्सिलिक अम्ल [Carboxylic Acids]

सामान्य परीक्षण (General Tests) - (i) पदार्थ गीले नीले लिटमस को लाल कर देता है ।

(ii) 2 ml $NaHCO_3$ विलयन में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा डालो। CO_2 उत्पन्न होने के कारण बुलबुले उत्पन्न होते हैं।

यदि दिया हुआ पदार्थ उपर्युक्त परीक्षण देता है तब यह निम्न ठोस अम्लों में से कोई एक हो सकता है ।

ऑक्सेलिक, सक्सिनिक, ऐडिपिक, बेन्जोइक और थैलिक अम्ल ।

ठोस (Solids)

ऑक्सेलिक, सक्सिनिक, ऐडिपिक, बेन्जोइक, थैलिक और सिनेमिक अम्ल ।

I. ऐलिफैटिक	**II. ऐरोमैटिक अम्ल, M.P.**
ऑक्सेलिक अम्ल M.P. 101^0C	बेन्जोइक अम्ल 121^0C
सक्सिनिक अम्ल M.P. 184^0C	थैलिक अम्ल $195\text{-}213^0C$
	सैलिसिलिक अम्ल 156^0C

I. सिट्रिक, ऑक्सेलिक, टार्टरिक और सक्सिनिक अम्लों में विभेद

एक परखनली में सूक्ष्म मात्रा में पदार्थ व रेसॉर्सिनोल लो और उसमें 2 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो। गरम करके ठण्डा करो और परखनली के मिश्रण को एक बीकर में रखे 150 ml जल में डालो और NaOH आधिक्य में मिलाओ ।

<table>
<tr><td rowspan="4">नारंगी-हरे रंग की प्रतिदीप्ति (Fluorescence)
सक्सिनिक अम्ल
M.P. 184^0C</td><td colspan="2">कोई प्रतिदीप्ति (Fluorescence) नहीं
सिट्रिक, ऑक्सेलिक एवं टार्टरिक अम्ल</td></tr>
<tr><td colspan="2">अम्ल के उदासीन विलयन में टॉलैन अभिकर्मक डालकर गरम करो।</td></tr>
<tr><td>**रजत दर्पण**</td><td>कोई रजत दर्पण नहीं
ऑक्सेलिक या सिट्रिक अम्ल</td></tr>
<tr><td>टार्टरिक अम्ल
M.P. 169^0C</td><td>अम्ल के उदासीन विलयन में की कुछ बूँदें डालो। ठण्डे में श्वेत अवक्षेप आता हैं जो NaOH में विलेय है। ऑक्सेलिक अम्ल
M.P. 101^0C<hr>ठण्डे में श्वेत अवक्षेप नहीं आता है, गरम करने पर अवक्षेप आता है जो NaOH में अविलेय है ।
सिट्रिक अम्ल
M.P. 1000C</td></tr>
</table>

II. बेन्जोइक, सैलिसिलिक और थैलिक अम्लों में विभेद

पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली जल में विलेय करो और उदासीन $FeCl_3$ की 2-3 बूँदें डालो।

बैंगनी रंग	**कोई बैंगनी रंग नहीं** बेन्जोइक या थैलिक अम्ल हो सकते है ।
सैलिसिलिक अम्ल M.P. 156° C	एक शुष्क परखनली में पदार्थ व रिसॉर्सिनॉल की सूक्ष्म मात्रा लो और कुछ बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की डालकर गरम करो। ठण्डा करके परखनली के पदार्थ

को एक बीकर में रखे 100 ml जल में डालो । अब इसमें NaOH आधिक्य में मिलाओ।	
कोई प्रतिदीप्ति नहीं बेन्जोइक अम्ल M.P. 121°C	**नारंगी-हरी प्रतिदीप्ति थैलिक अम्ल** M.P. 195-213°C

अम्ल का उदासीन विलयन बनाना (Preparation of Neutral Solution of Acid) - 0.1 ग्राम (या 1 ml) पदार्थ लो और इसमें NH_4OH धीरे-धीरे इतना मिलाओ कि हिलाने के बाद अमोनिया की गन्ध आये । इसमें कुछ जल डालो और उबालकर अमोनिया की अधिकता को दूर करो । इस प्रकार प्राप्त होने वाला विलयन अन्त का अमोनियम लवण है जो उदासीन विलयन के रूप में प्रयुक्त होता है ।

उदासीन $FeCl_3$ विलयन बनाना - 1 मिली जलीय $FeCl_3$ विलयन में बूँद-बूँद करके इतना NH_4OH डालो कि भूरे रंग का एक हल्का स्थायी अवक्षेप आ जाये । इसे छानो । निस्यन्द (Filtrate) ही उदासीन FeCl, विलयन है ।

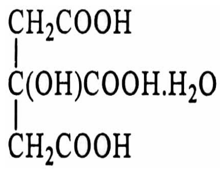
व्यष्टि अम्लों के परीक्षण [TESTS FOR INDIVIDUAL ACIDS]

(अ) ठोस-ऐलिफैटिक

M.P. 100^0c

सिट्रिक अम्ल

(क्रिस्टलीय)



– श्वेत, क्रिस्टलीय, जल और ऐल्कोहॉल में विलेय, ईथर में अल्प विलेय (क्रिस्टलीय)

(i) अम्ल के 1 मिली जलीय विलयन में 1 मिली डेनिंग विलयन (Denige's solution) डालो और उबालो । अब इसमें 5-6 बूँदें तनु $KMnO_4$ विलयन की डालो । बैंगनी रंग लुप्त हो जाता है और श्वेत अवक्षेप आता है
[नोट- डेनिंग विलयन बनाने के लिए 5 ग्राम पीला HgO को 20 मिली सान्द्र H_2SO_4 और 100 मिली जल के गरम मिश्रण में विलेय करो । इस विलयन में जल मिलाकर आयतन एक लीटर करें।]

(ii) अम्ल के 2 मिली उदासीन विलयन में $CaCl_2$ की कुछ बूँदें डालो । ठण्डे में कोई अवक्षेप नहीं आता है । गरम करो और परखनली की दीवारों का रगड़ो । श्वेत अवक्षेप आता है ।

(iii) 0.5 ग्राम पदार्थ को 1 ml सान्द्र H_2SO_4 के साथ गरम करो । मिश्रण पीला हो जाता है । इसमें NaOH डालकर क्षारीय बनाओ और कुछ बूँदें सोडियम नाइट्रोप्रुस्साइड की डालो । लाल रंग आता है जो ऐसीटिक अम्ल के डालने पर बैंगनी हो जाता है ।

(iv) अम्ल के जलीय विलयन में कुछ बूँदें $AgNO_3$ की डालो

। एक श्वेत अवक्षेप आता है जो NH_4OH में विलेय है (रजत दर्पण नहीं बनता है)

(v) यह अम्लीकृत $KMnO_4$ को रंगहीन कर देता है व्युत्पन्न-ऐमाइड M.P. 210^0C

M.P. 101^0C

– श्वेत, क्रिस्टलीय, जल मे विलेय ।

ऑक्सेलिक अम्ल

COOH
|
COOH .$2H_2O$

(i) अम्ल के उदासीन विलयन में कुछ बूँदें $CaCl_2$ की डालो ।ठण्डे में ही श्वेत अवक्षेप आता है । यह अवक्षेप ऐसीटिक अम्ल में अविलेय है ।इस अवक्षेप को तनु H_2SO_4 में विलेय करो और कुछ बूँदें तनु $KMnO_4$ की डालो ।गुलाबी रंग लुप्त हो जाता है ।

(ii) 1ग्राम अम्ल में 2 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो और गरम करो । परखनली के मुँह पर जलता हु आ कागज लाओ । CO गैस के कारण नीली लौ उत्पन्न होती है ।

व्युत्पन्न -

[नोट-यह परीक्षण कठिनता से आता है।]

169°C

– श्वेत, क्रिस्टलीय, जल में विलेय ।

टार्टरिक अम्ल

CHOH.COOH
|
CHOH.COOH

(i) अम्ल के उदासीन विलयन में कुछ बूँदें $CaCl_2$ की डालो, तीव्रता से हिलाओ 5 मिनट तक गरम करो । एक श्वेत अवक्षेप आता है जो ऐसीटिक अम्ल में विलेय है ।

(ii) **फेण्टन परीक्षण** - 0.2 ग्राम अम्ल को 2 मिली जल में विलेय करके इसमें 0.1 ग्राम $FeSO_4$ के क्रिस्टल, 2-3 बूँदें H_2O_2 तथा 2 मिली NaOH मिलाने पर एक गहरा बैंगनी रंग उत्पन्न होता है ।

(iii) अम्ल के उदासीन विलयन में अमोनियामय $AgNO_3$ विलयन की कुछ बूँदें डालो । श्वेत अवक्षेप आता है । परखनली को उबलते हु ए जल में गर्म करने पर 2-3 मिनट में रजत दर्पण बनाता है ।

(iv) एक शुष्क परखनली में पदार्थ एवं β - नैफ़्थॉल की सूक्ष्म मात्राएँ लो और 2-3 बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की डालो और उबलते हु ए जल ऊष्मक में रखकर गरम करो । हरा रंग उत्पन्न होता है जो तनु करने पर पीला हो जाता है ।

(v) अम्ल और रेसॉर्सिनोल की सूक्ष्म मात्राएँ एक परखनली में लो और मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो और गरम करो । बैंगनी रंग उत्पन्न होता है ।

(vi) पदार्थ का 1 मिली जलीय विलयन, 1 मिली कोबाल्ट नाइट्रेट विलयन और 3 मिली NaOH विलयन एक परखनली में लेकर गरम करो । नीला रंग आता है जो ठण्डा करने पर लुप्त हो जाता है ।

184^0C – श्वेत, क्रिस्टलीय ठोस, जल में विलेय ।

सक्सिनिक अम्ल

$CH_2.COOH$
|
$CH_2.COOH$

(i) प्रतिदीप्ति (Fluorescence) परीक्षण-एक शुष्क परखनली में 0.5 ग्राम पदार्थ, ग्राम रेसार्सिनोल और 1 मिली सान्द्र H_2SO_4 लेकर इतना गरम करो कि मिश्रण लाल-भूरा हो जाय । ठण्डा करो और मिश्रण को एक बीकर जिसमें लगभग 100- 150 मिली जल रखा हो, डालो और NaOH आधिक्य में मिलाओ । एक हरे-नारंगी रंग की प्रतिदीप्ति उत्पन्न होती है ।

(ii) 2 मिली अम्ल के उदासीन विलयन में 1 मिली Cal_2 डालो, उबालो और ठण्डा करो । एक श्वेत अवक्षेप आता है जो ऐसीटिक अम्ल में विलेय है।

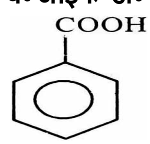
(iii) उदासीन विलयन में कुछ बूँदें $FeCl_3$ की डालो। भूरा अवक्षेप आता है ।

व्युत्पन्न -	
ऐमाइड	M.P. 242^0C
ऐनिलाइड	M.P. 226^0C
ऐनहाइड्राइड	M.P. 119^0C

(ब) ठोस-ऐरोमैटिक – श्वेत, चमकदार क्रिस्टल, गरम जल, ऐल्कोहॉल और बेन्जीन में विलेय ।

M.P. 121^0C

बेंन्जोइक अम्ल



(i) उदासीन विलयन के 1 मिली में 2 बूँदें FeCl, की डालो । हल्के भूरे रंग का फेरिक बेन्जोएट का अवक्षेप प्राप्त होता है जो तनु 1रए। में विलेय है ।

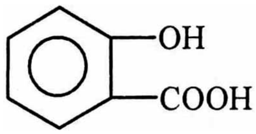
(ii) 0.5 ग्राम अम्ल को 1 ग्राम शुष्क सोडा-लाइम के साथ एक जलन नली में गरम करो और बेन्जीन की वाष्प को जलाओ धूएँदार ज्वाला उत्पन्न होती है (सोडा-लाइम परीक्षण)

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को परिशुद्ध ऐल्कोहॉल व सान्द्र H_2SO_4 के साथ गरम करो । ऐथिल बेन्जोएट की सुगन्ध आती है।

व्युत्पन्न -	
(i) एमाइड	M.P. 128^0C
(ii)ऐनिलाइड	M.P. 160^0C

M.P. 156^0C

सैलिसिलिक अस्त



– रंगहीन, क्रिस्टलीय, गरम जल, ऐल्कोहॉल और ईथर में विलेय लेकिन ठण्डे जल में कम विलेय।

(i) अम्ल के जलीय विलयन में एक $FeCl_3$ की डालो। फिनोलिक समूह के कारण बैंगनी रंग आता है। HCl डालने पर यह रंग लुप्त हो जाता है।

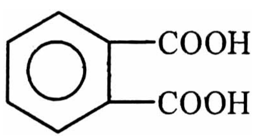
(ii) विण्टरग्रीन का तेल परीक्षण (Oil of Wintergreen Test) - एक शुक परखनली में पदार्थ की 0.2 ग्राम सूक्ष्म मात्रा में लो, उसमें 1 मिली मेथिल ऐल्कोहॉल और 1 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो थोडा गरम करो और ठण्डा करो । अब परखनली द्रव को एक बीकर में 5-10 मिली जल में डालो। विण्टरग्रीन के तेल (मेथिल सैलिसिलेट अर्थात् आयोडेक्स) की विशिष्ट गन्ध आती है ।

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 ml सान्द्र HCl में गरम करके विलेय करो और ब्रोमीन जल बूँद-बूँद करके डालो । एक पीला अवक्षेप आता है ।व्युत्पन्न - (अ) ऐसीटिल व्युत्पन्न (एस्प्रिन) M.P. 135^0C

ऐसेटिल व्युत्पन्न बनाना - 50 मिली गोल पेन्दी के फ्लास्क में 2 ग्राम सैलिसिलिक अम्ल लेकर इसमें 2 मिली पिरीडीन डालो और फ्लास्क को बर्फ में ठण्डा करो । इसमें 2 मिली ऐसीटिल क्लोराइड धीरे-धीरे डालो ओर बीकर को जल-ऊष्मक पर रखकर 5 मिनट तक गरम करो। फ्लास्क को ठण्डा करके इसमें ठंडा जल डालो । फिल्टर करो,प्राप्त ठोस को जल से धोओ, सुखाओ और बेन्जीन क्रिस्टलीकृत करके गलनांक ज्ञात करो।

195^0C-213^0C

थैलिक अम्ल



– श्वेत, क्रिस्टलीय, गरम जल में विलेय ।

(i) फिनोल्फ़्थेलिन परीक्षण (Phenolphthalein test)-

एक शुष्क परखनली में 0.5 ग्राम पदार्थ, 1 ग्राम फिनोल और कुछ बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की लेकर थोड़ा गरम करो जब तक कि मिश्रण लाल-भूरा न हो जाय ।ठण्डा करके इसे 50 मिली जल में डालो और NaOH अधिकता में मिलाओ । फिनोल्फ़्थेलिन के बनने के कारण गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

(ii) प्रतिदीप्ति परीक्षण (Fluorescence test) -

एक शुष्क परखनली में 0.2 ग्राम पदार्थ, 0.4 ग्राम

रेसॉर्सिनोल और 1 मिली. सान्द्र H_2SO_4 लेकर इतना गरम करो कि मिश्रण लाल-भूरा हो जाय ।ठण्डा करो और मिश्रण को एक बीकर में 100 मिली. जल में डालो और NaOHआधिक्य में मिलाओ । एक हरे-नारंगी रंग की प्रतिदीप्ति उत्पन्न होती है ।

व्युत्पन्न - (अ) थैलिक ऐनहाइड्राइड M.P. 131^0C

फिनोल [PHENOLS]

सामान्य परीक्षण - (i) जल से भीगा या गीला नीला लिटमस पत्र लाल हो जाता है ।

फेरिक क्लोराइड परीक्षण - पदार्थ के जलीय अथवा ऐल्कोहॉली विलयन के 2 मिली में $FeCl_3$ की 2-3 बूँद डालो । यदि नीला, बैंगनी, हरा रंग उत्पन्न होता है, तब फिनोल हो सकते हैं । जैसे :

फिनोल, α -नैफ़्थॉल, β -नैफ़्थॉल, रेसॉर्सिनोल पाइरोगैलोल हाइड्रोक्विनोन और अर्थो मेटा व पैरा-क्रेसॉल ।

नोट- α -नैफ़्थॉल का एक श्वेत अवक्षेप आता है जो बैंगनी रंग का हो जाता है । β -नैफ़्थॉल, के साथ हरा रंग उत्पन्न होता है जो श्वेत अवक्षेप में परिवर्तित हो जाता है ।

$FeCl_3$ परीक्षण हेतु निम्न सारणी का अनुकरण करो ।

(अ) मौलिक पदार्थ ठोस है - (i) पदार्थ के जलीय विलयन में $FeCl_3$ डालने पर अग्रलिखित रंग आते हैं ।

रंग	निष्कर्ष
नीला-बैंगनी या नीला	o, m व p-क्रेसॉल, रिसॉर्सिनॉल
नीला जो शीघ्रता से लाल हो जाता है ।	पाइरोगैलोल
नीला जो शीघ्रता से लाल-भूरा हो जाता है।	क्विनोल (Quinol)

(2) ठोस पदार्थ के ऐल्कोहॉली विलयन में $FeCl_3$ डालने पर निम्न रंग आता है:

रंग	निष्कर्ष
नीला-बैंगनी	α -नैफ़्थॉल
हरा	β -नैफ़्थॉल

फेरिक क्लोराइड से प्रारम्भिक परीक्षण करने के बाद निम्न परीक्षण करो -

पदार्थ के 2 मिली जलीय या ऐल्कोहॉली विलयन में 2 मिली टॉलैन अभिकर्मक डालकर गरम करो और निरीक्षण करो

श्वेत अवक्षेप - जो काला हो जाता है ।		**कोई अवक्षेप नहीं आता है - मोनोहाइड्रिक फिनोल ।**	
(अ) पॉलीहाइड्रिक फिनोल		**द्रव**	
रेसॉर्सिनोल	M.P 110^0C	फिनोल	B.P. 182^0C
पाइरोगैलोल	M.P. 132^0C	आर्थो-क्रेसॉल	B.P. 191^0C
क्विनोल	M.P. 169^0C	मैटा-क्रेसॉल	B.P. 202^0C
		पैरा-क्रेसॉल	B.P. 202^0C

	ठोस	
	फिनोल	M.P. 42^0C
	α -नैफ़्थॉल	M.P. 95^0C
	β -नैफ़्थॉल	M.P. 122^0C

व्युत्पन्नों का बनाना (Preparation of Derivatives)

(i) **ब्रोमो व्युत्पन्न** - एक बीकर में 1 ग्राम पदार्थ और 3ml ऐसीटिक अम्ल लो और उसमें ऐसीटिक अम्ल से बना हुआ ब्रोमीन विलयन इतना डालो कि विलयन पीला हो जाय । कमरे के ताप पर 15-20 मिनट रखें । अवक्षेप को छानो, ठण्डे पानी से धोओ और पोरस प्लेट पर रखकर सुखाओ ।

(ii) **बेन्जोएट व्युत्पन्न** - एक शंकुरूप फ्लास्क (Conical flask) में 2 ग्राम पदार्थ लेकर 4 मिली ऐसीटोन और 40 मिली NaOH डालो । इस मिश्रण में धीरे-धीरे 4 ml बेन्जोयल (benzoyl) क्लोराइड डालो और 10-15 मिनट तक हिलाओ । ठण्डा करके छानो । अवक्षेप का ठण्डे पानी से धोओ और ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलीकृत करो । सुखाकर ज्ञात करो।

(iii) **पिक्रेट बनाना -** पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 ml बेन्जीन में विलेय करो और कुछ बूँदें पिक्रिक अम्ल की डालो और भली-भाँति हिलाओ । अवक्षेप को छानो और बेन्जीन से धोकर सुखाओ।

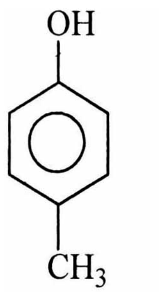
फिनोल के परीक्षण [Tests of Phenols]

(अ) मोनोहाइड्रिक फिनोल

लीबरमैन परीक्षण - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा (0.1 ग्राम) में ठोस $NaOH_2$ (2-3 पैलेट) व 2 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो और 2 मिनट तक हिलाओ तथा उत्पन्न हुए रंग का निरीक्षण निम्न प्रकार से करो ।

लाल रंग

पैरा-क्रेसॉल



M.P. 36°C
B.P. 202°C

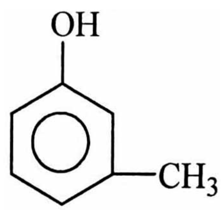
हरा या नीला रंग

फिनोल, आर्थो-क्रेसॉल या मैटा-क्रेसॉल हो सकता है ।

एक शुष्क परखनली में पदार्थ एवं थैलिक ऐनहाइड्राइड की सूक्ष्म मात्राएँ लो और कुछ बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की डालो और गरम करो । जब मिश्रण भूरा-लाल हो जाय तब ठण्डा करो और 2 ml जल में डालो व आधिक्य में NaOH विलयन मिलाओ । रंग का निरीक्षण करो ।

नीला या बैंगनी

मैटा-क्रेसॉल



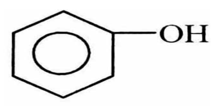
B.P. 202°C

गुलाबी रंग

पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को सान्द्र NH_4OH में विलय करो ।

विलेय

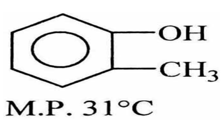
फिनोल



M.P. 42°C
B.P. 181°C

अविलेय

आर्थो-क्रेसॉल



M.P. 31°C
B.P. 190°C

फिनोल
M.P. 42^0C
B.P. 181^0C

– गर्मी के दिनों में यह लाल रंग का दब. होता है और जाड़ों में यह जलग्राही हल्के लाल रंग का ठोस ।

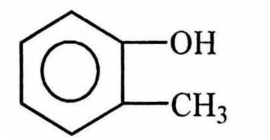
(i) **$FeCl_3$ के साथ परीक्षण** - (पृष्ठ 38 देखिये) ।

(ii) **फिनोल्फ़्थेलिन परीक्षण** - एक शुष्क परखनली में पदार्थ एवं थैलिक ऐनहाइड्राइड की सूक्ष्म मात्राएँ लो और कुछ बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की डालकर गरम करो । जब मिश्रण भूरा-लाल हो जाये तब ठण्डा करो और 2 मिली जल में डालो जिसमें आधिक्य में NaOH (5 मिली) डालो । गुलाबी रंग आता है । (यह परीक्षण *o*-क्रेसॉल भी देता है, किन्तु *o*-क्रेसॉल NH_4OH में अविलेय होता है ।)

(iii) - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को थोड़े-से ठोस $NaNo_2$ और 2 ml सान्द्र H2SO$_4$ के साथ 2 मिनट तक हिलाओ । हरा या नीला रंग आता है ।

व्युत्पन्न - (i)ट्राइब्रोमोफिनोल M.P. 93^0C
(ii)पिक्रेट M.P.83^0C

o-क्रेसॉल
B.P. 190^0C
M/P. 31^0C



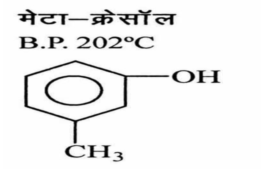
रंगहीन, हवा में खुला रहने पर लाल रंग का हो जाता है । ठण्ड के दिनों में ठोस, जल व ऐल्कोहॉल में विलेय ।

(i) पदार्थ के जलीय विलयन में $FeCl_3$ की 2-3 बूँदें डालने पर नीला या बैंगनी रंग उत्पन्न होता है ।

(ii) **लीबरमैन परीक्षण देता है**- देखें फिनोल ।

(iii) **फिनोल्फ़्थेलिन परीक्षण** - फिनोल के समान यह भी परीक्षण देता है,किन्तु NH_4OH में अविलेय है (देखे फिनोल) ।

मेटा-क्रेसॉल
B.P. 202^0C



रंगहीन, कार्बोलिक गन्ध, ऐल्कोहॉल में विलेय।

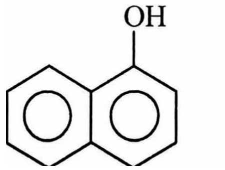
(i) जलीय विलयन $FeCl_3$ में की एक बूँद डालने पर बैंगनी रंग उत्पन्न होता है ।

(ii) लीबरमैन परीक्षण-फिनोल के समान ।

(iii) **फिनोल्फ्थैलीन परीक्षण** - देखे फिनॉल । नीला-बैंगनी रंग उत्पन्न होता है ।

α–नैफ्थॉल

95°C



शुद्ध अवस्था में रंगहीन, खुला छोड़ने पर बैंगनी रंग,क्रिस्टलीय, जल में कम विलेय, ऐल्कोहॉल और ईथर में विलेय।

(i) पदार्थ के जलीय विलयन में $FeCl_3$ की एक बूँद डालो, श्वेत अवक्षेप आता है जो लाल और फिर बैंगनी हो जाता है ।

(ii) एक परखनली में 1 मिली NaOH व 2 मिली आयोडीन विलयन लो और इसमें पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा डालो और हिलाओ। बैंगनी रंग और गहरा होता दिखेगा और अंत में अवक्षेप में बदल जाता है ।

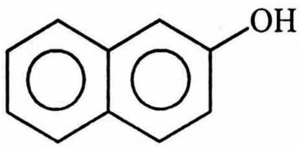
(iii) पदार्थ के ऐल्कोहॉली विलयन में $FeCl_3$ की एक बूँद डालो । नीला-बैंगनी रंग आता है ।

व्युत्पन्न -(i) 2,4-डाइब्रोमो M.P. 105^0C

(ii)पिक्रेट M.P. 189^0C

122°C

β–नैफ्थॉल



– शुद्ध अवस्था में रंगहीन, प्रायः भूरा-गुलाबी, जल में कम विलेय, किन्तु ऐल्कोहॉल और ईथर में विलेय ।

(i) पदार्थ के ऐल्कोहॉली विलयन में 2-3 बूँदें $FeCl_3$ की डालो । हरा रंग प्राप्त होता है

(ii) एक शुष्क परखनली में 0.1 ग्राम पदार्थ लो और इसमें 1 मिली NaOH और एक बूँद क्लोरोफॉर्म की डालो और गरम करो । हरा-नीला रंग उत्पन्न होता है ।

नोट-यह परीक्षण α -नैफ़्थॉल भी देता है, किन्तु β -नैफ़्थॉल α -नैफ़्थॉल के अन्तर्गत परीक्षण (ii) नहीं देता है ।

(iii) पदार्थ को 1 मिली गरम जलीय विलयन (2 मिली) बनाकर उसमें 2 मिली ब्रोमीन जल व 1 मिली NaOH विलयन डालो। पीला रंग प्राप्त होता है । (α -नैफ़्थॉल से विभेद, जहाँ हल्का बैंगनी रंग प्राप्त होता है ।)

(iv) पदार्थ के ठण्डे जलीय विलयन में $FeCl_3$ की

एक बूँद डालो।

व्युत्पन्न-(i)ब्रोमो2- नैफ़्थॉल M.P. 84^0C

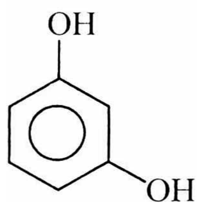
(ii)पिक्रेट M.P. 156^0C

(स) पॉलीहाइड्रिक फिनोल

रेसॉर्सिनोल

M.P.110°C

M.P. 110ºC



-रेसॉर्सिनोल पाइरोगैलोल ओर क्विनोल हो सकता है - गुलाबी-सफेद, सुई के आकार के क्रिस्टल, जल, ऐल्कोहॉल और ईथर में विलेय ।

(i) पदार्थ के जलीय विलयन में एक बूँद $FeCl_3$ डालो। बैंगनी-नीला रंग प्राप्त होता है । (ऐल्कोहॉली विलयन में हरा रंग उत्पन्न होता है ।)

(ii) **थैलिन परीक्षण** (Phthalein test) - एक शुष्क परखनली में पदार्थ एवं थैलिक ऐनहाइड्राइड की सूक्ष्म मात्राएँ लो और 2 बूँद सान्द्र H_2SO_4 डालो । मिश्रण को इतना गरम करो कि यह भूरा हो जाय । इसे एक बीकर में 100 मिली जल में डालो और NaOH विलयन अधिकता में मिलाओ । एक पीले-हरे रंग की प्रतिदीप्ति (fluorescence) उत्पन्न होती है ।

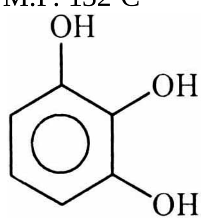
(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को NaOH विलयन (2 मिली) व क्लोरोफॉर्म 0.5 ml के साथ जल ऊष्मक पर धीरे-धीरे गरम करो । लाल, बैंगनी-लाल या हरा रंग प्राप्त होता है ।

व्युत्पन्न-(अ)ट्राइब्रामो रेसॉर्सिनोल M.P. 112^0C

(ब)रेसॉर्सिनोल डाइबेन्जोएट (M.P. 117^0C)

पायरोगैलोल

M.P. 132^0C



– श्वेत क्रिस्टल जो हवा में रखे रहने पर काले हो जाते है। जल, ऐल्कोहॉल और ईथर में अत्यन्त विलेय

(i) पदार्थ के जलीय विलयन में कुछ बूँदें फॉर्मेल्डिहाइड और सान्द्र HCl की डालो । एक श्वेत अवक्षेप आता है जो गुलाबी हो जाता है । गरम करने पर यह लाल हो जाता है ।

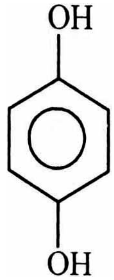
(ii) पदार्थ के जलीय विलयन में ताजा बनाये गये $FeSO_4$ विलयन की कुछ बूँदें डालो और हिलाओ । नीला बैंगनी रंग या अवक्षेप आता है ।

व्युत्पन्न-(अ)डाइब्रोमोपाइरोगैलोल M.P.158^0C

(ब) ट्राइबेन्जोएट M.P. 89^0C

क्विनॉल या हाइड्रोक्विनोन

M.P. 169^0C



श्वेत, सुई के आकार के क्रिस्टल हवा में खुला रखने पर भूरा हो जाता है । ऐल्कोहॉल और ईथर में विलेय।

(i) पदार्थ के जलीय विलयन में एक बूँद $FeCl_3$ डालो । नीला रंग आता है जो लाल-भूरा हो जाता है ।

(ii) पदार्थ के जलीय विलयन में कुछ बूँदें NaOH डालो । भूरा रंग आता है ।

व्यूत्पन्न - (i) क्विनहाइड्रोन M.P. 171^0C

[परीक्षण (ii) देखो]

(ii)डाइबेन्जोएट M.P. 199^0C

3. ऐल्कोहॉल [ALCOHOLS]

सामान्य परीक्षण - (i) पदार्थ के (2 ml) में सेरिक अमोनियम नाइट्रेट विलयन की कुछ बूँदें डालो । लाल रंग उत्पन्न होता है ।

निम्नलिखित ऐल्कोहॉल में से कोई एक हो सकता है :-

मेथिल ऐल्कोहॉल, ऐथिल ऐल्कोहॉल, n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल, आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल, n-ब्यूटिल ऐल्कोहॉल सेकेण्डरी ब्यूटिल ऐल्कोहॉल, ग्लाइकॉल, ग्लिसरॉल और बेन्जिल ऐल्कोहॉल ।

4. एल्डिहाइड [ALDEHYDES]

सामान्य परीक्षण - (i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को लेकर उसमें 1 मिली 2,4-डाइनाइट्रोफेनिलहाइड्रेजीन अभिकर्मक मिलाओ और हिलाओ । यदि पीला अवक्षेप आता है तो ऐल्डिहाइड या कीटोन हो सकता है ।

ऐल्डिहाइड का सामान्य परीक्षण - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली फेहलिंग विलयन अ तथा ब की समान मात्रा के साथ हिलाओ तथा जल ऊष्मक पर 5 मिनट गर्म करो । यदि लाल अवक्षेप उत्पन्न होता है तो निम्नलिखित में से कोई एक ऐल्डिहाइड हो सकता है ।

फॉर्मेल्डिहाइड, ऐसीटैल्डिहाइड और बेन्जैल्डिहाइड ।

5. कीटोन [KETONES]

सामान्य परीक्षण - (i) परखनली में पदार्थ (1 मिली), NaOH विलयन (1 ml) लेकर कुछ बूँदें सोडियम नाइट्रोप्रुस्साइड की मिलाओ । कोक या पेप्सी जैसा लाल रंग आता है ।

(ii) एक परखनली में 0.2 ग्राम पदार्थ व 0.1 ग्राम m-डाइनाइट्रो बेन्जीन लो और इसमें NaOH विलयन आधिक्य में डालो - बैंगनी रंग आता है जो धीरे-धीरे लुप्त हो जाता है ।

निम्नलिखित कीटोन सम्भव हैं

ऐसीटोन, मेथिल कीटोन और ऐसीटोफिनोन ।

6. कार्बोहाइड्रेट [CARBOHYDRATES]

सामान्य परीक्षण (मोलिश परीक्षण) - पदार्थ के 2 मिली जलीय विलयन में 0.5 मिली ऐल्कोहॉली α -नैफ़्थॉल विलयन की डालो और हिलाओ । परखनली की दीवार के सहारे लगभग 1 मिली सान्द्र H_2SO_4 सावधानी से डालो।

बैंगनी रंग की वलय (ring) दो सतहों के मिलान पर बनती है (परखनली को हिलाने पर सम्पूर्ण मिश्रण बैंगनी रंग का हो जाता है ।

यहाँ निम्नलिखित कार्बोहाइड्रेट के परीक्षण दिए गए हैं ।

ग्लूकोस, स्थूक्रोस और स्टार्च ।

ग्लूकोस, स्थूक्रोस और स्टार्च में विभेद

पदार्थ के जलीय विलयन में कुछ बुंदे I_2 विलयन की डालो		
नीला रंग स्टार्च	**कोई नीला रंग नहीं** ग्लूकोस या स्यूक्रोस	
	पदार्थ के 2 ml जलीय विलयन में फहलिंग विलयन (अ + ब समान मात्रा में) की कुछ बूँदें डालो और गरम करो ।	
	लाल-भूरा अवक्षेप ग्लूकोस M.P. 146^0C	**कोई अवक्षेप नहीं** स्यूक्रोस M.P. 160^0C

व्यष्टि सदस्यों के परीक्षण [TESTS FOR INDIVIDUAL MEMBERS]

ग्लूकोस (निर्जल) - श्वेत चूर्ण, जल में विलेय ।

$C_6H1_2O_6$ (Dextrose) M.P. 146°C

(i) **मोलिश परीक्षण**- (देखिये सामान्य परीक्षण) देता है ।

(ii) पदार्थ के 2 मिली जलीय विलयन में फेहलिंग विलयन अ तथा ब की समान मात्राएं एक अन्य परखनली में लेकर मिलाकर डालो और उबालो । लाल-भूरा अवक्षेप आता है

(iii) पदार्थ के 2 मिली जलीय विलयन में 2 मिली टॉलैन अभिकर्मक डालो और परखनली को उबलते हु ए जल में 2-3 मिनट तक रखो । रजत दर्पण या भूरा-काला अवक्षेप बनता है ।

(iv) पदार्थ के 1 मिली जलीय विलयन में 1 ml लैड ऐसीटेट डालो और उबालो । फिर इतना NH_4OH डालो कि अवक्षेप आ जाये । कुछ मिनट के लिए गरम करो । गुलाबी-लाल अवक्षेप आता है ।

(v) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली सान्द्र H_2SO_4 के साथ गरम करो । भूरा रंग आता है ।

(vi) एक शुष्क परखनली में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा लो और उसमें 1 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो । ठण्डे में झुलसकर काला नहीं पड़ता है ।

स्यूक्रोस(Canesugar) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 185^0C – श्वेत, क्रिस्टलीय, जल में विलेय ।

(i) **मोलिश परीक्षण** - देखिये सामान्य परीक्षण ।

(ii) यह टॉलैन अभिकर्मक और फेहलिंग विलयन के साथ क्रिया नहीं करता अर्थात् अपचयित नहीं करता है ।

(iii) एक शुष्क परखनली में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा लो और 1 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालो । ठण्डे में ही झुलस कर काला पड़ता है ।

(iv) पदार्थ के 2 ml जलीय विलयन में 2 बूँदें सान्द्र HCl डालो और 2 मिनट उबालकर ठण्डा करो । NaOH की कुछ बूँदें डालकर उदासीन करो और कुछ बूँदें फेहलिंग विलयन (अ+ब) की डालो और गरम करो । लाल-भूरा अवक्षेप आता है ।

(v) पदार्थ के 2 मिली जलीय विलयन में 2 मिली NaOH और 1 बूँद $CuSO_4$ की डालो । नीला रंग उत्पन्न होता है ।

(vi) पदार्थ के 2 मिली जलीय विलयन में सूक्ष्म मात्रा में रेसॉर्सिनोल और 2 मिली सान्द्र HCl डालो और गरम करो । गहरा कोक या पेप्सी जैसा लाल रंग या अवक्षेप आता है ।

(vii) यह NaOH और कोबाल्ट नाइट्रेट विलयन के साथ बैंगनी रंग देता है ।

व्युत्पन्न - ओक्टाऐसीटेट M.P. 67^0C

स्टार्च (अपघटित हो जाता है)-$(C6H_{10}O_5)_n$ – श्वेत चूर्ण, ठण्डे जल में अविलेय, किन्तु गरम जल में घुलनशील ।

(i) मोलिश परीक्षण ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को जल में घोलो और आयोडीन विलयन की दो बूँदें डालो ।नीला रंग आता है । गरम करने पर नीला रंग लुप्त हो जाता है और ठण्डा करने पर पुन: आ जाता है ।

(iii) यह फेहलिंग विलयन और टॉलैन अभिकर्मक को अपचयित नहीं करता है ।

7. एस्टर [ESTERS]

सामान्य परीक्षण - 1 ग्राम पदार्थ में 2 मिली जल, एक बूँद NaOH और 1 बूँद फिनोल्फ़्थेलिन डालो । गुलाबी रंग आता है । अब परखनली को जल ऊष्मक में 5-10 मिनट धीरे-धीरे गर्म करो । गुलाबी रंग लुप्त हो जाता है । एस्टर निश्चित रूप से है ।

निम्नलिखित में से एक एस्टर हो सकता है

मेथिल ऑकसेलेट, फेनिल बेन्जोएट, एथिल ऐसीटेट, एथिल ऑक्सेलेट, फेनिल ऐसीटेट, एथिल बेन्जोएट, मेथिल सैलिसिलेट।

निम्न परीक्षण करो

ठोस		द्रव	
मेथिल ऑक्सेलेट या फेनिल बेन्जोएट		एथिलऐसीटेट एथिल ऑक्सेलेट	B.P. 770C B.P. 1860C
पदार्थ को जल में विलेय करोफेनिल ऐसीटेट		B.P. 196˚C	
विलेय	**अविलेय**	एथिल बेन्जोएट	B.P. 2130C
मेथिल ऑक्सेलेट M.P.54^{0}C (ऐलिफैटिक)	फेनिल बेन्जोएट M.P.68^{0}C (एरोमैटिक)	मेथिलसैलिसिलेट	B.P. 2240C

व्यष्टि सदस्यों के परीक्षण [TESTS OF INDIVIDUAL MEMBERS]

(अ) ठोस ऐलिफैटिक

मेथिल ऑक्सेलेट – श्वेत, क्रिस्टलीय ठोस, जल में विलेय ।

M.P. 54˚C

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को फेहलिंग विलयन के साथ गरम करो । भूरा अवक्षेप आ सकता है ।

(ii) ग्राम पदार्थ को 5 मिली जल में घोलकर उसमें सान्द्र NH_4OH डालो और हिलाओ । श्वेत अवक्षेप आता है ।

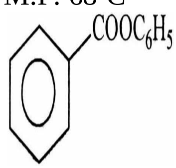
(iii) 0.5 ग्राम पदार्थ को 5 मिली लप्त०प्त के साथ 10 मिनट तक गर्म करो। तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत करके क्षारीय $KMnO_4$ की एक-दो बूँदें डालो ।गुलाबी रंग लुप्त हो जाता है।

व्युत्पन्न - (i) ऑक्सेलिक अम्ल M.P. 101^{0}C

(ब)ठोस ऐरोमैटिक

फेनिल बेन्जोएट – श्वेत, क्रिस्टलीय, जल में अविलेय, सान्द्र H_2SO_4 में विलेय ।

M.P. 68^{0}C



(i) पदार्थ को क्षार की सहायता से जल-अपघटित करो और तनु HCl से अम्लीकृत करो । बेन्जोइक अम्ल का श्वेत अवक्षेप आता है । अभिक्रिया मिश्रण के एक भाग $FeCl_3$ की एक बूँद डालो । बैंगनी रंग आता है ।

व्युत्पन्न - बेन्जोइक अम्ल M.P. 121^{0}C

8. हाइड्रोकार्बन [Hydrocarbon]

यदि दिया हुआ पदार्थ उपरोक्त किसी भी क्रियात्मक समूह का परीक्षण नहीं देता है तब यह हाइड्रोकार्बन हो सकता है। जैसे-बेन्जीन, टॉलूईन और नैफ़्थलीन ।

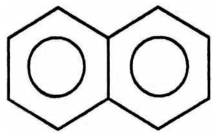
सामान्य परीक्षण - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा में लगभग 1 ml सान्द्र H_2SO_4 डालो और हिलाओ । यदि पदार्थ अविलेय है तो हाइड्रोकार्बन हो सकता है ।

व्यष्टि ठोस सदस्यों के परीक्षण [Test for Individual Members]

ठोस-ऐरोमैटिक - श्वेत, क्रिस्टलीय, विशिष्ट गन्ध, जल में अविलेय ।

नैफ्थैलीन

M.P. 80^0C



(i) **नाइट्रीकरण** - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल में विलेय करो और इसमें 2 मिली नाइट्रीकरण मिश्रण (1 मिली सान्द्र HNO_3 और 2 मिली सान्द्र H_2SO_4) धीरे-धीरे डालो । इसे 2 मिनट तक गरम करके बीकर में रखे जल में डालो । α -नाइट्रो नैफ्थलीन का पीला अवक्षेप आता है ।

(ii) 0.5 ग्राम पदार्थ को 2 मिली बेन्जीन में घोलो और 2 मिली पिक्रिक अम्ल का बेन्जीन में बना हु आ विलयन डालो । अच्छी तरह हिलाकर कुछ समय के लिए रखा रहने दो ।नैफ्थलीन पिपेट के पीले क्रिस्टल प्राप्त होते हैं ।

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली क्लोरोफॉर्म में विलेय करो और सूक्ष्म मात्रा में निर्जल $AlCl_3$ डालो । गहरा हरा रंग आता हैं

व्युत्पन्न - α -नाइट्रो नैफ़्थलीन M.P. 61^0C

कार्बन, हाइड्रोजन और नाइट्रोजन युक्त यौगिक [Compounds Containing Carbon, Hydrogen and Nitrogen]

1. ऐमाइड [Amides]

सामान्य परीक्षण - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH विलयन के साथ गरम करो, यदि अमोनिया गैस उत्पन्न होती है तो निम्न ऐमाइड का परीक्षण करो :

ऐसीटैमाइड, यूरिया और बेन्जैमाइड ।

ऐसीटैमाइड, यूरिया और बेन्जैमाइड में विभेद

पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली जल के साथ खूब हिलाओ।		
ठण्डे जल में घुल जाता है । यूरिया या ऐसीटैमाइड (ऐलिफैटिक)		गरम जल में घुलता है । बेन्जैमाइड M.P. 128^0C
पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को एक सूखी परखनली में गरम करो और अवशेष को 2 ml जल में विलेय करो। इसमें 1 ml NaOH और एक बूँद $CuSo_4$ की डालो।		
बैंगनी रंग **यूरिया** M.P. 132^0C	कोई रंग नहीं **ऐसीटैमाइड** M.P. 82^0C	

व्यष्टि ऐमाइड के परीक्षण [TEST FOR INDIVIDUAL AMIDES]

(i) ठोस-ऐलिफैटिक

ऐसीटैमाइड - रंगहीन, क्रिस्टलीय, पसीजने वाला जल और ऐल्कोहॉल

CH_3CONH_2 — में विलेय, ईथर में अविलेय ।

M.P. 82°C

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH विलयन के साथ गर्म करो । अमोनिया की गन्ध आती है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा में 2 मिली ब्रोमीन-जल और 2 मिली NaOH डालो और गरम करो । मेथिल ऐमीन के बनने के कारण अमोनिया की गन्ध आती है ।

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली H_2SO_4 के साथ गरम करो । सिरके की गन्ध आती है ।

(iv) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 1 मिली ऐनिलीन के साथ गरम करो । ऐसीटैनिलाइड का श्वेत अवक्षेप आता है और NH_3 की गन्ध उत्पन्न होती है ।

व्युत्पन्न - (i) ऐसीटैनिलाइड M.P. 114^{0}C

(ii) पिक्रेट M.P. 170^{0}C

यूरिया

NH_2CONH_2

M.P. 132°C

– श्वेत, क्रिस्टलीय, जल में विलेय ।

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH के साथ गरम करो। अमोनिया की गन्ध आती है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को एक शुष्क परखनली में गरम करो। अमोनिया गैस उत्पन्न होती है और अवशेष रह जाएगा । अवशेष को 2 मिली जल में घोलकर 0.5 मिली $CaSO_4$ और 2 मिली NaOH डालो । बैंगनी रंग आता है (बाइयूरेट परीक्षण) ।

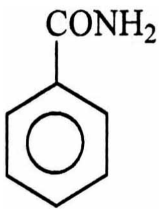
(iii) पदार्थ के जलीय सान्द्र विलयन में कुछ बूँदें सान्द्र HNO_3 डालो, गर्म करो और ठण्डा करो । यूरिया नाइट्रेट के श्वेत क्रिस्टल प्राप्त होते है ।

व्युत्पन्न - (i) यूरिया नाइट्रेट M.P. 163^{0}C

(ii) ठोस- ऐरोमैटिक

बेन्जैमाइड

M.P. 128^{0}C



– श्वेत, क्रिस्टलीय, गरम जल में विलेय ।

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH के साथ गरम करो। अमोनिया की गन्ध आती है ।

(ii) एक जलन नली में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को सोडालाइम (अधिक मात्रा) के साथ गरम करो । बेन्जोनाइट्राइल बनने के कारण कडुवे बादाम की गन्ध आती है ।

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा मे, 5 मिली NaOH डालो और 10 मिनट तक उबालो, ठण्डा करो और तनु HNO_3 आधिक्य

में डालो । बेन्जोइक अम्ल का श्वेत अवक्षेप आता है ।

(iv) 1 ग्राम पदार्थ को 1 मिली ऐनिलीन के साथ गर्म करो । अमोनिया गैस उत्पन्न होती है और बेन्जैनिलाइड का श्वेत अवक्षेप आता है ।

व्युत्पन्न - (i) बेन्जोइक अम्ल M.P. 121^0C

2. ऐमीन और ऐसीटैनिलाइड [AMINES AND ACTANILIDE]

प्राथमिक ऐमीन और ऐसीटैनिलाइड

(i) **सामान्य परीक्षण** - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा में 1 मिली ऐल्कोहॉल, 1 मिली क्लोरोफॉर्म और 1 मिली सान्द्र NaOH डालकर हिलाओ और जल ऊष्मक पर गर्म करो। तीखी दुर्गन्ध उत्पन्न होती है (Carbylamines test) ।

(ii) **रंजक परीक्षण** (Dye test) - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा (0.2 ग्राम) को 2 मिली सान्द्र HCl में, घोलकर 2 मिली जल डालो और विलयन को ठण्डा करो । इसमें 2 मिली $NaNO_2$ विलयन डालो (यदि हरा अवक्षेप नहीं आता है, तृतीयक ऐमीन अनुपस्थित) और कुछ बूँदें ठण्डे (बर्फ में ठंडा करें) क्षारीय β-नैफ़्थॉल की डालो । लाल रंजक (Dye) उत्पन्न होता है।

यदि पदार्थ उपर्युक्त परीक्षण देता है तब यह प्राथमिक ऐमीनो यौगिक या ऐसीटैनिलाइड हो सकता है ।

निम्न यौगिकों के लिए परीक्षण करो

ठोस - पैरा-टॉलूडीन, α- और β-नैफ़्थैलेमीन और ऐसीटैनिलाइड।

ऐसीटैनिलाइड का परीक्षण - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा लेकर उसमें ठोस $K_2Cr_2O_7$ तथा 2-3 बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की डालो । यदि लाल रंग आता है जो हरे रंग में बदल जाता है तब ऐसीटैनिलाइड है अन्यथा निम्न परीक्षण करो ।

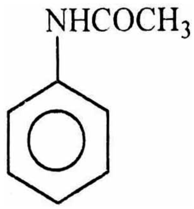
पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को तनु H_2SO_4 में घोलो और कुछ बूँदें तनु HNO_3 की डालो और रंग को देखो ।

नीला रंग जो बैंगनी और भूरा हो जाता है ।	**कोई रंग नहीं** α-नैफ़्थैलेमीन या -β नैफ़्थैलेमीन	
पैरा- टॉलूडीन M.P. 42^0C	पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को तनु HCl में विलेय करो और $FeCl_3$ की 1 बूँद डालो ।	
	नीला अवक्षेप α -नैफ़्थैलेमीन M.P. 42^0C	नीला अवक्षेप नहीं β -नैफ़्थैलेमीन M.P. 112^0C

व्यष्टि सदस्यों के लिए परीक्षण [TESTS FOR INDIVIDUAL MEMBERS]

ऐसीटैनिलाइड – श्वेत, चमकदार क्रिस्टल, गरम जल में विलेय ।

M.P.114^0C (i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली सान्द्र H_2SO_4 में घोलो और ठोस की $K_2Cr_2O_7$सूक्ष्म मात्रा डालो । लाल या बैंगनी रंग आता है जो हरे



रंग में परिवर्तित हो जाता है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 05 ग्राम $NaNO_2$ व 1 मिली सान्द्र HCl के साथ हिलाओ ।पीला रंग उत्पन्न होता है जो गरम करने पर हरा हो जाता है ।

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली सान्द्र HCl में घोलो और क्लोरीन जल डालो । एक गुलाबी-बैंगनी रंजक उत्पन्न होता है ।

(iv) काबिल ऐमीन परीक्षण और रंजक परीक्षण जल-अपघटन के बाद होता है।

व्युत्पन्न - (i) पैरा-ब्रोमो ऐसीटैनिलाइड M.P. 167^0C

3. नाइट्रो यौगिक [nitro compounds]

(i) **सामान्य परीक्षण** - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 1-2 मिली NaOH के साथ हिलाओ । पीला या नारंगी रंग उत्पन्न होता है।

(ii) **मुलीकेन (Mulliken's) परीक्षण** - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा (0.5 ग्राम) में 2 मिली ऐल्कोहॉल, कुछ बूँदें NH_4Cl या $CaCl_2$ विलयन (या ठोस) और सूक्ष्म मात्रा Zn चूर्ण की डालो । इसे गरम करो और सीधे ही एक ऐसी परखनली में छानो जिसमें 2 मिली टॉलैन अभिकर्मक उपस्थित हो । यदि काला धूसर (grey) रंग का अवक्षेप आता है तब नाइट्रो यौगिक उपस्थित है ।

(iii) **रंजक परीक्षण** - एक परखनली में 0.2 ग्राम पदार्थ में 2 मिली सान्द्र HCl , 2 मिली जल व 2-3 टुकड़े दानेदार टिन (अथवा 0.25 ग्राम $SnCl_2$) लो । परखनली को उबलते हुए जल में 5 मिनट तक रखो । बर्फ में ठंडा करें और इसमें 2 मिली $NaNO_2$ विलयन और कुछ बूँदें क्षारीय β -नैफ़्थॉल की डालो । लाल, नारंगी अथवा लाल-भूरा अवक्षेप या विलयन बनता है ।

निम्न निरीक्षण करो :

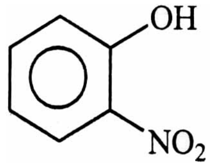
यौगिक (ठोस)	**गलनांक**
ऑर्थो-नाइट्रो फिनोल	44^0C
पैरा-नाइट्रो फिनोल	54^0C
मैटा-डाइनाइट्रो बेन्जीन	90^0C
मैटा-नाइट्रो फिनोल	97^0C
पैरा-नाइट्रो फिनोल	114^0C

व्यष्टि नाइट्रो यौगिकों के परीक्षण [TESTS FOR INDIVIDUAL NITRO COMPOUNDS]

ठोस-ऐरोमैटिक

ऑर्थो-नाइट्रो फिनोल – चमकीले, पीले क्रिस्टल, विशिष्ट गन्ध, जल में अत्यधिक विलेय

M.P. 44^0C (i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा में 1 मिली NaOH में डालो । नारंगी-लाल



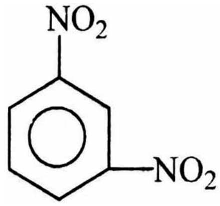
रंग उत्पन्न होता है ।

(ii) ब्रोमीनीकरण-0.5 ग्राम पदार्थ में 2 मिली ग्लैशियल ऐसीटिक अम्ल डालो और धीर-धीरे ब्रोमीन विलयन (1 ml Br_2, 3-5 ml ऐसीटिक अम्ल में) डालो । 10-15 मिनट में श्वेत अवक्षेप या उत्पाद प्राप्त होता है ।

(iii) एक शुष्क बीकर में 0.5 ग्राम पदार्थ को 1 मिली सान्द्र HNO3 तथा 2 मिली सान्द्र H_2SO_4 से बने नाइट्रीकरण मिश्रण के साथ गरम करो । इसे ठण्डे जल में डालो । पिक्रिक अम्ल के पीले रंग के क्रिस्टल प्राप्त होते है । छानो धोओ सुखाओ और गलनांक ज्ञात करो ।

व्युत्पन्न - पिक्रिक अम्ल M.P. 112^0C

m-डाइनाइट्रोबेन्जीन M.P. 90^0C – पीला, क्रिस्टलीय, ठोस, जल में अविलेय, ऐल्कोहॉल ईथर और बेन्जीन में लेय ।



(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 1-2 मिली ऐसीटोन में घोलो और NaOH की एक बूँद डालो ।नीला-बैंगनी रंग आता है जो ऐसीटिक अम्ल डालने पर बैंगनी-लाल रंग हो जाता है ।

(ii) 1 मिली NaOH में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा डालो और गरम करो । हल्का लाल-भूरा रंग उत्पन्न होता है ।

व्युत्पन्न - बेन्जोएट M.P. 95^0C

कार्बन, हाइड्रोजन और हैलोजेन युक्त यौगिक [Compounds Containing Carbon, Hydrogen and Halogens]

हैलोजेन युक्त यौगिक [Halogen Containing Compounds]

हैलोजेन युक्त यौगिकों को तीन श्रेणियों में बाँट दिया गया है ।

(i) क्लोरीन युक्त यौगिक

(ii) ब्रोमीन युक्त यौगिक

(iii) आयोडीन युक्त यौगिक ।

(अ)क्लोरीन युक्त यौगिक

निम्न अवलोकन करो :

ठोस	
क्लोरल हाइड्रेट या पैरा-डाइक्लोरो बेंजीन	
जल में विलेय	**जल में अविलेय**
जलीय विलयन शिफ अभिकर्मक के साथ लाल रंग उत्पन्न करता है ।	शिफ अभिकर्मक के साथ कोई रंग नहीं।
क्लोरलहाइड्रेट M.P. 57^0C (ऐलिफैटिक)	**पैरा-डाइक्लोरोबेंजीन** M.P. 54^0C (ऐरोमैटिक)

व्यष्टि सदस्यों के परीक्षण (Tests for individual Members)

(अ) ठोस-ऐलिफैटिक

क्लोरलहाइड्रेट

M.P. 57^0C

$CCl_3.CHO.H_2O$

रंगहीन, क्रिस्टलीय, विशिष्ट गन्ध, जल और ऐल्कोहॉल में विलेय।

(i) 2 मिली शिफ अभिकर्मक में पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा डालो और हिलाओ । गुलाबी रंग उत्पन्न होता है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली जल में घोलकर कुछ बूँदें टॉलेन अभिकर्मक की डालो और गरम करो । धूसर (grey) रंग का अवक्षेप आता है ।

(iii) 1 मिली फेहलिंग विलयन में पदार्थ का 1 मिली जलीय विलयन डालो और गरम करो ।लाल-भूरा अवक्षेप आता है ।

(ब) ठोस-ऐरोमैटिक

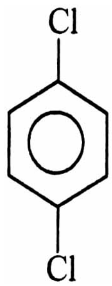
पैरा-डाइक्लोरोबेन्जीन

श्वेत, क्रिस्टलीय, विशिष्ट गन्ध, जल में अविलेय ।

(i) नाइट्रीकरण -क्लोरोबेन्जीन का परीक्षण करो । 2,5- डाइक्लोरो नाइट्रोबेन्जीन का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है ।

M.P.54°C

व्युत्पन्न- 2,5-डाइक्लोरो नाइट्रोबेन्जीन M.P.54^0C



(स)आयोडीनयुक्तयौगिक

ठोस-ऐलिफैटिक

आयोडोफ़ॉर्म

M.P.119 °C

CHI_3

पीला, क्रिस्टलीय ठोस, विशिष्ट अरूचिकर गन्ध, जल में अविलेय, ऐल्कोहॉल और क्लोरोफॉर्म में विलेय ।

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को एक शुष्क परखनली में गरम करो । I_2 की बैंगनी वाष्प उत्पन्न होती है।

(ii) पदार्थ और रेसॉर्सिनोल को सूक्ष्म मात्रा में लेकर 2 मिली NaOH विलयन में गर्म करो । लाल रंग उत्पन्न होता है जो बैंगनी हो जाता है ।

(iii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 1 मिली ऐल्कोहॉल में घोलों और 1 मिली ऐल्कोहॉली $AgNO_3$ डालो और उबालो और 5 मिनट प्रतीक्षा करो। पीला अवक्षेप आता है ।

कार्बन, हाइड्रोजन, सल्फर और नाइट्रोजन युक्त यौगिक [Compound Containing Carbon, Hydrogen Sulphur & Nitrogen]

सल्फर युक्त यौगिक [Sulphur Containing Compounds]

थायोयूरिया [Thiourea]

सामान्य परीक्षण - पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH के साथ गरम करो और ठण्डा करके 2 बूँदें लैड ऐसीटेट की डालो । भूरा या काला अवक्षेप आता है ।

व्यष्टि सदस्यों के परीक्षण [TESTS FOR INDIVIDUAL MEMBERS]

(अ)ठोस-ऐलिफैटिक

थायोयूरिया
M.P. 175-180^{0}C
$NH_2.CS.NH_2$

– श्वेत, क्रिस्टलीय, ठण्डे जल में विलेय ।

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को एक सूखी परखनली में इतना गरम करो कि वह पिघलने लगे । इसे 2 मिली जल में घोलो और $FeCl_3$ की 1 बूँद डालो । गहरा लाल रंग उत्पन्न होता है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली ऐसीटिक अस्त में घोलो और गरम करो । गरम विलयन में 2 मिली $K_4[Fe(CN)_6]$ या $K_2Cr_2O_2$ विलयन डालो । हरा-नीला रंग उत्पन्न होता है ।

(ब) ठोस-ऐरोमैटिक

डाइफेनिल थायोयूरिया
M.P. 151^{0}C
$C_6H_5.NHCS.NHC_6H_5$

श्वेत, क्रिस्टलीय, गरम जल में अघुलनशील ।

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली सान्द्र NaOH के साथ उबालो और ठण्डा करो । इसमें रंजक परीक्षण (जैसा कि ऐनिलीन) करो ।लाल रंजक (dye) उत्पन्न होता है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली तनु HCl में उबालो । फेनिल आइसोसायनाइड की दुर्गन्ध उत्पन्न होती है

फेनिल थायोयूरिया
M.P. 154^{0}C
$C_6H_5NH.CS.NH_2$

– श्वेत, क्रिस्टलीय, गरम जल में विलेय ।

(i) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा को 2 मिली NaOH के साथ उबालो । NH_3 गैस उत्पन्न होती है । और एनिलीन की तेलीय बूँदें बनती है ।

(ii) पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा में 5 बूँदें सान्द्र H_2SO_4 की डालो, गरम करो और ठण्डा करके 5 मिली जल एवं ठोस NaOH (क्षारीय बनाने के लिए) डालो । भीगा हुआ नीला लिटमस-पत्र परखनली के मुँह पर लाओ । यह लाल हो जाता है ।

5.10 शब्दावली (Glossary) :

संतृप्त विलयन – Saturated Solution
पृथक्करण – Separation
विशिष्ट परीक्षण – Specific Test

अभिकर्मक	–	Reagent

5.11 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books) :

1. Elementary Practical Organic Chemistry, Vol. I & II by Vogel.
2. Advanced Practical Organic Chemistry, J. Leonard, B. Lygo & G. Procter.
3. Comprehensive Practical Organic Chemistry by V.K. Ahluwalia and S. Dhingra.

इकाई 6

व्युत्पन्नों का विरचन (PREPARATION OF DERIVATIVE)

इकाई की रूपरेखा

6.0 उद्देश्य

6.1 प्रस्तावना

6.2 कार्बनिक यौगिकों के महत्वपूर्ण व्युत्पन्न

6.3 एसिटिल व्युत्पन्न बनाना

6.4 एनिलाइड व्युत्पन्न बनाना

6.5 नाइट्रो व्युत्पन्न बनाना

8.6 ब्रोमो व्युत्पन्न बनाना

6.7 फेनिल हाइड्रोजन एवं ओसाजोन व्युत्पन्न बनाना

6.8 जल अपघटन द्वारा व्युत्पन्न बनाना

6.9 आयडोफार्म व्युत्पन्न बनाना

6.10 शब्दावली

6.11 संदर्भ गन्थ

6.1 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप व्युत्पन्नों के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे -

किस मुख्य क्रियात्मक समूह वाले यौगिक का मुख्य व्युत्पन्न क्या होगा एवं उसका विरचन किस प्रकार करेंगे ।

6.1 प्रस्तावना (Introduction) :

कभी-कभी यह भी सम्भव है कि दो विभिन्न यौगिकों के भौतिक एवं रासायनिक गुण बिल्कुल एक समान हों तथा उनके परीक्षण भी एक से हो ऐसी परिस्थिति में परीक्षण के लिए दिये गये अज्ञात यौगिक से कुछ अन्य दूसरे यौगिक तैयार करने के लिये पुन: अभिक्रिया करायी जाती है । इस प्रकार जिस नये यौगिक का विरचन होता है उसे व्युत्पन्न कहते हैं ।

यदि दिये गये अज्ञात यौगिक का गलनांक व्युत्पन्न से भिन्न होता है तो अज्ञात यौगिक की सम्पुष्टि हो जाती है ।

6.2 कार्बनिक यौगिकों के महत्वपूर्ण व्युत्पन्न (Important Derivative of Organic Compounds) : -

किसी भी कार्बनिक योगिक की निश्चयात्मक पहचान करने के लिए उसके व्युत्पन्न बनाए जाते हैं । उपयुक्त व्युत्पन्न बनाने के लिए निम्न शर्तों की पालना की जाती है -

1. योगिक का व्युत्पन्न सरलता या आसानी पूर्वक बनना चाहिए ।

2. इसका क्रिस्टलीकरण शीघ्र तथा आसान होना चाहिए ।
3. व्युत्पन्नों का गलनांक 50^0 से 250^0C के मध्य होना चाहिए ।
4. व्युत्पन्न बनने में ज्यादा समय नहीं लगना चाहिए, इसके लिए यह ध्यान रखना आवश्यक होगा कि व्युत्पन्न का बनना प्रयोगात्मक रूप से दिए गए समय में ही पूरा होना चाहिए । इसके लिए उन्हीं रसायनिक अभिक्रियाओं को काम में लेना चाहिए जिनके अभिकर्मक प्रयोगशाला में उपलब्ध न हों (या हो सकते हों), ज्यादा कीमती तथा स्वास्थ्य के लिए हानिकारक न हों ।
5. कार्बनिक योगिक तथा उसके व्युत्पन्न (जो बनाया गया हो) के गलनांक में अन्तर होना चाहिए।

मुख्यतया निम्न कार्बनिक योगिकों की श्रेणी के लिए उनके सामने दिए गये व्युत्पन्नों का निर्माण सुगमता पूर्वक किया जा सकता है । सारणी - 1

सारणी- 1

यौगिक	मुख्य व्युत्पन्न
1. कार्बोक्सिलिक अम्ल	ऐमाइड, ऐनिलाइड, ऐनहाइड्राइड, एस्टर
2. ऐल्कोहॉल	ऐसिटिल 3,5-डाइनाइट्रो बेंजोएट, ऑक्सीकरण अभिक्रियाएँ (ऐल्डिहाइड या कीटोन)
3. फीनॉल	ऐसिटिल बेन्जोएट, नाइट्रो, पिक्रेट
4. ऐल्डिहाइड तथा कीटोन	2,4 -डाइनाइट्रो फेनिल हाइड्रैजोन, ऑक्सिम
5. कार्बोहाइड्रेटस	ऐसिटिल ओसाजोन
6. एस्टर	ऐसिड (जल अपघटन द्वारा), ऐमाइड, 3,5 -डाइनाइट्रोबेंजोऐट
7. ईथर	3,5-डाइनाइट्रोबेन्जोएट, ब्रोमो
8. हाइड्रोकार्बन	पिक्रेट, नाइट्रो, आक्सीकरण उत्पाद
9. ऐमाइड	ऐसिड (जलअपघटन द्वारा), ऐनिलाइड, पिक्रेट
10. एनिलाइड	ऐसिड (जलअपघटन), ब्रोमो, नाइट्रो
11. ऐमीन	ऐसिटिल बेन्जोएट, पिक्रेट
12. नाइट्रो	डाइनाइट्रो, पिक्रेट

कार्बनिक यौगिकों के मुख्य व्युत्पन्न सारिणी-2 में दिए जा रहे हैं

सारणी-2

कार्बनिक यौगिकों के महत्वपूर्ण व्युत्पन्न

व्युत्पन्न	यौगिक
1. ऐसिटिल	ऐल्कोहॉल, फिनोल, कार्बोहाइड्रेट, ऐमीन
2. पिक्रेट	ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन, ऐमीन, फिनोल
3. बेन्जोएल	फिनोल, प्राथमिक एवं द्वितीयक ऐमीन
4. ऐमाइड	अम्ल
5. ऐनिलाइड	अम्ल, ऐमाइड
6. नाइट्रो	ऐरोमेटिक हाइड्रोकार्बन, नाइट्रो यौगिक, हैलोजन, ऐरोमेटिक यौगिक

7. ब्रोमो	फिनोल, ऐमीन, एनिलाइड, असंतृप्त अम्ल
8. फेनिल हाइड्रैजोन एवं ओसाजोन	एल्डिहाइड, कीटोन
9. ओसाजोन	कार्बोहाइड्रेट
10. 3,5 - डाइनाइट्रो बेन्जोएट	ऐल्कोहॉल एवं एस्टर
11. 2,4 -डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजोन	ऐल्डिहाइड एवं कीटोन
12. जल अपघटन द्वारा व्युत्पन्न	एस्टर, ऐमाइड
13. ऑक्सीकरण उत्पाद	ऐरोमेटिक ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड एवं हाइड्रोकार्बन
14. आयोडोफॉर्म	ऐसीटैल्डिहाइड, मेथिल कीटोन, प्राथमिक ऐल्कोहॉल (CH_3CH_2OH), द्वितीयक ऐल्कोहॉल $\left(CH_3-\underset{OH}{\underset{\mid}{CH}}-R\right)$
15. अपचयित उत्पाद	नाइट्रो यौगिक

6.3 एसिटिल व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Acetyl Derivatives) :

(अ) ऐल्कोहॉल एवं फिनोल के लिए:

एक छोटे गोल पेंदे के फ्लास्क में 0.5 मिली या 0.5 ग्राम कार्बनिक योगिक को लेते है, इसके बाद इसमें लगभग 3.0 ml ऐसिटिक ऐनहाइड्राइड तथा अल्पमात्रा में सोडियम ऐसीटेट मिलाते हैं, फ्लास्क के ऊपर वायुसंघनित्र लगाकर अभिक्रिया मिश्रण को जल ऊष्मक के ऊपर रखकर 10-15 मिनट के लिए गर्म करते हैं। अभिक्रिया मिश्रण को कमरे के ताप पर ठण्डा करके इसको एक बीकर जिसमें लगभग 50 मिली ठण्डा पानी हो, स्थानान्तरित करते हैं। इस प्रकार प्राप्त ठोस को छनित पत्र के द्वारा छानकर सुखा लेते हैं। प्राप्त ठोस योगिक को एथिल ऐल्कोहॉल (एथेनॉल) द्वारा क्रिस्टलीकृत करते हैं

$$R-OH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O \longrightarrow ROCOCH_3 + CH_3COOH$$

(ब) कार्बोहाइड्रेट के लिए :

कार्बोहाइड्रेट के व्युत्पन्न भी उपर लिखित विधि द्वारा ही बनाये जाते है लेकिन इसमें ऐसिटिक ऐनहाइड्राइड की मात्रा ज्यादा लेनी पड़ती है क्योंकि कार्बोहाइड्रेट में हाइड्रॉक्सिल समूह की संख्या ज्यादा होती है तथा अभिक्रिया मिश्रण को 2-3 घटें के लिए गर्म करना पड़ता है।

(स) ऐमीनो यौगिकों के व्युत्पन्न:

ऐमीनो यौगिकों के ऐसिटिल व्युत्पन्न भी आसानी से बन जाते हैं,

एक गोल पेंदें के फ्लास्क में 0.5 मिली. या 0.5 ग्राम कार्बनिक यौगिक को लेकर उसमें 1-2 मिली ऐसिटिक ऐनहाइड्राइड तथा कुछ मात्रा सोडियम ऐसीटेट डालकर मिलाते है। यदि ऐमीनो योगिक

पूर्ण रूप से विलेय न हो तो 1-2ml ऐसिटिक अम्ल मिलाकर जल ऊष्मक पर 25-30 मिनट तक गर्म करते है । अभिक्रिया मिश्रण को कुछ देर ठण्डा करके एक बीकर जिसमें ठण्डा जल रखा हो, धीरे-धीरे डालते है तथा बीकर को थोड़ी देर तक रखते हैं ठोस अवक्षेप को छान कर तथा शुद्ध ठण्डे जल से धोकर सुखा लेते है । तत्पश्चात् ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।

$$R\ NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow RNHCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$ArNH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow ArNHCOCH_3 + CH_3COOH$$

2. **पिक्रेट व्युत्पन्न** :

एक परखनली में 0.5 g या 0.5ml कार्बनिक योगिक को बेन्जीन या ऐल्कोहॉल की कम से कम मात्रा में घोलते है । पिक्रिक अम्ल को भी बेंजीन या एल्कोहॉल की कम से कम मात्रा में घोलकर संतृप्त विलयन तैयार करते है । पिक्रिक अम्ल के विलयन को कार्बनिक यौगिक के विलयन में मिलाकर, हिलाकर जल ऊष्मक पर रखकर 60-70^{0}C पर 5-10 मिनट तक गर्म करते है । अभिक्रिया के पश्चात अभिक्रिया मिश्रण को कमरे के ताप पर ठण्डा करते है । यौगिक के पिक्रेट व्युत्पन्न क्रिस्टलीकृत हो जाते है । इसको छानकर ऐल्कोहॉल से यदि आवश्यक हो तो क्रिस्टलित करते है । (यहां पर यह ध्यान रखना होगा कि कार्बनिक यौगिक तथा पिक्रिक अम्ल को समान विलायक में ही घोलना चाहिए)

3. बेन्जोऐट व्युत्पन्न :

एक गोल पेंदे के फ्लास्क (या कोनीकल फ्लास्क) में 0.5 मिली या 0.5 मिली कार्बनिक पदार्थ को लेकर उसको 2-3 मिली ऐसीटोन में विलेय करते है । इसके पश्चात् फ्लास्क में लगभग 10 मिली $/NaCH$ विलयन मिलाकर 2 मिली बेन्जोऐल क्लोराइड धीरे-धीरे डालकर हिलाते है, फ्लास्क के मुँह को कार्क के द्वारा बन्द कर देते हैं, तथा ठण्डे जल या बर्फ में 15-20 मिनट रखकर हिलाते है । अब अभिक्रिया मिश्रण को एक बीकर जिसमें ठण्डा जल या बर्फ हो, डालते हैं । बेन्जोऐट व्युत्पन्न ठोस रूप में प्राप्त होगा जिसे छानकर जल से अच्छी तरह धोकर, (जिससे बेन्जोऐल क्लोराइड पूर्ण रूप से निकल जाए) सुखाकर ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।

$$ROH + C_6H_5COCl \rightarrow ROCOC_6H_5 + HCl$$

$$RNH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow RNHCOC_6H_5 + HCl$$

$$R_2NH + C_6H_5COCl \longrightarrow R_2NCOC_6H_5 + HCl$$

4. ऐमाइड व्युत्पन्न :

एक 50 ml के छोटे गोल पेन्दी के फ्लास्क में 0.5 ग्राम ठोस या 0.6 मिली यौगिक को लेकर उसमें लगभग 1 मिली थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) या 0.5 ग्राम फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड (PCl_5) मिलाकर 20-25 मिनट तक वायु संघनित्र लगाकर गर्म करते है । इस अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐसिड क्लोराइड व्युत्पन्न बनता है । अभिक्रिया मिश्रण को कमरे के ताप तक ठण्डा करके उसमें धीरे-धीरे 5 मिली ठण्डा सान्द्र अमोनिया विलयन मिलाते हैं, अमोनिया विलयन डालते ही तीव्र अभिक्रिया होती है, इसलिए फ्लास्क को ठण्डे बर्फ युक्त जल में रखकर ठण्डा करते है । रंगहीन (सफेद) क्रिस्टलीय ठोस अवक्षेप प्राप्त होता है जिसे छानकर, ठण्डे जल से धोकर, जल तथा ऐल्कोहॉल के मिश्रण से क्रिस्टलित करते हैं।

$$RCOOH + SOCl_2 RCOCl + HCl\uparrow + SO_2\uparrow$$
$$RCOOH + PCl5 RCOCl + HCl\uparrow + POCl_3$$
$$RCOCl + NH_3 \rightarrow RCONH_2 + HCl$$

नोट : ऐसिटैमाइड जल में अधिक घुलनशील होने के कारण इसे पृथक करना कठिन होता है ।

6.4 एनिलाइड व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Anilide Derivatives) :

50 मिली के एक गोल पेन्दी के फ्लास्क में 0.5 ग्राम या 0.5 मिली कार्बनिक योगिक लेकर इसमें 2 मिली $SOCl_2$ या PCl_5 मिलाते हैं । अभिक्रिया मिश्रण को 20-25 मिनट तक वायु संघनित्र लगाकर गर्म करते हैं, इस अभिक्रिया में ऐसिड क्लोराइड व्युत्पन्न बनता है । इसके बाद अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करके इसमें लगभग 4-5 मिली ईथर ऐसीटोन या बेंजीन मिलाकर हिलाने के पश्चात् 1 मिली ऐनिलीन मिलाते हैं तथा फ़्लास्क को बर्फ युक्त जल या ठण्डे जल मे रखकर ठण्डा करते हैं । फ्लास्क या अभिक्रिया मिश्रण के ठण्डे हो जाने के पश्चात् उसमें 15 मिली NaOH विलयन मिलाते हैं तथा हिलाते रहते है । ऐनिलाइड का श्वेत अवक्षेप प्राप्त होगा जिसे छानकर, तनु HCl से धोते है जिससे कि ऐनिलीन की अधिकता यदि हो तो निकल जाए । इसके बाद जल से धोकर (HCl हटाने के लिए) जल तथा एल्कोहॉल के मिश्रण से क्रिस्टलित करते है ।

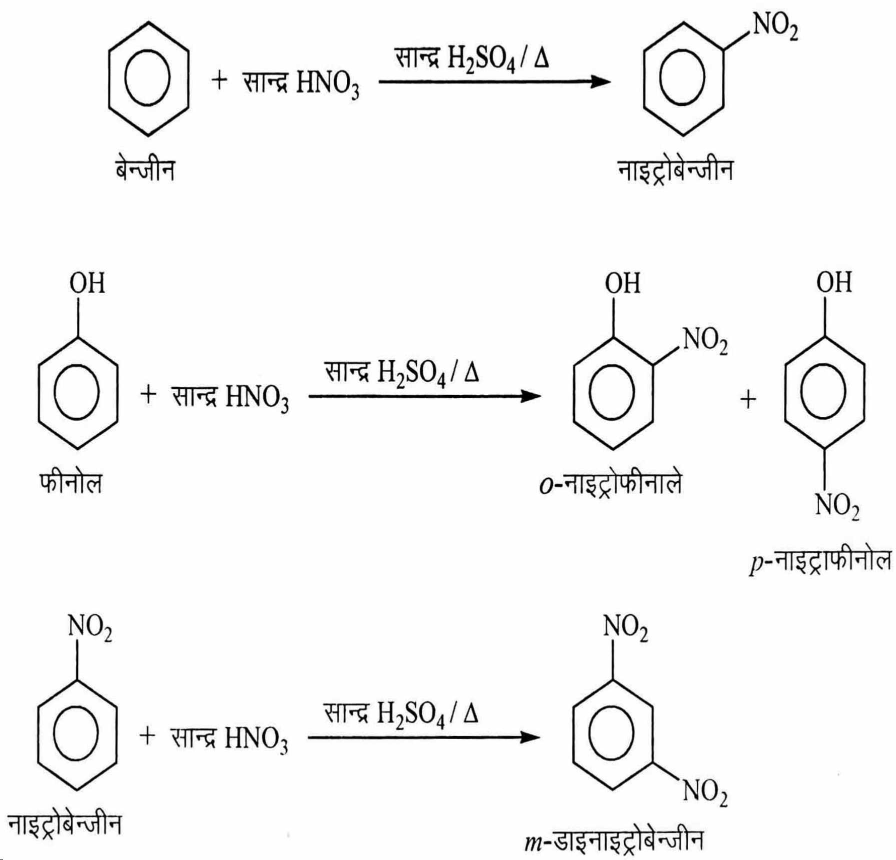
$$RCOOH + SOCl_2 \rightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$
$$RCOOH + PCl_5 \rightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$
$$RCOCl + C_6H_5NH_2 \rightarrow RCONHC_6H_5 + HCl$$

6.5 नाइट्रो व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Nitro Derivatives) :

इस अभिक्रिया को शुरू करने से पहले नाइट्रीकरण मिश्रण तैयार किया जाता है, एक छोटे शंक्वाकार फ्लास्क में 4 मिली सान्द्र H_2SO_4 लेकर उसमें 2 मिली सान्द्र HNO_3 बूँद-बूँद करके मिलाते है तथा मिश्रण को ठण्डे जल या बर्फ पर रखकर ठण्डा करते हुए हिलाते रहते हैं ।

इसके पश्चात् कार्बनिक यौगिक (0.5 ग्राम या 0.5 मिली) को एक शुष्क क्वथन नली या गोल पैंन्दी के फ्लास्क में लेकर उसमें नाइट्रीकरण मिश्रण को धीरे-धीरे मिलाते है । नाइट्रीकरण मिश्रण को पूरा मिलाने के बाद अभिक्रिया मिश्रण को जल ऊष्मक पर 10 मिनट के लिए गर्म करते हैं ।

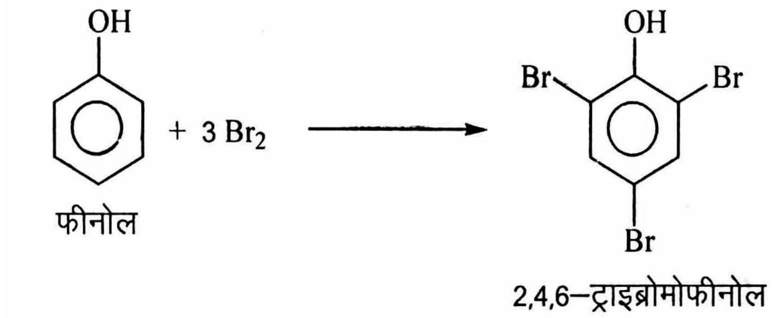
अभिक्रिया की पूर्णता ज्ञात करने के लिए अभिक्रिया मिश्रण की कुछ बून्दे ठण्डे जल युक्त बीकर में डालते हैं यदि ठोस यौगिक प्राप्त होता है तो अभिक्रिया पूर्ण मानी जाती है । इसके पश्चात अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डे जल युक्त उसी बीकर या दूसरे बीकर में स्थानान्तरित करते हैं । ठोस नाइट्रो व्युत्पन्न पृथक हो जाता है जिसे छानकर, धोकर तथा क्रिस्टलित कर लेते हैं निम्न योगिकों के नाइट्रो व्युत्पन्न आसानी से बनाए जा सकते हैं ।

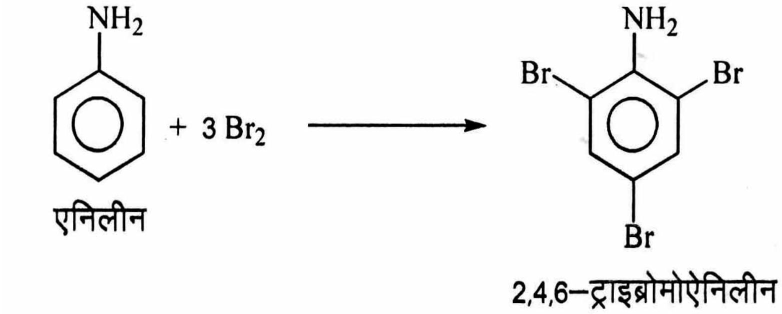


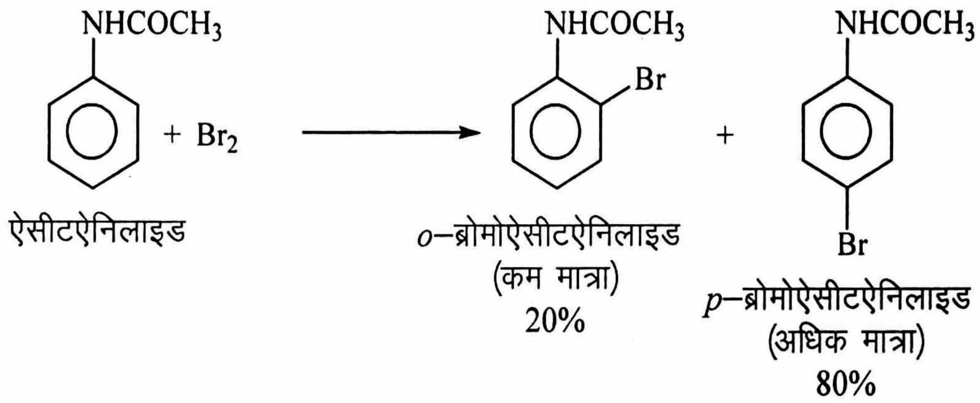
6.6 ब्रोमो व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Bromo Derivatives):

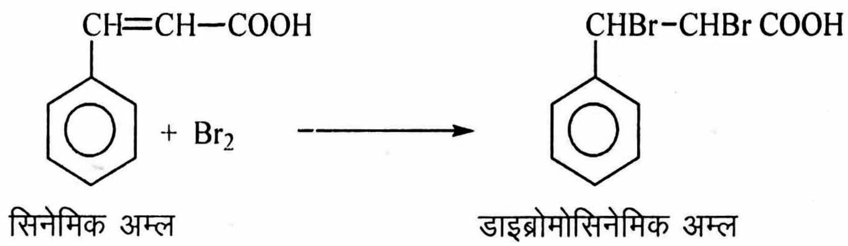
एक शंक्वाकार फ्लास्क मे 0.5 ग्राम या 0.5 मिली कार्बनिक यौगिक को लेकर उसे ग्लेशल ऐसीटिक अम्ल की कम से कम मात्रा में विलेय करते हैं । इस विलयन में धीरे-धीरे ग्लेशल ऐसीटिक अम्ल में बने ब्रोमीन विलयन को बूँद-बूँद करके लगातार हिलाते हुए मिलाते रहते हैं जब तक कि हल्का पीला / भूरा रंग प्राप्त ना हो जाए, अब रंग हल्का नहीं पड़ेगा।

अभिक्रिया मिश्रण को 5-10 मिनट के लिए कमरे के ताप पर रखकर तत्पश्चात एक बीकर जिसमें ठण्डा जल या बर्फ युक्त जल (50-100 मिलि.) हो, धीरे-धीरे डालते हुए हिलाते रहना चाहिए । ब्रोमो व्युत्पन्न ठोस के रूप में पृथक हो जाएगा, जिसे छानकर 2-3 बार जल से धोकर (ब्रोमीन तथा ऐसीटिक अम्ल को हटाने के लिए) सुखाकर ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।





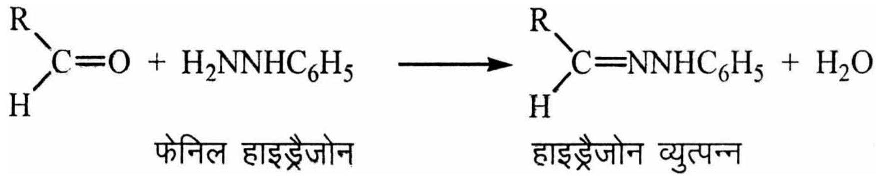




6.7 फेनिल हाइड्रैजोन एवं ओसाजोन व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Phenyl Hydrazone and Osazone Derivatives) :

(अ) एल्डिहाइड एवं कीटोन के व्युत्पन्न

0.5 ग्राम या 0.5 मिली कार्बनिक पदार्थ को ऐल्कोहॉल की कम से कम मात्रा में विलेय करके इसमें 2-3 मिली फेनिलहाइड्रैजोन विलयन तथा 2-3 बूँद ऐसीटिक अम्ल मिलाते हैं अभिक्रिया मिश्रण को जल ऊष्मक पर लगभग 10 मिनट के लिए गर्म करते हैं । अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करने पर ठोस अवक्षेप प्राप्त होता है जिसे छानकर, जल से धोकर ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलीकृत कर लेते है ।



2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजोन व्युत्पन्न.

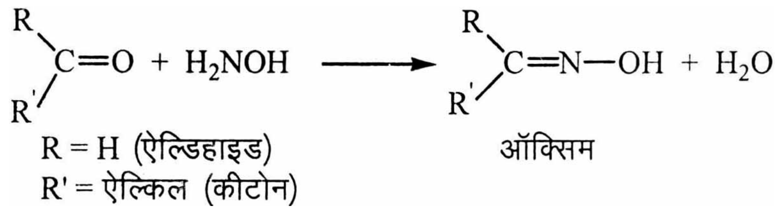
0.5 ग्राम या 0.5 मिली कार्बनिक पदार्थ को एक शुष्क परखनली या क्वथन नली में लेकर ऐल्कोहॉल में विलेय करके उसमें 2-4 मिली अभिकर्मक मिलाते है ।

इसके बाद 2 बूँद सान्द्र H_2SO_4 की मिलाकर 3-5 मिनट के लिए जल ऊष्मक पर हल्का गर्म करते हैं, अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करने पर 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रैजोन का पीला अवक्षेप प्राप्त होता है । जिसे छानकर, जल से धोकर, सुखाकर ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलीकृत करते हैं ।

ऑक्सिम व्युत्पन्न :

कार्बोनिल योगिक (एल्डिहाइड या कीटोन) की हाइड्रॉक्सिल ऐमीन के साथ अभिक्रिया कराने पर ऑक्सिम प्राप्त होते हैं।

एक शंक्वाकार फ्लास्क में 0.5 ग्राम हाइड्रॉक्सिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड को 3 मिली जल में घोलते हैं । इसके बाद 2 मिली 10% NaOH विलयन मिलाकर इस मिश्रण को एक गोल पेन्दी के फ्लास्क में जिसमें कि 0.5 ग्राम या 0.5 मिली कार्बनिक योगिक का ऐल्कोहॉल में बना विलयन रखा हो, मिश्रित करते है । वायु संघनित्र लगाकर 15-20 मिनट तक जल ऊष्मक पर गर्म करते हैं । इसके पश्चात अभिक्रिया मिश्रण को बर्फ में ठण्डा करते हैं प्राप्त अवक्षेप को छानकर जल से धोकर, सुखाकर बेन्जीन या एल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।



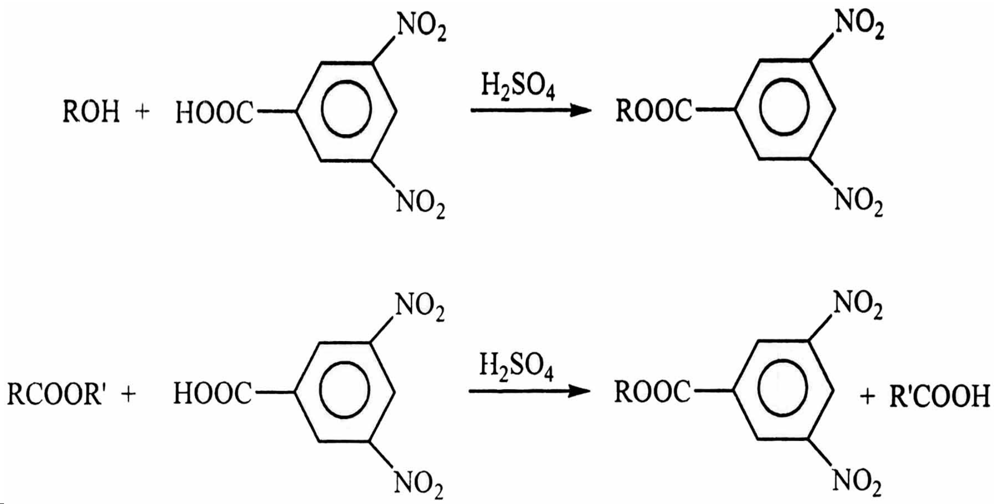
3,5 डाइनाट्रोबेन्जोएट व्युत्पन्न

यह विधि ऐल्कोहॉल एवं एस्टर के व्युत्पन्न बनाने के लिए उपयोगी हैं ।

ऐल्कोहॉल एवं एस्टर के व्युत्पन्न :

एक गोल पेन्दे के फ्लास्क में 0.5 ग्राम या 0.5 मिली कार्बनिक पदार्थ लेकर उसमें 0.8-1.0 ग्राम 3,5-डाइनाइट्रोबेन्जोइक अम्ल तथा 2 बूँद सान्द्र H_2SO_4 की डालते हैं । जल संघनित्र लगाकर 10-15 मिनट हिलाते हुए जल ऊष्मक पर गर्म करते हैं ।

इस प्रकार पदार्थ और अभिकर्मक आपस में घुल जाएंगे । अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करने के पश्चात Na_2CO_3 विलयन मिलाकर क्षारीय करते हैं । व्युत्पन्न ठोस के रूप में प्राप्त होता है जिसे छानकर, जल से धोकर, सुखाकर, ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलीकरण करते हैं ।



6.8 जल अपघटन द्‍वारा व्युत्पन्न बनाना (Preparation of Derivatives by Hydrolysis) :

क्वथन नली या परखनली में 0.5 ग्राम या 0.5 मिलि. कार्बनिक योगिक लेकर उसे 10 मिलि. $NaOH$ का 10% विलयन मिलाते है (क्षारीय अपघटन) या 10 मिलि. सान्द्र HCl मिलाते है (अम्लीय अपघटन) अभिक्रिया मिश्रण को 30 मिनट तक गर्म करने के पश्चात उदासीन (क्षारीय अपघटन करने पर तनु HCl या H_2SO_4 तथा अम्लीय अपघटन करने पर तनु NaOH या Na_2CO_3 विलयन को प्रयोग में लिया जाता है) किया जाता है ।

$RCOOR^1 + NaOH \rightarrow RCOONa + R^1OH$

$RCONH_2 + NaOH \rightarrow RCOONa + NH_3$

$RCOONa + HCl \rightarrow RCOOH + NaCl$

$RCOOR^1 + H_2O \xrightarrow{HCl} RCOOH + R^1OH$

$RCONH_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + NH_3$

क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट ($KMnO_4$) के साथ ऑक्सीकरण :

एक गोल पेन्दे के फ्लास्क में 0.5 ग्राम या 0.5 मिली यौगिक लेते हैं, इसमें 5 मिली जल तथा 10 मिली $KMnO_4$ विलयन मिलाते है मिश्रण को उबालने के पश्चात इसमें धीरे-धीरे 3-4%$KMnO_4$ विलयन तब तक डालते है जब तक $KMnO_4$ विलयन का गुलाबी रंग हल्का होना बन्द न हो जाए । अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करके छान लेते है । छनित को तनु HCl से अम्लीय करते हैं, प्राप्त अवक्षेप को छान कर गर्म जल या जल तथा ऐल्कोहॉल के मिश्रण से क्रिस्टलित करते हैं ।

$$C_6H_5CH_2OH + 2[O] \xrightarrow{NaOH/KMnO_4/\Delta} C_6H_5COOH + H_2O$$

बेंजिल ऐल्कोहॉल — बेंजोइक अम्ल

$$C_6H_5CHO + [O] \xrightarrow{NaOH/KMnO_4/\Delta} C_6H_5COOH$$

बेंजल्डिहाइड

$$C_6H_5CH_3 + 3[O] \xrightarrow{NaOH/KMnO_4/\Delta} C_6H_5COOH + H_2O$$

आयोडोफॉर्म व्युत्पन्न :

एक क्वथन नली या 50 मिली गोल धारिता के फ्लास्क या बीकर में 1 मिली कार्बनिक पदार्थ लेकर उसमें 1 ग्राम पोटेशियम आयोडाइड (KI), 4 मिली जल तथा 3-4 मिली 5% सोडियम हाइपोक्लोराइट विलयन धीरे-धीरे हिलाते हुए डालते हैं । कुछ देर बाद आयोडोफॉर्म के पीले क्रिस्टल बनने लगेंगे । अभिक्रिया मिश्रण को 15-20 मिनट के लिए कमरे के ताप पर रख देते हैं । प्राप्त ठोस को छान कर जल से धोकर अलग कर लेते हैं तथा सुखा लेते हैं, इस प्रकार प्राप्त पीले ठोस पदार्थ को ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते है ।

दूसरी विधि :

एक फ्लास्क में 0.5 ग्राम (0.5 मिली) कार्बनिक पदार्थ को लेकर इसमे 3 मिली जल व 2 मिली 10% NaOH विलयन मिलाते हैं । इसमें आयोडीन विलयन (1 ग्राम I_2,+2 ग्राम KI +10 मिली जल) को बूंद-बूंद करके लगातार हिलाते हुए तब तक डालते हैं जब तक कि विलयन का रंग गहरा बैंगनी नहीं हो जाता, अभिक्रिया मिश्रण को जल ऊष्मक पर रख कर तब तक गर्म करते है जब तक कि पीला अवक्षेप प्राप्त नहीं हो जाता । फ्लास्क को ठण्डा करके प्राप्त ठोस को छान कर धोकर सुखा लेते हैं तथा ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।

$$NaOH + I_2 \rightarrow NaOI + H_2O$$

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-R + NaOI \longrightarrow CH_3CHO + NaI + ROH$$

$$CH_3CHO + 3NaOI \rightarrow I_3CCHO + 3NaOH$$

$$I_3CCHO + NaOH \rightarrow CHI_3\ HCOONa$$

आयोडोफॉर्म

6.10 शब्दावली (Glossary) :

कार्बनिक व्युत्पन्न	–	Organic Derivatives
एसीटिलीकरण अभिक्रिया	–	Acetylation Reaction
कार्बनिक विलायक	–	Organic Solvents
जल अपघटन अभिक्रिया	–	Hydrolysis Reaction

6.11 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Elementary Practical Organic Chemistry, Vol.I & IIby Vogel

2. Adavanced Practical Organic Chemistry, J.Leonard,B.Lygo & G. Procter
3. Comprehensive Practical Organic Chemistry by V.K Ahluwalia and S.Dhingra.
4. Advanced Practical Organic Chemistry by F.G.Mann and B.C Saunders

इकाई7

कार्बनिक यौगिकों का संश्लेषण या बनाना (SYNTHESIS OR PREPARATION OF ORGANIC COMPOUND)

इकाई की रूपरेखा

7.0 उद्देश्य

7.1 प्रस्तावना

7.2 एसीटिलीकरण क्रिया द्वारा योगिकों का संश्लेषण

7.3 सैलिसिलिक अम्ल से ऐस्पिरिन का निर्माण

7.4 एनिलीन से बैंजिनिलाइड का निर्माण

7.5 नाइट्रोबेन्जीन से m-डाइनाइट्रोबेन्जीन का निर्माण

7.6 ऑक्सीकरण अभिक्रिया

7.7 टालूईन से बैन्जोइक अम्ल बनाना

7.8 डाईएजोटीकरण अभिक्रिया

7.9 ब्रोमोनीकरण क्रिया

7.10 शब्दावली

7.11 संदर्भ ग्रंथ

7.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप विभिन्न महत्वपूर्ण कार्बनिक यौगिकों के विरचन के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे

1. एसीटिलीकरण क्रिया द्वारा एनीलाइड का संश्लेषण करना ।
2. बेन्जोलीकरण क्रिया द्वारा बेन्जेनीलाइड बनाना ।
3. नाइट्रीकरण द्वारा नाइट्रो यौगिकों का विरचन ।
4. डाईएजोटीकरण क्रिया द्वारा मैथिल ऑरेंज का विरचन ।
5. ब्रोमोनीकरण द्वारा p -ब्रोमो यौगिकों का विरचन ।

7.1 प्रस्तावना (Introduction) :

कार्बनिक रसायन का इतिहास लगभग 200 वर्ष ही पुराना है । इतने कम समय में लाखों कार्बनिक यौगिक संश्लेषित किये जा चुके हैं । किसी उत्पाद को प्राप्त करने के लिए क्रियाकारक की एवं अभिकर्मक की कितनी मात्रा लेकर एवं कितने समय तक अभिक्रिया की जायें जिससे कि उत्पाद

सही मात्रा में और शुद्ध मात्रा में प्राप्त हो । संश्लेषण की विधियों को प्रायोगिक रुप से समझाना ही इस इकाई का मूल आधार है ।

7.2 एसीटिलीकरण क्रिया द्वारा यौगिकों का संश्लेषण (Synthesis of the Compound by Acetylation Reaction)

(अ) एसीटिलीकरण (Acetylation) अभिक्रिया

कार्बनिक योगिक जैसे ऐल्कोहॉल, फिनोल, ऐमीन आदि में एसीटिल ($COCH_3$) समूह को जोड़ना या लगाना ही ऐसीटिलीकरण अभिक्रिया कहलाती है । इस अभिक्रिया में एक सक्रिय हाइड्रोजन का प्रतिस्थापन ऐसीटिल ($COCH_3$) समूह से हो जाता है । यह अभिक्रिया ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड तथा ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति में सम्पन्न होती है।

$$ROH + CH_3COCl \rightarrow ROCOCH_3 + HCl$$

$$C_6H_5OH + CH_3COCl \rightarrow C_6H_5OCOCH_3 + HCl$$

$$RNH_2 + CH_3COCl \rightarrow RNHCOCH_3 + HCl$$

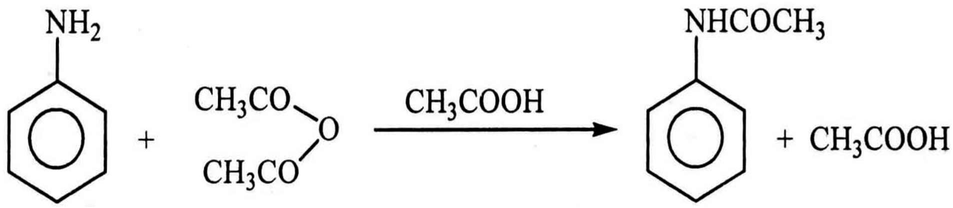
$$ROH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COOH} ROCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$C_6H_5OH + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COOH} C_6H_5OCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$RNH_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COOH} RNHCOCH_3 + CH_3COOH$$

एनिलीन से ऐसीटऐनिलाइड बनाना (Preparation of acetanilide from aniline)

सिद्धान्त. जब एनिलीन को ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड और ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति में उबालते (Reflux) हैं तो ऐसीटेऐनिलाइड बनता है ।



अभिकर्मक :

(1) ऐनिलीन : 5 मिली

(2) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड : 5 मिली

(3) ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल : 10 मिली

आवश्यक उपकरण :

(1) 50 मिली या 100 मिली धारिता का गोल पेन्दे का फ्लास्क

(2) वायु संघनित्र या जल संघनित्र

(3) 250 मिलि. का बीकर

विधि : गोल पेन्दे (50 मिली या 100 मिली) के फ्लास्क में 5 मिलि. ऐनिलीन लेकर 10 मिली ऐसीटिक अम्ल में विलेय करके 5 मिली ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड मिलाते हैं तथा पोर्सिलीन के 2-3 टुकड़े डालते है । फ्लास्क के ऊपर संघनित्र लगाकर धीरे-धीरे उबालते हैं । अभिक्रिया मिश्रण को 25-30

मिनट तक धीरे- धीरे गर्म करते रहते हैं, अभिक्रिया की पूर्णता को निश्चित करने के लिए अभिक्रिया मिश्रण की कुछ बूंदे (2-5) एक बीकर जिसमें ठण्डा जल या बर्फ युक्त जल रखा हो स्थानान्तरित करते हैं यदि ठोस प्राप्त होता है तो अभिक्रिया पूर्ण हो गयी है । यदि ठोस पदार्थ प्राप्त नहीं हो तो अभिक्रिया मिश्रण को कुछ देर (1 0-15 मिनट) और गर्म करते हैं । अभिक्रिया पूर्ण होने के पश्चात अभिक्रिया मिश्रण को एक बीकर जिसमें 100- 150 मिली ठण्डा जल या बर्फ युक्त जल रखा हो उसमें स्थानान्तरित करते हैं तथा काँच की छड़ से हिलाते रहते हैं । प्राप्त ठोस को छानकर, जल से अच्छी तरह धोकर सुखा लेते हैं ।

इस प्रकार जो ठोस पदार्थ प्राप्त होता है उसको जल की अल्प मात्रा में गर्म करके घोल कर क्रिस्टलीकरण करते हैं । उत्पाद एकदम सफेद या रंगहीन प्राप्त होना चाहिए ।

यदि प्राप्त उत्पाद में रंग हो तो उसे जल या ऐल्कोहॉल या जल तथा ऐल्कोहॉल के मिश्रण में 2-3 ग्राम चारकोल डालकर 2-3 मिनट तक उबालने के बाद गर्म-गर्म छान लेते है । छनित को ठण्डा करने के पश्चात् प्राप्त ठोस को छान लेते है तथा ठण्डे जल से धोकर सुखा लेते हैं, प्राप्त उत्पाद ऐसीटऐनिलाइड सफेद (रंगहीन) चमकदार क्रिस्टल प्राप्त होते हैं ।

लब्धि	=	5 ग्राम
गलनांक	=	113^0C

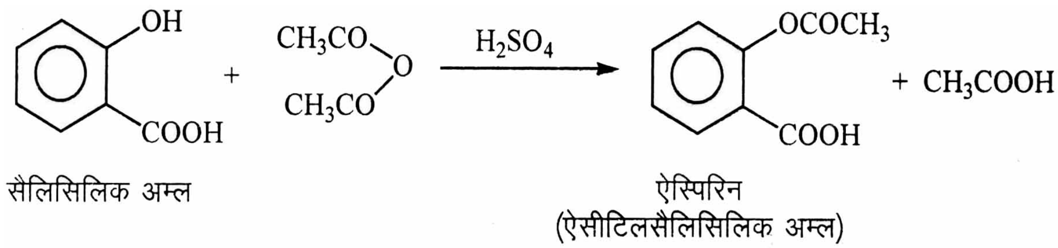
सावधानी

1. अभिक्रिया मिश्रण को लम्बे समय तक गर्म नहीं करना चाहिए ।
2. 2. अभिक्रिया की पूर्णता जानने के लिए अभिक्रिया मिश्रण की कुछ बूंदे (4-5 बूंदे) ठण्डे जल (10 मिली) में डालकर देखनी चाहिए । यदि ठोस पदार्थ मिलता है तो अभिक्रिया पूर्ण हो गयी है ।
3. अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डे जल में स्थानान्तरित करने से पहले ठण्डा करना आवश्यक है ।

7.3 सैलिसिलिक अम्ल से ऐस्पिरिन का निर्माण (Preparation of Aspirin Salicylic Acid) :

अभिक्रिया :

सैलिसिलिक अम्ल का ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड द्वारा ऐसीटिलीकरण अभिक्रिया के फलस्वरूप ऐस्पिरिन बनती है ।



अभिकर्मक :

(1) सैलिसिलिक अम्ल	:	5 ग्राम
(2) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड	:	5 मिली
(3) सान्द्र H_2SO_4 (उत्प्रेरकीय मात्रा)	:	0.2 मिली

आवश्यक उपकरण :

(1) गोल धारिता का फ्लास्क

(2) थर्मामीटर

(3) बीकर

विधि :

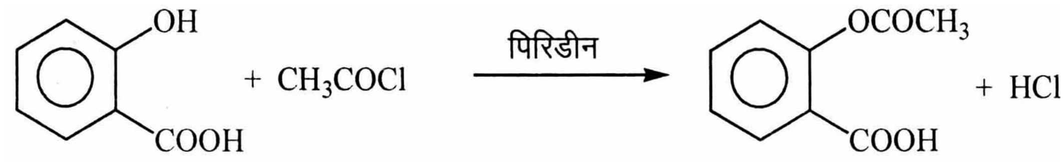
गोल पेन्दे के फ्लास्क में 5.0 ग्राम सैलिसिलिक अम्ल लेकर उसमें 5 मिली ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड तथा 0.2 मिली सान्द्र H_2SO_4 डालकर हिलाते हैं। अभिक्रिया मिश्रण में 1 या 2 पोर्सीलिन के टुकड़े डालकर 50-60^{0}C तापक्रम पर जल ऊष्मक के ऊपर 15-20 मिनट तक गर्म करते हैं। अभिक्रिया मिश्रण को कमरे के ताप पर ठण्डा करने के पश्चात एक बीकर जिसमें लगभग 100-150 मिली ठण्डा जल या बर्फ युक्त जल रखा हो, स्थानान्तरित करते हैं। ऐस्पिरिन ठोस पदार्थ के रूप में पृथक हो जाता है। जिसको छानकर जल से धोते हैं, ताकि एसीटिक ऐनहाइड्राइड की अधिकता और H_2SO_4 निकल जाए। ठोस पदार्थ को सुखाकर 50% एथेनॉल (ऐल्कोहॉल) की कम से कम मात्रा में विलेय करके तथा गर्म-गर्म छानकर कमरे के ताप पर क्रिस्टल बनने के लिए रख देते हैं। सुई के आकार के रंगहीन क्रिस्टल प्राप्त होते है।

लब्धि	:	5.5 ग्राम
भौतिक अवस्था	:	सुई के आकार के श्वेत क्रिस्टल
गलनांक	:	136-137^{0}C

द्वितीय विधि

यदि ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्रयोगशाला में उपलब्ध न हो तो ऐसीटिल क्लोराइड का उपयोग करके भी ऐस्पिरिन बनाया जाता है।

अभिक्रिया :



सैलिसिलिक अम्ल   ऐस्पिरिन

अभिकर्मक

(1) सैलिसिलिक अम्ल	:	5 ग्राम
(2) ऐसीटिल क्लोराइड	:	4 मिली
(3) पिरीडीन	:	5 मिली

आवश्यक उपकरण :

इससे पूर्व अभिक्रिया में दर्शाए गये है।

विधि:

एक गोल धारिता वाले फ्लास्क मे 5 ग्राम सैलिसिलिक अम्ल लेकर उसमें 5 मिली पिरीडीन मिलाकर घोलते है। पदार्थ यदि पूरी तरह से विलेय न हो तो जल ऊष्मक के ऊपर हल्का सा गर्म करते हैं, फिर भी अविलेय रहे तो 1-2 मिली पिरीडीन और मिलाते है। सैलिसिलिक अम्ल के पूर्ण विलेय होने के पश्चात 4.0 मिली ऐसीटिल क्लोराइड मिलाते हैं फ्लास्क को अच्छी तरह हिलाते हैं।

उष्माक्षेपी अभिक्रिया होगी, अभिक्रिया मिश्रण का तापक्रम 50-60^{0}C से ऊपर नहीं बढ़ना चाहिए। यदि तापक्रम 60^{0}C से ऊपर जाए तो फ्लास्क को जल में रखकर ठण्डा करते हैं । अभिक्रिया मिश्रण को 5 मिनट तक कमरे के ताप पर हिलाते हुए फिर संघनित्र लगाकर 15 मिनट के लिए जल ऊष्मक पर 60^{0}C पर गर्म करते हैं । अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा होने के बाद एक बीकर जिसमें 100-120 मिली ठण्डा जल या बर्फ युक्त जल रखा हो उसमें धीरे-धीरे डालते हैं । ठोस पदार्थ का पृथक होना ही अभिक्रिया की पूर्णता प्रदर्शित करता है । ठोस पदार्थ को छानकर, जल से धोकर सुखा लेते हैं । प्राप्त उत्पाद को जल तथा ऐसीटिक अम्ल (40-50%) या 50% ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते हैं ।

भौतिक अवस्था	:	रंगहीन, सुई के आकार के क्रिस्टल
लब्धि	:	5.5 ग्राम
गलनांक	:	135-137^{0}C

बेन्जोलीकरण अभिक्रिया (Benzoylation reaction)

ऐल्कोहॉल में उपस्थित हाइड्रोक्सी (-OH) समूह या ऐमीन में उपस्थित प्राथमिक ऐमीन ($-NH_2$), द्वितीयक ऐमीन (>NH) समूह के सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु का बेन्जोयल ($-COC_6H_5$) समूह द्वारा प्रतिस्थापन करना ही बेन्जोलीकरण कहलाता है । यह अभिक्रिया शोटन-बोमैन के नाम से प्रसिद्ध है । इस अभिक्रिया में कार्बनिक पदार्थ को 10% NaOH विलयन तथा बेन्जोयल क्लोराइड की उपस्थिति में तेजी (vigorous) से हिलाते हैं ।

$$ROH + C_6H_5COCl \rightarrow ROCOC_6H_5 + HCl$$

$$RNH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow RNHCOC_6H_5 + HCl$$

$$ArNH_2 + C_6H_5COCl \rightarrow ArNHCOC_6H_5 + HCl$$

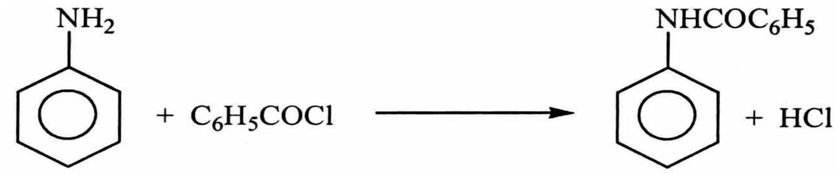
$$R_2NH + C_6H_5COCl \longrightarrow R_2NCOC_6H_5 + HCl$$

7.4 ऐनिलीन से बेन्जिनैलाइड का निर्माण (Preparation of Benzanilide from Aniline) :

सिद्धान्त

जब ऐनिलीन को बेन्जोयल क्लोराइड की थोड़ी सी अधिकता में तथा NaOH विलयन की उपस्थिति में तेजी से हिलाया जाता है तो एनिलीन का बेन्जोयल व्युत्पन्न प्राप्त होता है । बेन्जोयल क्लोराइड की अधिकता NaOH विलयन द्वारा जल अपघटित हो जाती है जिसके फलस्वरूप बेन्जोयल क्लोराइड, सोडियम बेन्जोएल तथा सोडियम क्लोराइड में बदल जाता है । दोनों उत्पाद जल में विलेय होते हैं जिनको जल से धोकर आसानी से अलग कर लेते है ।

अभिक्रिया :



एनिलीन बेन्जोयल क्लोराइड बैंजिनिलाइड

अभिकर्मक :

(1) ऐनिलीन : 5 मिली

(2) बेन्जोइल क्लोराइड : 5 मिली

(3) सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन (10%) : 40 मिली

उपकरण : 250 मिली. शंक्वाकार फ्लास्क, बीकर, कीप आदि

विधि

250 मिलि. के शंक्वाकार फ्लास्क में 5 मिलि. ऐनिलीन लेकर इसमें 40 मिलि.NaOH विलयन (10%) तथा 5 मिलि. बेन्जोयल क्लोराइड मिलाते हैं । फ्लास्क के मुंह पर कार्क लगाकर 10-15 मिनट के लिए तेज-तेज हिलाते है । अभिक्रिया के फलस्वरूप फ्लास्क गर्म हो जाता है जिसे बाहर से जल में रखकर ठण्डा करते रहते हैं । 20-25 मिनट में अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है (फ्लास्क से बेन्जोइल क्लोराइड की गन्ध नहीं आती है' ।) इसमें लगभग 100 मिली जल मिलाने पर सफेद ठोस पदार्थ प्राप्त होता है । प्राप्त ठोस को छानकर जल से धोकर (NaOH की अधिकता यदि हो तो दूर हो जाएगी) सुखा लेते हैं । उत्पाद को ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करने के बाद श्वेत क्रिस्टल प्राप्त होते हैं ।

लब्धि : 75 ग्राम

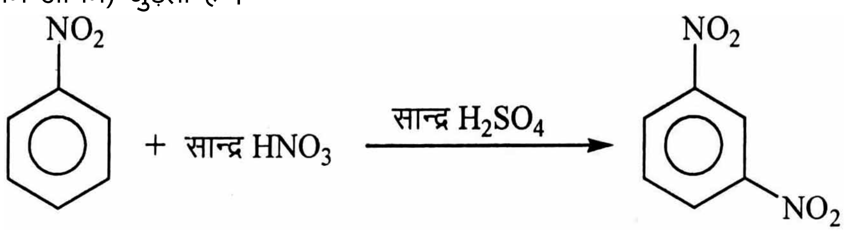
गलनांक : $162\text{-}163^{0}C$

7.5 नाइट्रोबेंजीन से m-डाइनाइट्रोबेंजीन बनाना (Preperation of Nitrobenzene from benzene) :

नाइट्रीकरण अभिक्रिया (Nitration reaction)

सिद्धान्त:

यह ऐरोमैटिक इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया हैं, जिसमें एक प्रोटोन (हाइड्रोजन) का नाइट्रो समूह द्वारा प्रतिस्थापन होता है । अभिक्रिया में H^+ (प्रोटोन) निकलता है तथा NO_2 (नाइट्रोनियम आयन) जुड़ता है ।



जब सान्द्र HNO_3 व सान्द्र H_2SO_4 की क्रिया कराते है तो नाइट्रोनियम आयन (NO_2) बनता है जो कि बेन्जीन नाभिक पर आक्रमण करके उत्पाद बनाता है ।

$$HONO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2\overset{+}{O}NO_2 + HSO_4^-$$

$$H_2\overset{+}{O}NO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_3\overset{+}{O} + \overset{+}{N}O_2 + HSO_4^-$$

$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_3\overset{+}{O} + \overset{+}{N}O_2 + 2HSO_4^-$$

---

*यदि गंध आए तो 10-20 मिलि. NaOH विलयन और मिलाकर अच्छी तरह से हिलाते हैं ।

नाइट्रीकरण अभिक्रिया शुरू करने से पहले नाइट्रीकरण मिश्रण तैयार करते है । इसके लिए 100 मिली का गोल पेन्दे का फ्लास्क या शंक्वाकार फ्लास्क लेकर उसमें 20 मिली सान्द्र H_2SO_4 अम्ल लेते है इसमें10 मिली सान्द्र HNO_3 अम्ल धीरे-धीरे बूंद-बूंद करके मिलाते हैं । अभिक्रिया के दौरान फ्लास्क गर्म होता है जिसे ठण्डे जल युक्त बर्तन में रखकर ठण्डा करते रहते है । इस प्रकार जब पूर्ण HNO_3 अम्ल मिल जाता है तो इस मिश्रण को नाइट्रीकरण मिश्रण कहते हैं ।

सान्द्र HNO_3 अम्ल एवं सान्द्र H_2SO_4 अम्ल का अनुपात हमेशा (1:2) या इससे अधिक (1:3) रखना चाहिए, क्योंकि H_2SO_4 अम्ल यहाँ पर H_2O का प्रोटोनेशन करके H_3O^+ बनाता है जिससे कि अभिक्रिया निरन्तर चलती रहती है अर्थात् जल बनते ही अभिक्रिया रूक जाएगी और उत्पाद कम प्राप्त होगा ।

अभिकर्मक:

(1) नाइट्रोबेंजीन	:	5 मिली
(2) सधूम या सान्द्र नाइट्रिक अम्ल	:	7 मिली
(3) सान्द्र सल्फ़्यूरिक अम्ल	:	14 मिली

विधि :

शुष्क 100 मिली के गोल पेन्दे के फ्लास्क में 7 मिली सघूम या सान्द्र HNO_3 अम्ल लेते है फ्लास्क को ठण्डे जल में रखते हुए इसमे 14 मिली सान्द्र H_2SO_4 अम्ल धीरे-धीरे मिलाया जाता है प्रत्येक योजन के बाद फ्लास्क को हिलाया

जाता है । जब सान्द्र H_2SO_4 अम्ल पूर्ण रूप से मिला लिया गया हो तो उसमे 5 मिली नाइट्रोबेंजीन धीरे-धीरे हिलाते हुए मिलाते है । फ्लास्क के मुंह पर वायु संघनित्र लगाकर अभिक्रिया मिश्रण को जल ऊष्मक पर गर्म करते हैं । 45 मिनट तक गर्म करने के पश्चात् ठण्डा करके अभिक्रिया मिश्रण की 4-5 बूंदे एक परखनली जिसमें ठण्डा जल रखा हो डाल देते है यदि ठोस प्राप्त होता है तो अभिक्रिया का पूर्ण होना जाना जाता है, यदि यहीं पर ठोस प्राप्त नहीं होता है तो मिश्रण को पुन: (10-15 मिनट) और गर्म करते है । अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करके ठण्डे जल युक्त बीकर में धीरे-धीरे डालते है तथा काँच की छड से हिलाते रहते है । m-डाइनाइट्रोबेंजीन हल्के पीले ठोस के रूप में पृथक हो जाता है । ठोस को छान लेते है तथा जल की अधिकता से धोकर (जिससे HNO_3 व H_2SO_4 निकल जाए) सुखा लेते है । इस प्रकार प्राप्त उत्पाद को ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते है ।

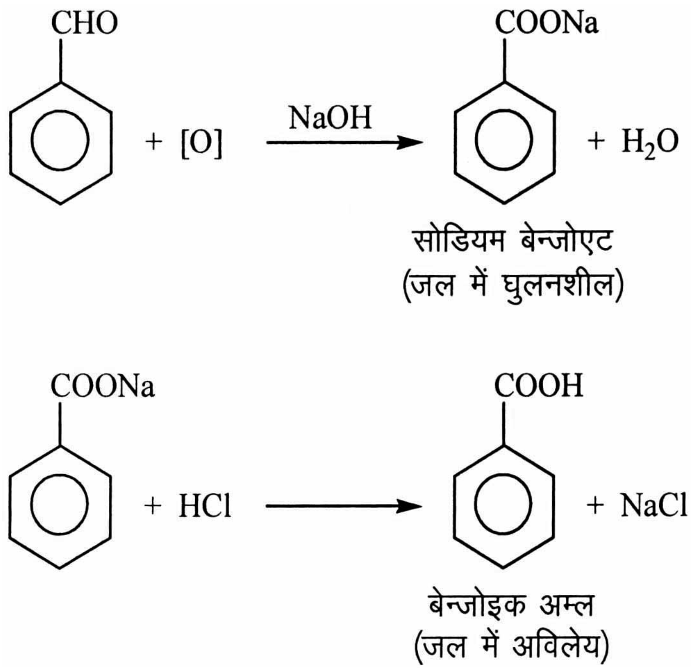
लब्धि	:	6 ग्राम
गलनांक	:	90^0C

7.6 ऑक्सीकरण अभिक्रिया (Oxidation Reaction) :

सिद्धान्त

क्षारीय माध्यम में बेंजेल्डिहाइड का पोटेशियम परमैंगनेट विलयन की उपस्थिति में बेंजोइक अम्ल में आक्सीकरण हो जाता है ।

$$2KMnO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{NaOH विलयन}} 2MnO_2 + 2KOH + 3[O]$$



अभिकर्मक :

(1) बेन्जैल्डिहाइड	:	5 मिली
(2) सोडियम हाइड्रोक्साइड विलयन (10%)	:	40-50 मिली
(3) पोटेशियम परमैंगनेट	:	10% जलीय विलयन
(4) तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	:	5 मिली

विधि

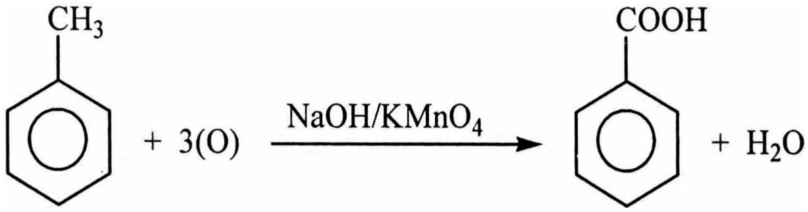
एक 250 मिली के गोल पेन्दे के फ्लास्क में 5 मिली बेन्जैल्डिहाइड, 40 मिली (10%) NaOH विलयन तथा 50 मिली पोटेशियम परमैंगनेट का विलयन (10%) लेते है । अभिक्रिया मिश्रण में पोर्सीलीन के दो तीन छोटे-छोटे टुकड़े डाल देते है । फ्लास्क के मुँह पर वायु संघनित्र लगाकर 45 मिनट तक धीरे-धीरे उबालते हैं । यदि $KMnO_4$ विलयन रंगहीन हो जाए तो इसकी और मात्रा मिलानी चाहिए । अभिक्रिया की पूर्णता बेन्जैल्डिहाइड की गन्ध नहीं आने से मालूम पड़ जाती है । अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करने के पश्चात छान लेते है । छनित को सान्द्र HCl से अम्लीकृत करते है । विलयन के अम्लीय होते ही बेन्जोइक अम्ल का सफेद अवक्षेप प्राप्त होता है जिसे छान कर जल से धोकर सुखा लेते है । यदि अभिक्रिया मिश्रण बैंगनी या भूरा काला हो तो सोडियम सल्फाइट (Na_2SO_4) मिलाने पर साफ किया जाता है । इस प्रकार प्राप्त उत्पाद को गर्म जल के द्वारा क्रिस्टलित करते है ।

भौतिक अवस्था : रंगहीन क्रिस्टल

लब्धि	:	4 ग्राम
गलनांक	:	121^0C

7.7 टालूईन से बेन्जोइक अम्ल बनाना (Preparation of Benzoic Acid from Toluene) :

अभिक्रिया:



अभिकर्मक:

(1) टालूईन	:	5 मिली
(2) पोटेशियम परमैंगनेट (10%विलयन)	:	100 मिली
(3) तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल	:	आवश्यकता के अनुसार

उपकरण : 500 मिली गोल पेन्दे का फ्लास्क, जल संघनित्र

विधि:

एक 500 मिली का गोल पेन्दे का फ्लास्क लेकर उसमे 5 मिली टालूईन, 100 मिली जल मिलाकर जल ऊष्मक पर गर्म करते है। एक शंक्वाकार फ्लास्क में 10 ग्राम $KMnO_4$ का 100 मिली जल में विलयन बनाते हैं। $KMnO_4$ के विलयन को गोल पेन्दे के फ्लास्क में धीरे-धीरे करके मिलाते रहते हैं। फ्लास्क को समय -समय पर हिलाते रहते है। $KMnO_4$ का गुलाबी रंग गायब होता रहेगा जब गुलाबी रंग का गायब होना या हल्का पड़ना बन्द हो जाए तो पोटेशियम परमैंगनेट विलयन का डालना बन्द कर देते है। अभिक्रिया मिश्रण को लगभग 45 मिनट तक गर्म करने के बाद ठण्डा करके उसमें सल्फ्यूरस अम्ल (H_2SO_4) मिलाते हे जिससे कि $KMnO_2$ का भूरा अवक्षेप जो कि अभिक्रिया के सम्पन्न होने में बनता है, घुल जाएगा, इस प्रकार प्राप्त विलयन को छान करके ठण्डा करते हैं। कुछ देर बाद रंगहीन ठोस पदार्थ प्राप्त होता है जिसको छानकर जल से धोकर सुखा लेते है। इस प्रकार प्राप्त पदार्थ को गर्म जल या ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलित करते है।

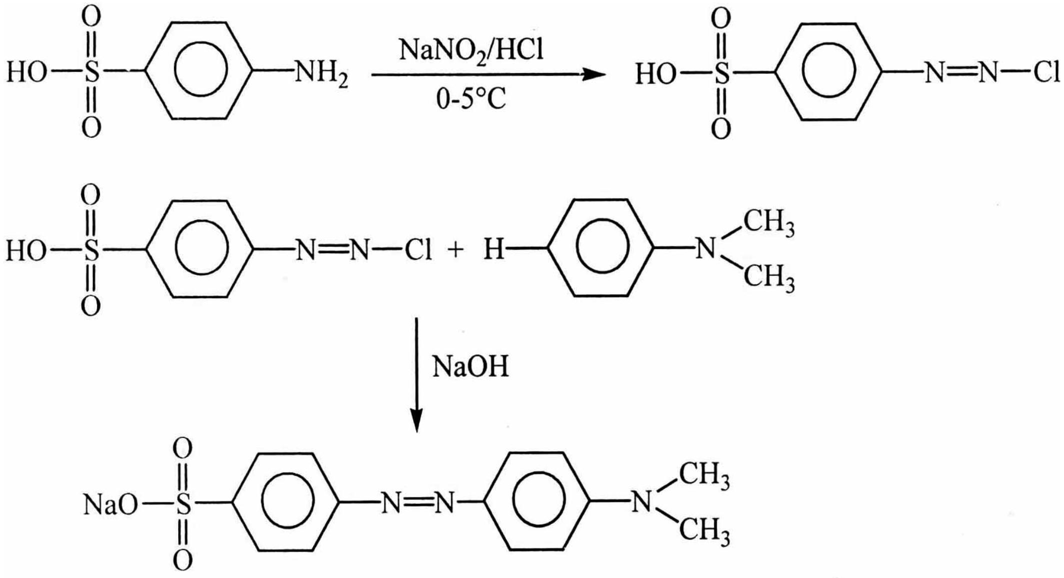
भौतिक अवस्था	:	ठोस रंगहीन क्रिस्टल
लब्धि	:	4 ग्राम
गलनांक	:	121^0C

7.8 डाईएजोटीकरण अभिक्रिया (Diazotization Reaction) :

सिद्धान्त

ऐरोमैटिक प्राथमिक ऐमीन की सोडियम नाइट्राइट ($NaNO_2$) व HCl की उपस्थिति में $0\text{-}5^0C$ पर अभिक्रिया कराने पर बेन्जीन डाइजोनियम क्लोराइड बनता है जिसको पुन: N,N-ऐल्किल ऐरोमैटिक

एमीन व्युत्पन्नों के साथ युग्मन (अभिक्रिया) कराने पर रंजक प्राप्त होते हैं । उदाहरण: डाइऐजोटीकृत उत्पाद का N,N-डाइमेथिल ऐनीलीन के साथ युग्मन अभिक्रिया कराने पर, मेथिल ऑरेंज बनता है ।



मेथिल ऑरेंज

अभिकर्मक :

(1) सल्फैनिलिक अम्ल	:	5.0 ग्राम
(2) सोडियम कार्बोनेट	:	2.0ग्राम
(3) सोडियम नाइट्राइट	:	2.0ग्राम
(4) N,N-डाइमेथिल ऐनिलीन	:	3.6ग्राम

(5) सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक (HCl) अम्ल

(6) तनु हाइड्रोक्लोरिक (HCl) अम्ल

(7) सोडियम क्लोराइड (NaCl)

(8) बर्फ

उपकरण: 50 मिलि. एवं 250 मिलि. के शंक्वाकार फ्लास्क, बीकर थर्मामीटर आदि

विधि :

(a) 50 मिलि. के शंक्वाकार फ्लास्क या क्वथन नली में 2.0 ग्राम $NaNO_2$ को 10 मिली जल में घोल लेते है ।

(b) इसी प्रकार 5.0 ग्राम सल्फैनिलिक अम्ल में 50 मिली जल मिलाकर 20 ग्राम सोडियम कार्बोनेट मिलाते है तथा अच्छी तरह हिलाकर विलयन बनाते है ।

उपर्युक्त बनाए गये दोनों विलयन को हिमकुण्ड (Ice bath) में रखकर 0-5^{0}C तक ठण्डा होने देते है । सोडियम नाइट्राइट के विलयन का तापमान जब 0-5^{0}C के बीच में आ जाए तो उसमें 6-8 मिलि. सान्द्र HCl धीरे-धीरे हिलाते हुए मिलाते है तथा तापमान 0-5^{0}C (बर्फ रखते हुए) के मध्य ही रहना चाहिए ।

(3) एक परखनली या बीकर में 3.6 ग्राम एनिलीन को लेकर 10 मिलि तनु HCl में विलयन बनाकर हिमकुण्ड में रखकर ठण्डा करते है ताकि ताप 0-5^{0}C रहे ।

इसके पश्चात् (a) सोडियम नाइट्राइट ($NaNO_2$) तथा HCl का हिमशितित विलयन उस फ्लास्क में मिलाते है जिसमे सल्फैनिलिक अम्ल का विलयन रखा गया हे । (अभिक्रिया मिश्रण को लगातार बर्फ में रखते है ।) (b) N,N-डाइमेथिल एनिलीन के विलयन को भी इस अभिक्रिया मिश्रण में मिलाते हुए हिलाते रहते है । लगभग 10 मिनट तक बर्फ में रखकर हिलाने के बाद 20 मिलि. 20%NaOH विलयन और 5 ग्राम NaCl (ठोस) इसमें डालते है । लाल नारंगी ठोस प्राप्त होगा,जिसे छान कर ठण्डे जल से धोकर सुखा लेते है । क्रिस्टलन करने के लिए गर्म जल का उपयोग करते है, Na लवण के रूप में प्राप्त इस रंजक का गलनांक निश्चित नहीं आता है । इसका रंजक के रूप में उपयोग होता है ।

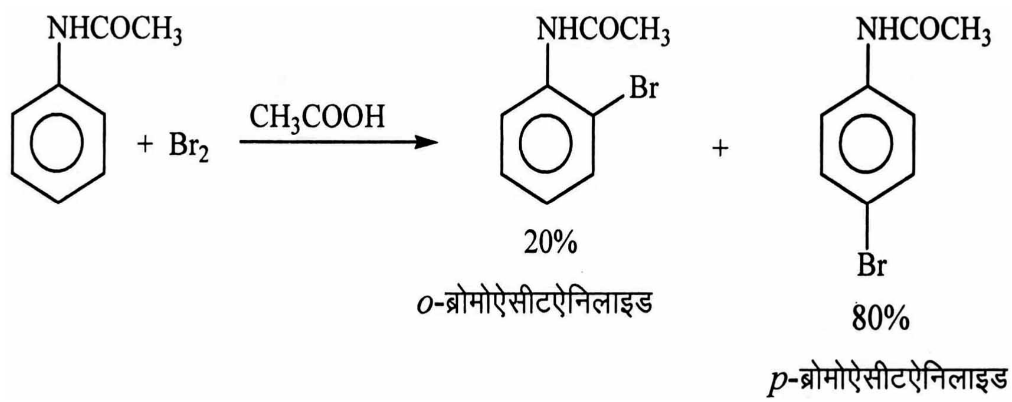
भौतिक अवस्था	:	नारंगी लाल क्रिस्टल / ठोस
लब्धि	:	6 ग्राम

7.9 ब्रोमोनीकरण अभिक्रिया (Bromonination Reaction) :

ऐसीटऐनिलाइड से p-ब्रोमोऐसीटऐनिलाइड बनाना (Preperation of p-bromoacetanilide from acetanilide)

सिद्धान्त :

ऐसीटऐनिलाइड को ऐसीटिक अम्ल में विलेय करके ब्रोमीन के द्वारा ब्रोमीनीकरण करते हैं । इस अभिक्रिया में p-ब्रोमोऐसीटएनिलाइड कम मात्रा में तथा p-ब्रोमोऐसीटऐनिलाइड मुख्य उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है।



o-ब्रोमोऐसीटऐनिलाइड की विलेयता ऐल्कोहॉल में अधिक होने के कारण क्रिस्टलन करते समय p-ब्रोमोऐसीटऐनिलाइड के क्रिस्टल छानने पर प्राप्त हो जाते है, तथा o-ब्रोमोऐसीटएनिलाइड छनित में उपस्थित रहता है जिसको कि ऐल्कोहॉल के आसवन करने के पश्चात प्राप्त किया जाता है ।

अभिकर्मक :

(1) ऐसीटऐनिलाइड	:	50 ग्राम
(2) ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल	:	आवश्यकतानुसार (10-15 मिली)
(3) ब्रोमीन	:	ब्रोमीन का ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल में 30% विलयन

(4) ऐल्कोहॉल : आवश्यकता अनुसार

उपकरण : बीकर, शंक्वाकार फ्लास्क

विधि

250 मिली के एक शंक्वाकार फ्लास्क में 5.0 ग्राम ऐसीटऐनिलाइड को 15 मिली ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल में घोलते है। एक ब्यूरेट की सहायता से ब्रोमीन का 30% विलयन जो कि ऐसीटिक अम्ल से बना हुआ है, धीरे-धीरे मिलाते है तथा फ्लास्क को हिलाते रहते है । अभिक्रिया के शुरू होने से ब्रोमीन विलयन रंगहीन होता रहेगा और जब अभिक्रिया मिश्रण का रंग हल्का नारंगी हो जाए तो ब्रोमीन विलयन मिलाना बन्द कर देते है और कमरे के ताप पर 15-20 मिनट रखने के बाद एक बीकर जिसमें 150-200 मिली बर्फ युक्त ठण्डा जल रखा हो डाल देते है । इस प्रकार प्राप्त ठोस को छानकर, जल से धोकर (जिससे ब्रोमीन एवं एसीटिक अम्ल निकल जाए) सुखा लेते है, और ऐल्कोहॉल से क्रिस्टलीकरण करते है।

भौतिक अवस्था	:	सफेद (रंगहीन) क्रिस्टल
लब्धि	:	6 ग्राम
गलनांक	:	167^0C

7.10 शब्दावली (Glossary) :

जल ऊष्मक	–	Water Bath
शंक्वाकार फ्लास्क	–	Conical flask
संश्लेषण या विरचन	–	Synthesis or Preparation
डाइएजोटीकरण क्रिया	–	Diazotisation Reaction

7.11 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Elementary Practical Organic Chemistry, Vol.I & II by Vogel.
2. 2.Advanced Practical Organic Chemistry by F.G Mann and B.C.Saunders.
3. Comprehensive Practical Organic Chemistry by V.K.Ahluwalia and S.Dhingra
4. Advanced Practical Organic Chemistry,J.Leonard, B.Lygo & G.Procter

इकाई 8

वैद्युत रसायन
(ELECTROCHEMISTRY)

इकाई की रूपरेखा

8.0 उद्देश्य
8.1 प्रस्तावना
8.2 चालकता
8.3 तुल्यांकी चालकता
8.4 तुल्यांकी चालकता व विशिष्ट चालकता में सम्बन्ध
8.5 आणविक चालकता
8.6 चालकता का निर्धारण
8.7 चालकता सेल
8.8 सेल नियतांक
8.9 कोलरॉउस का नियम
8.10 कोलरॉउस नियम के अनुप्रयोग
8.11 प्रयोग - 1
8.12 प्रयोग - 2
8.13 प्रयोग - 3
8.14 शब्दावली
8.15 संदर्भ ग्रन्थ

8.0 उद्देश्य (Objective) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे

1. वैद्युत चालकता एवं उसका निर्धारण ।
2. कोलरॉउस का नियम एवं उसके अनुप्रयोग ।
3. चालकता मूलक अनुमापन एवं अवक्षेपण अनुमापन ।

8.1 प्रस्तावना (Introduction) :

वे पदार्थ जो वैद्युत धारा को प्रवाहित होने देते हैं, उन्हें वैद्युत के चालक कहते हैं तथा जिन पदार्थों में से होकर वैद्युत धारा प्रवाहित नहीं हो सकती वैद्युत अचालक कहलाते हैं ।

वे पदार्थ जिनमें विद्युत धारा का प्रवाह आयनों की गति के कारण या आयन का विपरीत आवेशित इलेक्ट्रोड पर अभिगमन के कारण होता है अर्थात् ऐसे पदार्थ में आवेश वाहक आयन होते हैं

ये वैद्युत अपघटनी या आयनिक चालक कहलाते हैं । इन चालकों में वैद्युत धारा के प्रवाह के साथ रासायनिक परिवर्तन होता है तथा पदार्थ आयनों मे अपघटित हो जाता है इन पदार्थों को वैद्युत अपघट्य कहते हैं । वैद्युत अपघट्यों का उपयोग चालकता मापन में किया जाता है ।

8.2 चालकता (Conductance) :

धात्विक चालक व वैद्युत अपघट्य ओम के नियम का पालन करते है । ओम के नियम के अनुसार किसी चालक में प्रवाहित धारा I उसके विभवान्तर E के अनुक्रमानुपाती व उसके प्रतिरोध R के व्युत्क्रमानुपाती होती है । अत.

$$E = \frac{1}{R} \quad \text{..... (1.1)}$$

विद्युत धारा को ऐम्पीयर, विभव को वोल्ट व प्रतिरोध को ओम (Ohm) में नापते है ।

विद्युत रसायन में प्रतिरोध की जगह चालकता (C) को ज्यादा काम में लेते है । यह चालक में प्रवाहित धारा को आसानी से व्यक्त करती है । यह प्रतिरोध का व्युत्क्रम है ।

$$C = \frac{1}{R} \quad \text{..... (1.2)}$$

इसे प्रतिरोध की व्युत्क्रम इकाई से प्रदर्शित करते है अत: इसकी इकाई Ohm^{-1} (ओम$^{-1}$) या म्हो (Mho) होती है ।

विशिष्ट चालकता (Specific Conductance) :

हम जानते है कि किसी चालक का प्रतिरोध उसकी लम्बाई (l) के अनुक्रमानुपाती व उसके अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल (a) के व्युत्क्रमानुपाती होता है । अत:

$$R \alpha \frac{1}{a} \quad \text{...... (1.3)}$$

$$R = \rho \frac{1}{a} \quad \text{...... (1.4)}$$

यहाँ $\rho(rho)$ एक नियतांक है जो पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करता है इसे विशिष्ट प्रतिरोध (Specific resistance) कहते है ।

यदि समीकरण 1.4 में l = 1 cm व a =1cm^2 हो तब R = ρ

अत: किसी 1 सेमी. लम्बे व 1 सेमी^{2} अनुप्रस्थ काट क्षेत्रफल वाले पदार्थ का ओम में प्रतिरोध विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है । अर्थात् 1cm^3 पदार्थ का प्रतिरोध विशिष्ट प्रतिरोध कहलाता है ।

विशिष्ट प्रतिरोध के व्युत्क्रम $\frac{1}{\rho}$ को विशिष्ट चालकता कहते है इसे k (Kappa) से प्रदर्शित करते है ।

अत: 1cm^{3}' पदार्थ की चालकता विशिष्ट चालकता कहलाती है । अत:

$$k = \frac{1}{\rho} \quad \text{...... (1.5)}$$

समीकरण (1.4) के अनुसार

$$\frac{1}{\rho} = \frac{l}{a} \times \frac{1}{R} \qquad \left(k = \frac{1}{\rho}\right) \qquad \text{..... (1.6)}$$

$$k = \frac{l}{a} \times \frac{1}{R}$$

$$k = \frac{l}{a} \times c \qquad \text{..... (1.7)}$$

विशिष्ट चालकता की इकाई ओम$^{-1}$ सेमी$^{-1}$ होती है ।

8.3 तुल्यांकी चालकता (Equivalent Conductance) :

यह किसी विलयन में घुले विद्युत अपघट्य के एक ग्राम तुल्यांक द्वारा बने सभी आयनों की चालकता है । अर्थात् इस सारे विलयन को दो काफी बड़े इलैक्ट्रॉडों के मध्य रखकर ज्ञात की गयी चालकता तुल्यांकी चालकता है, इसे Λ से व्यक्त करते है ।

8.3 तुल्यांकी चालकता तथा विशिष्ट चालकता में सम्बन्ध (Relation Between Specific Conductance and Equivalent Conductance) :

एक सेमी दूरी पर दो इलैक्ट्रॉडों के बीच रखे एक ग्राम तुल्यांकी विद्युत अपघट्य के सम्पूर्ण आयतन में सभी आयनों की चालकता, उस तनुता पर तुल्यांकी चालकता कहलाती है । अर्थात् विशिष्ट चालकता व एक ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य रखने वाले आयतन के गुणनफल को तुल्यांकी चालकता कहते है ।

तुल्यांकी चालकता = विशिष्ट चालकता × 1 ग्राम तुल्यांक विद्युत अपघट्य का CC में आयतन

$$\Lambda = k \times V$$

यहाँ, V=1 ग्राम विद्युत अपघट्य रखने वाले विलयन का आयतन है ।

माना विलयन की सान्द्रता C ग्राम तुल्यांक प्रति लीटर है तो एक ग्राम तुल्यांक रखने वाला आयतन 1/C लीटर या (1000/C) CC होगा ।

$$(\Lambda) = k \times \frac{1000}{C} \qquad \text{.......(1.8)}$$

चूँकि विशिष्ट चालकता की इकाई Ohm^{-1}cm^{-1} आयतन की cm^3 है अत: तुल्यांकी चालक्ता की इकाई निम्न होगी ।

$$Ohm^{-1}cm^{-1} \times cm^{3}equiv^{-1} = Ohm^{-1}cm^{2}equiv^{-1}$$

8.5 आणविक चालकता (Molar Conductance) :

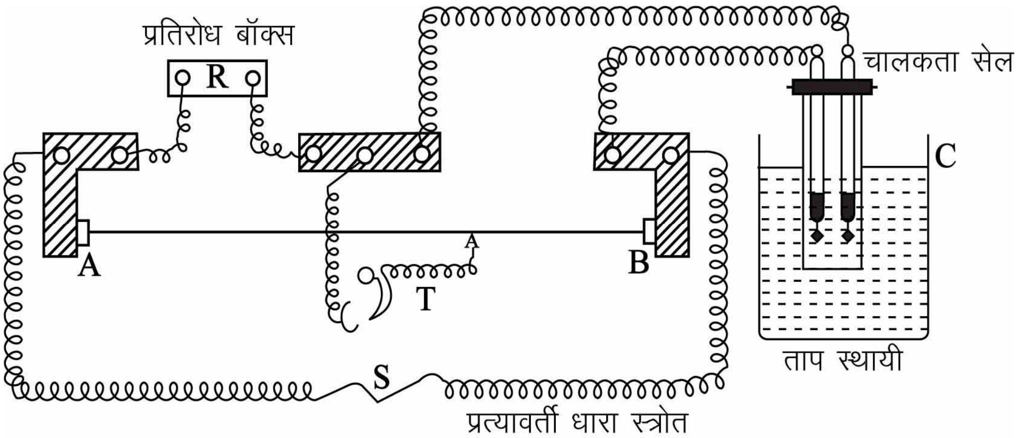
यदि सान्द्रता मोल प्रतिलीटर में हो तो चालकता के स्थान पर आणविक चालकता शब्द प्रयुक्त होता है । एक सेमी दूरी पर दो इलैक्ट्रॉडों के बीच रखे एक ग्राम मोल विद्युत अपघट्य के सभी आयनों

की चालकता को आणविक चालकता कहते है । (अर्थात् विशिष्ट चालकता व 1 ग्राम मोल के आयतन का गुणनफल ही आणविक चालकता कहलाता है इसे Λ_M से प्रदर्शित करते है) ।

$$\left(\Lambda_M\right) = k \times \frac{1000}{C} \qquad ......(1.9)$$

8.6 चालकता का निर्धारण (Determination of Conductance) :

किसी विलयन की चालकता निर्धारित करने के लिए उसके प्रतिरोध का मापन करते है क्योंकि चालकता प्रतिरोध की व्युत्क्रम होती है । विलयन का प्रतिरोध ज्ञात करने के लिए व्हीटस्टोन-ब्रिज (Wheatstone Bridge) विधि पर आधारित मीटर ब्रिज काम मे आते है इस चित्र 8.1 में दर्शाया गया है ।



चित्र 8.1: विद्युत अपघट्य की चालकता का निर्धारण

इसमें समान व्यास का तार AB है जो मीटर स्केल पर लगा हुआ है । एक सर्पी स्पर्श (Sliding Contact) X इस तार पर चल सकता है यह प्रत्यावर्ती धारा के स्त्रोत S से जुड़ा हुआ है R एक प्रतिरोध बॉक्स व शून्य स्थिति ज्ञात करने के लिए हैड फोन है । T है| C एक चालकता सेल जिसमें वह विलयन भरते है जिसकी चालकता ज्ञात करनी हो ।

जब धारा बहे तो प्रतिरोध बॉक्स की सहायता से एक ज्ञात उपयुक्त प्रतिरोध लगाते है, व तार AB पर स्पर्शी सम्पर्क तब तक खिसकाते है जब हैड फोन से न्यूनतम ध्वनि सुनाई दे जो शून्य विक्षेप की स्थिति है । इस अवस्था के लिए

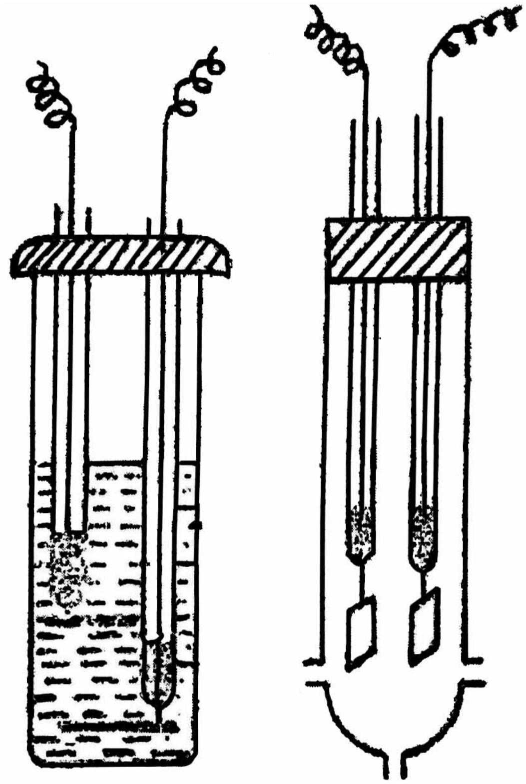
$$\frac{\text{विलयन का प्रतिरोध}}{\text{प्रतिरोध } R} = \frac{\text{लम्बाई } XB}{\text{लम्बाई } XA}$$

चूँकि प्रतिरोध ज्ञात है व लम्बाई XB व XA को पढ़ लेते है, अत: विलयन का प्रतिरोध ज्ञात कर लेते है । इस प्रतिरोध का व्युत्क्रम करने पर विलयन की चालकता ज्ञात हो जाती है ।

8.7 चालकता सेल (Conductivity Cells) :

चालकता सेल के कई रूप होते है । कुछ को चित्र 8.2 में दर्शाया गया है । ये पाइरेक्स काँच के बने होते है व प्लेटिनम के इलेक्ट्रोड्स होते हैं ।

इलैक्ट्रॉड काँच की नली में संगलित (Fused) होते है । विद्युत सम्पर्क के लिए नली में कुछ पारा लेते है । इलैक्ट्रॉडों के बीच की दूरी निश्चित होती है । इनका ध्रुवण कम करने के लिए प्लैटिनम ब्लैक से लेप करते है ।



चित्र 8.2 : चालकता सेल

8.8 सेल नियतांक (Cell Constant) :

जैसा हम पढ़ चुके है कि विशिष्ट चालकता 1cm^3 विलयन की चालकता है । अत: यदि दोनों इलैक्ट्रॉड 1cm^2 क्षेत्रफल के हो व इन्हें 1 सेमी दूरी पर रखें तो उपरोक्त विधि से ज्ञात चालकता विलयन की विशिष्ट चालकता होगी । लेकिन ऐसा नहीं होने पर विशिष्ट चालकता प्राप्त करने के लिए चालकता को एक नियतांक से गुणा करना पड़ेगा इस नियतांक को सेल नियतांक कहते है ।

अत: समीकरण 1.7 के अनुसार -

$$k = \left(\frac{l}{a}\right) \times conductance \qquad \text{...... (1.10)}$$

अत: सेल से नापी गई चालकता को एक गुणा l/a से गुणा करके विशिष्ट चालकता प्राप्त करते है यह गुणांक l/a सेल नियतांक है जहाँ l सेल के दो इलैक्ट्रॉडों के बीच की दूरी सेमी में व a इलैक्ट्रॉडों को अनुप्रस्थ काट का क्षेत्रफल cm^2 में है ।

किसी सेल का सेल नियतांक ज्ञात करने के लिए इसमें ज्ञात विशिष्ट चालकता का विलयन लेकर चालकता ज्ञात कर लेते है । इसके लिए साधारणतया KCl विलयन काम में लाते है । KCl विलयन

की विभिन्न सान्द्रताओं के विलयन की विशिष्ट चालकता मान भिन्न ताप पर निम्न सारणी में दिये गये है ।

सारणी : KCl विलयन की विशिष्ट चालकताएँ

सान्द्रता	विशिष्ट चालकता ($ohm^{-1}cm^{-1}$)		
	0^0C	18^0C	25^0C
1.0 N	0.06543	0.09820	0.11173
0.1 N	0.007154	0.0111192	0.012886
0.01N	0.0007751	0.0012227	0.0014114

माना उपरोक्त में से किसी एक KCl विलयन को सेल में रखने पर इसकी चालकता C है तो विशिष्ट चालकता k = सेल नियतांक × चालकता (C)

$$\text{सेल नियतांक} = \frac{\text{विशिष्ट चालकता}}{\text{ज्ञात की गई चालकता}}$$

या

सेल नियतांक = विशिष्ट चालकता × प्रतिरोध

किसी भी सेल का सेल नियतांक एक बार ज्ञात करने के बाद किसी भी विलयन की विशिष्ट चालकता को इसकी चालकता ज्ञात कर परिकलित कर सकते है ।

8.9 कोलरॉउस का नियम (Kohlarusch's Law)

जैसा कि ऊपर हमने देखा, तनुता बढ़ने के साथ तुल्यांकी चालकता का मान भी बढ़ने लगता है और एक सीमांत मान (Limiting Value) तक बढ़कर स्थिर हो जाता है । कोलरॉउस ने अनन्त तनुता पर आयनों की आयनिक चालकताओं के मध्य निम्न सम्बन्ध दिया ।

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \qquad ......(1.11)$$

यहाँ λ_+ एवं λ_- क्रमश: धनायन एवं ऋणायन की आयनिक चालकताएँ है ।

8.10 कोलरॉउस नियम के अनुप्रयोग (Cell Constant) :

(1) अभिगमनांक ज्ञात करना -

अभिगमनांक की परिभाषा से

$$t_+ = \frac{v}{u+v} \qquad .....(1.12)$$

एवं

$$t_- = \frac{v}{u+v} \qquad ......(1.13)$$

यहाँ t_+ एवं t_- तथा u और v क्रमश: धनायन और ऋणायन के अभिगमनांक एवं गतिशीलताएँ है ।

अंश एवं हर को दाहिने तरफ F से गुणा करने पर,

$$t_+ = \frac{uF}{uF + vF} \qquad \text{......(1.14)}$$

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad \text{.....(1.15)}$$

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda_0} \qquad \text{.....(1.16)}$$

$$\lambda_+ = t_+.\Lambda_0$$

इसी प्रकार हम ऋणायन के लिए निम्न सूत्र निकाल सकते है :-

$$\lambda_- = t_-\lambda_0$$

(2) दुर्बल विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता ज्ञान करना

चूँकि दुर्बल विद्युत अपघट्य किसी भी तनुता पर पूर्ण रूप से अपघटित नहीं होते है । अत: दुर्बल विद्युत अपघट्यों की प्रत्यक्ष रूप से अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता की गणना नहीं की जा सकती । इसके लिए समान आयनों वाले प्रबल विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर चालकता ज्ञात कर अप्रत्यक्ष रूप से दुर्बल विद्युत अपघट्यों की अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता का निर्धारण करते है । जैसे -

एसीटिक अम्ल के लिए अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता निम्न तरीके से ज्ञात होगी

$$\Lambda_0\left(CH_3COOH\right) = \Lambda_0\left(CH_3COO + Na\right) + \Lambda_0\left(HCI\right) - \Lambda_0\left(NaCI\right)$$

यहाँ $\Lambda_0\left(CH_3COONa\right)\Lambda_0\left(HCI\right)$ और ...Λ_0(NaCl) अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकताएँ है ।

(3) अल्प विलेय लवणों की विलेयता ज्ञात करना

कुछ अविलेय पदार्थ जैसे $BaSO_4$,AgCl,PbS आदि, पानी में बहु त कम मात्रा में घुलते है, एवं किसी V तनुता पर इसकी तुल्यांकी चालकता, अनन्त तनुता पर तुल्यांकी चालकता के बराबर होगी । अर्थात

$$\Lambda_0 = k \times V \qquad \text{...... (8.17)}$$

यहाँ k विशिष्ट चालकता का मान है ।

अब पुन:

V मिली आयतन में 1 ग्राम तुल्यांक घुला हु आ है ।

अत: 1000 मिली आयतन में $\frac{1000}{V}$ ग्राम तुल्यांक घुला होगा ।

इसलिए विलेयता परिभाषानुसार $\frac{1000}{V}$ ग्राम तुल्यांक 1 लिटर होगी ।

(4) चालकता-मूलक अनुमापन (Conductometric titration)

चालकतामापी विधि को उन विलयनों के अनुमापन में काम में लेते है जहाँ वास्तविक विलयन में अनुमापक मिलाने पर विचारणीय विशिष्ट चालकता परिवर्तन होता है । इस अनुमापन में विलयन

की चालकता में परिवर्तन के अध्ययन से अन्तिम बिन्दु का परिकलन किया जाता है । इस विधि से मुख्यत: निम्न अनुमापन अभिक्रियाएँ की जाती है -

(i) अम्ल-क्षार अनुमापन (Acid-Base titration)

(ii) अवक्षेपण अनुमापन (Precipitation titration)

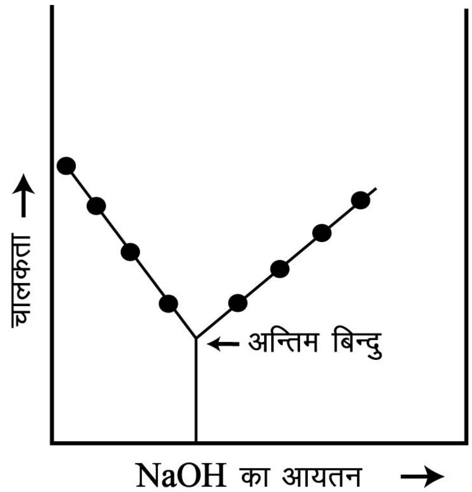
अम्ल क्षार अनुमापन

(a) प्रबल अम्ल Vs प्रबल क्षार :

इस अभिक्रिया पर विचार करो जिसमें 0.01 NHCl में 0.1N NaOH मिलाया जाता है । इस तरह की अभिक्रिया निम्न तरह प्रदर्शित होगी :

$$\left(H^{+}+CI^{-}\right)+\left(Na^{+}+OH^{-}\right)\longrightarrow Na^{+}CI^{-}+H_{2}O$$

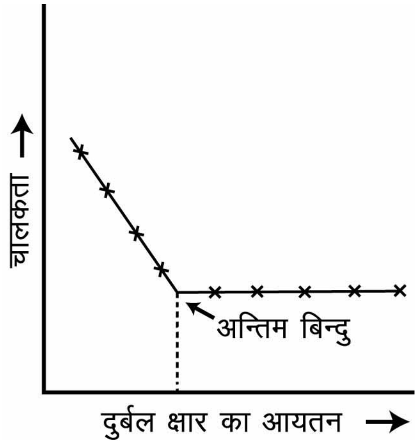
इस अभिक्रिया में उच्च चालकता वाला हाइड्रोजन आयन कम चालकता वाले Na^{+} के द्वारा प्रतिस्थापित हो रहा है एवं क्लोराइड आयन की चालकता स्थिर है । इस प्रकार जैस-जैसे NaOH मिलाते है विलयन की चालकता घटती जाती है। एक स्थिति में सभी H^{+}, Na^{+} के द्वारा प्रतिस्थापित हो जायेंगे । इस स्थिति में चालकता का न्यूनतम मान होगा । अब NaOH मिलाने पर विलयन में OH^{-} की अधिकता होगी । जिसके फलस्वरूप चालकता का मान बढ़ेगा । इस प्रक्रिया को चित्र 8.3 के द्वारा समझा जा सकता है । दोनों सरल रेखा जहाँ कटती है वह अन्तिम बिन्दु कहलाता है ।



चित्र 8.3 प्रबल अम्ल तथा प्रबल क्षार

(b) प्रबल अम्ल Vs दुर्बल क्षार :

जब एक प्रबल अम्ल (HCl) का दुर्बल क्षार NH_4OH के साथ अनुमापन किया जाता है तो वक्र का पहला भाग प्रबल अम्ल और प्रबल क्षार के अनुमापन की तरह की होता है । परन्तु अन्तिम बिन्दु के बाद चालकता में ज्यादा परिवर्तन नहीं होता है क्योंकि OH^{-} दुर्बल अपघट्य की तरह व्यवहार करता है । इस अनुमापन का वक्र चित्र 8.3 में दर्शाया गया है ।



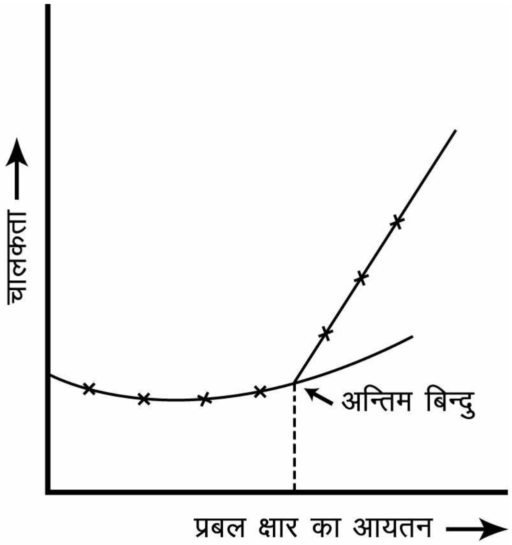
चित्र 8.4 : प्रबल अम्ल एवं दुर्बल क्षार

(c) दुर्बल अम्ल Vs प्रबल क्षार :

एक दुर्बल अम्ल $\left(CH_3COOH\right)$ और प्रबल क्षार (NaOH) के अनुमापन में निम्न अभिक्रिया होती है ।

$$\left(CH_3COO^- + H^+\right) + \left(Na^+ + OH^-\right) \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

इस अनुमापन का वक्र चित्र 8.4 के अनुसार होता है । प्रारम्भ में दुर्बल अम्ल की चालकता कम होती है एवं प्रबल क्षार मिलाने पर और कम हो जाती है ।

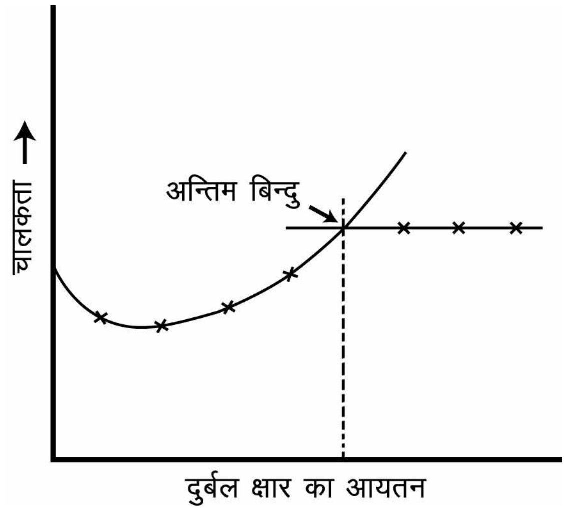


चित्र 8.5 : दुर्बल अम्ल एवं प्रबल क्षार

हालांकि सोडियम एसीटेट प्रबल विद्युत अपघट्य है परन्तु एसीटेट आयन के सम आयन प्रभाव से सोडियम एसीटेट अपघटन अवरुद्ध हो जाता है, और क्षार मिलाने पर एसीटेट आयन की सान्द्रता बढ़ने से चालकता का मान बढ़ता है । अन्तिम बिन्दु के बाद चालकता का मान OH^- के आधिक्य होने से और बढ़ता है ।

(d) दुर्बल अम्ल Vs दुर्बल क्षार :

इस अनुमापन के वक्र का अग्र भाग चित्र-C के अनुसार होता है पूर्ण अनुमापन वक्र चित्र 8.6 के अनुसार होता है । अन्तिम बिन्दु के बाद मुक्त OH^- आयन दुर्बल विद्युत अपघट्य होने से चालकता स्थिर रहती है ।



चित्र 8.6 : दुर्बल अम्ल एवं दुर्बल क्षार

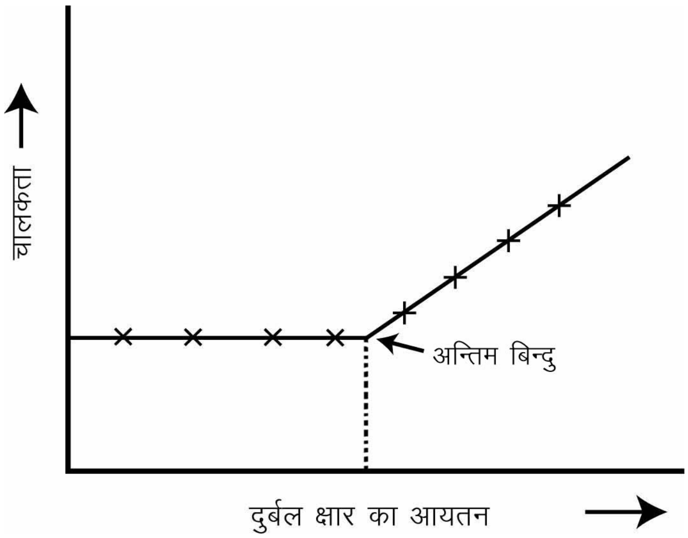
(ii) अवक्षेपण अनुमापन :

इस अनुमापन को तनु विलयन एवं एल्कोहॉल के आधिक्य में सम्पन्न करने पर अच्छे परिणाम प्राप्त होते है । एल्कोहॉल अवक्षेप की विलेयता को कम करता है एवं अवक्षेप के अवशोषण को कम करता है ।

यदि KCl की $AgNO_3$ के सापेक्ष अनुमापन करते है तो निम्न अभिक्रिया होती है -

$$\left(K^+ + Cl^-\right) + \left(Ag^+ + NO_3^-\right) \longrightarrow AgCl + K^+ + NO_3^-$$

प्रारम्भ में चालकता का मान स्थिर रहता है । अन्तिम बिन्दु के बाद चालकता का मान तेजी से बढ़ता है । इस स्थिति को चित्र 8.7 में दर्शाया गया है ।



चित्र 8.7 : अवक्षेपण अनुमापन

8.11 प्रयोग 1 - कमरे के ताप पर निम्न युग्मों का चालकतामापी अनुमापन अज्ञात अम्ल की सान्द्रता ज्ञात कीजिये

1. प्रबल अम्ल (HCl) की प्रबल क्षार (NaOH) के साथ
2. प्रबल क्षार (HCl) की दुर्बल क्षार (NH_4OH) के साथ
3. दुर्बल अम्ल (CH_3COOH) की प्रबल अम्ल (NaOH) के साथ

उपकरण एवं रसायन

1. चालकतामापी बीकर, माइक्रो ब्युरेट, पिपेट, काँच की छड़
2. आसुत जल, HCl,NaOH,CH_3COOH,NH_4OH

विधि

(i) 0.1 NaOH को ऑक्सेलिक अम्ल के मानक विलयन से अनुमापन कर बनाये एवं 0.1N HCl,0.1N CH_3COOH एवं 0.1N NH_4OH के लगभग सान्द्रता के विलयन अनुमान से बना लें ।

(ii) माइक्रो ब्युरेट में 0.1NaOH का मानक विलयन भर लें एवं सावधानी से 0.1ml बीकर में डालें । बीकर को अच्छी तरह हिलाने के पश्चात् चालकतामापी से पाठ्यांक लें । इस तरह 0.1ml क्षार मिलाने पर चालकता का पाठ्यांक लें ।

प्रेक्षण :

उपर्युक्त पाठ्यांक को निम्न प्रकार सारणीबद्ध करें -

चालकतामापी अनुमापन.................... .... अम्ल का.................. क्षार से

अम्ल का आयतन	=	10 मिली
क्षारीय विलयन की सान्द्रता	=	0.1N

अज्ञात अम्ल की सान्द्रता ज्ञात करने के लिए अम्ल की चालकता ज्ञात करते हैं एवं ग्राफ की सहायता से उसकी संगत क्षार का आयतन ज्ञात कर लेते हैं एवं अम्ल की सान्द्रता निम्न समीकरण से ज्ञात करते हैं -

$$N_1\ V_1 = N_2V_2$$

यहाँ N_1 एवं N_2 क्रमश: अम्ल एवं क्षार की नार्मलता है एवं V_1 एवं V_1 क्रमश: अम्ल एवं क्षार के आयतन है ।

8.12 प्रयोग 2 - चालकतामापी अनुमापन द्वारा एक मिश्रण में उपस्थित HCl एवं CH_3COOH की सान्द्रता-मानक NaOH विलयन से अनुमापन कर ज्ञात करना :

उपकरण :

प्रयोग- 1 में प्रयुक्त

सिद्धान्त :

जब एक प्रबल अम्ल (HCl) एवं दुर्बल अम्ल$\left(CH_3COOH\right)$ का एक क्षार के साथ अनुमापन किया जाता है तो प्रबल अम्ल पहले उदासीन होता है, उसके पश्चात् दुर्बल उदासीन होता है ।

क्षार मिलाने पर अम्ल (H^+) एवं क्षार (OH^-) की क्रिया होने से चालकता घटती है । प्रबल अम्ल के उदासीन हो जाने के पश्चात् तीव्र आयनित होने वाले CH_3COOH के बनने से चालकता का मान बढ़ता है एवं CH_3COOH के पूर्ण उदासीन होने के उपरान्त केवल (NaOH) की वजह से चालकता तेजी से बढ़ती है ।

विधि :

(i) लगभग 0.1 N सान्द्रता केHCl एवं CH_3COOH बना लें एवं प्रत्येक के 5 मिली लेकर एक बीकर में ले लें । इस बीकर में चालकता सेल डुबो दें, आवश्यकता होने पर चालकता जल का उपयोग कर ले ।

(ii) माइक्रोब्यूरेट में 0.1N NaOH का विलयन ले लें एवं प्रयोग- 1 के अनुसार 0.1mlNaOH मिलाते हुए चालकता के पाठ्यांक लेकर प्रयोग- 1 के अनुसार ही इन्हें सारणीबद्ध कर लें ।

चालकता एवं NaOH के आयतन के मध्य आरेख खींचने पर ग्राफ में पहला संगम बिन्दु प्रबल अम्ल के उदासीनीकरण से एवं द्वितीय संगम बिन्दु दुर्बल अम्ल के उदासीनीकरण से प्राप्त होता है । इनके सान्द्रताओं की गणना $N_1V_1 = N_2V_2$ सूत्र से ज्ञात कर लेते हैं ।

8.13 प्रयोग 3 - चालकतामापी अनुमापन द्वारा अवक्षेपण अभिक्रिया (NaCl एवं $AgNO_3$) का अध्ययन करना :

उपकरण:

प्रयोग-I के अनुसार

सिद्धान्त : अवक्षेपण अभिक्रिया

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

का चालकतामापी द्वारा अध्ययन सुगमता से किया जाता है । प्रारम्भ में Cl^- आयन NO_3^- द्वारा प्रतिस्थापित होने से चालकता में कम परिवर्तन होता है । Cl^- आयन के पूर्ण प्रतिस्थापन अर्थात् अवक्षेपण पूर्ण होने के पश्चात् $AgNO_3$ के आधिक्य होने से चालकता का मान तीव्रता से बढ़ता है।

विधि :

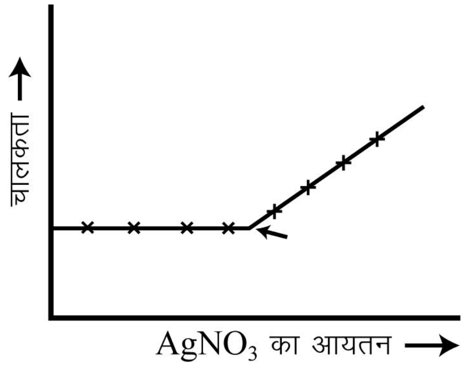
0.1m NaCl के विलयन के 10 मिली को बीकर में लेकर उस में चालकतामापी सेल डुबो देते हैं एवं माइक्रो ब्युरेट से $0.1MAgNO_3$ के विलयन को मिलाते हुए प्रयोग-1 के अनुसार चालकता ज्ञात करते हैं ।

प्रेक्षण :

प्राप्त चालकता को निम्न प्रकार सारणीबद्ध करते हैं :-

क्र.सं.	$0.1MAgNO_3$ का आयतन	चालकता

$AgNO_3$ के आयतन एवं चालकता में ग्राफ खिंचने पर निम्न प्रकार का ग्राफ प्राप्त होता है । इसमें संगम बिन्दु पूर्ण अवक्षेपण की स्थिति में दर्शाता है ।



8.14 शब्दावली (Glossary) :

वैद्युत अपघट्य	–	Electrolyte
वैद्युत अनअपघट्य	–	Nonelectrolyte
मिश्रित चालक	–	Mixed Conductor

8.15 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Practical Physical Chemistry by Findlay Alexander
2. Advanced Practical Physical Chemistry by Gurdeep Raj
3. Experiments in Physical Chemistry by Carl W Garland and Joseph W Nibler

इकाई 9

अपवर्तनमिति एवं ध्रुवणमिति

(REFRACTOMETRY AND POLARIMETRY)

इकाई की रूपरेखा

9.0 उद्देश्य

9.1 प्रस्तावना

9.2 विशिष्ट तथा मोलर अपवर्तकता

9.3 मिश्रण की अपवर्तकता

94 अपवर्तनांक का मापन

9.5 ध्रुवणमित्ति

9.6 ध्रुवणमापी तथा ध्रुवण घुर्णकता का मापन

9.7 विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन

9.8 मोलर घूर्णन

9.9 घूर्णन कोण का मापन

9.10 शब्दावली

9.11 संदर्भ ग्रन्थ

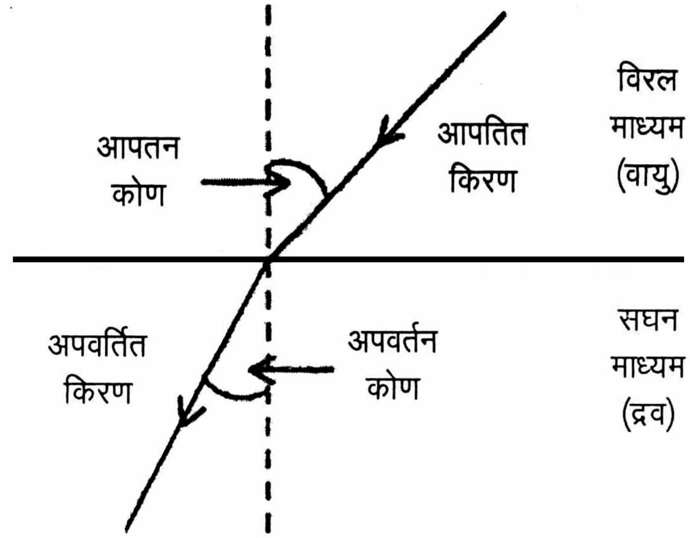
9.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् अपवर्तनमिति एवं ध्रुवणमिति के संदर्भ में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे -

1. विशिष्ट एवं मोलर अपवर्तकता क्या है?
2. क्रान्तिक कोण का सिद्धान्त
3. एले अपवर्तनमापी एवं उसका समायोजन
4. अपवर्तनमापी द्वारा दो द्रवों के मिश्रण का अपवर्तनांक ज्ञात करना
5. ध्रुवणमापी एवं ध्रुवण घूर्णकता का मापन
6. ध्रुवणमापी द्वारा प्रकाशिक सक्रिय पदार्थ के विलयन की सांद्रता ज्ञात करना ।

9.1 प्रस्तावना (Introduction) :

जब प्रकाश-किरण विरल माध्यम (वायु) से सघन माध्यम में प्रवेश करती है तो यह अन्त:सतह के अभिलम्ब की ओर विचलित होती है (चित्र 9.1) । परन्तु जब प्रकाश सघन से विरल माध्यम में प्रवेश करता है तो अभिलम्ब से दूर विचलित होता है । इस घटना को अपवर्तन (refraction) कहते है ।



चित्र 9.1 :

स्नेल के नियमानुसार

$$\frac{Sini}{Sinr} = n = \frac{\text{विरल माध्यम में प्रकाश का वेग}}{\text{सघन माध्यम में प्रकाश का वेग}}$$

जहाँ, n=अपवर्तनांक (refractive index)

यदि आपतित किरण (incident ray) सघन माध्यम में हो तो n का मान एक से कम होगा (n<1) और यदि यह विरल माध्यम में हो तो n का मान सदैव एक से ज्यादा होगा (n> 1) । साधारणतया, n का मान एक से ज्यादा जाता है अर्थात प्रकाश-किरण विरल से सघन माध्यम में प्रवेश करती है ।

द्रव का अपवर्तनांक (n), प्रयोग में प्रयुक्त ताप व प्रकाश की तरंग-दैर्ध्य पर निर्भर करता है । सभी प्रायोगिक उद्देश्यों के लिए, सोडियम की D रेखा का प्रयोग किया जाता है ।

9.2 विशिष्ट तथा मोलर अपवर्तकता (Specific and Molar Refractivity) :

चूँकि अपवर्तनांक (n), प्रयोग में प्रयुक्त ताप व प्रकाश की तरंगदैर्ध्य पर निर्भर करता है अर्थात् दिये गये तरंगदैर्ध्य पर, ताप बढ़ाने पर घटता है तथा तरंगदैर्ध्य बढ़ाने पर भी घटता है । इसीलिए लॉरेन्ट्ज व लौरैन्टज (Lorentz & Lorentz) ने 1810 में सर्वप्रथम विशिष्ट अपवर्तन (Specific refraction) या विशिष्ट अपवर्तकता (Specific refractivity) का परिचय दिया, जिसका निर्धारण निम्न समीकरण से किया जाता है जो यह दर्शाता है कि यह विशिष्ट अपवर्तन (प्रयुक्त तरंगदैर्ध्य पर) ताप पर निर्भर नहीं करता है,

$$R = \left[\frac{n^1 - 1}{n^2 + 2}\right] \times \frac{1}{d} \qquad \text{...... (9.2)}$$

जहाँ, R = विशिष्ट अपवर्तन

n = अपवर्तनांक

d = पदार्थ का घनत्व

यदि विशिष्ट अपवर्तकता को पदार्थ के अणुभार से गुणा किया जाता है तो प्राप्त गुणनफल को मोलर अपवर्तकता (Molar refractivity) कहते है ।

$$R_M = R \times M = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\right] \times \frac{M}{d} \quad \text{..... (9.3)}$$

जहाँ, $[R_M]$ = मोलर अपवर्तन

M = पदार्थ का अणुभार

तथापि, यौगिक का मोलर अपवर्तन $[R_M]$, जो कि सिर्फ तरंगदैर्ध्य पर निर्भर करता है, संयोजी व अवयवी गुण है ।

9.3. मिश्रण की अपवर्तकता (Refractivity of Mixture) :

समांगी मिश्रण (विलयन) का मोलर अपवर्तन, उसमें उपस्थित अवयवों के योगदान का जोड़ होता है इसलिए दिये गये मिश्रण के $[R_M]$ का प्रायोगिक मान निम्न प्रकार से दिया जाता है :-

$$[R_M]_{mix} = X_1[R_M]_1 + X_2[R_M]_2 \quad \text{.....(9.4)}$$

जहाँ, X_1 व X_2 मिश्रण में उपस्थित दो अवयवों के मोल-भिन्न हैं तथा $[R_M]_1$ व $[R_M]_2$ उन अवयवों के मोलर अपवर्तन है । यथाक्रम, $[R_M]_{mix}$ का मान निम्न व्यंजक से भी ज्ञात किया जा सकता है,

$$[R_M]_{mix} = \left[\frac{n_{mix}^2-1}{n_{mix}^2+2}\right] \times \frac{X_1[R_M]_1 + X_2[R_M]_2}{d_{mix}} \quad \text{.... (9.5)}$$

जहाँ, M_1 व M_2 मिश्रण में उपस्थित दो अवयवों के क्रमश: अणुभार हैं और n_{mix} व d_{mix} मिश्रण के लिए प्रयुक्त किये जाते है ।

9.4. अपवर्तनांक का मापन (Measurement of Refractive Index):

वह उपकरण जो पदार्थ (द्रव) के अपवर्तनांक मापन के लिए प्रयुक्त किया जाता है, उसे अपवर्तनमापी (Refractometer) कहते है । मुख्यत: तीन प्रकार के अपवर्तनमापी प्रयोग में लिये जाते है :-

1. ऐबे अपवर्तनमापी (Abbe refractometer) 128
2. पुल्फ्रिक अपवर्तनमापी (Pulfrich refractometer)
3. एमरजन या डिपिंग अपवर्तनमापी (Immersion or dipping refractometer)

ये सभी अपवर्तनमापी निम्न सिद्धान्त पर आधारित है -

क्रांतिक कोण सिद्धान्त (Critical angle principle)

जब आपतन कोण (i) का मान बढ़ाते है तो अपवर्तन कोण (r) का मान भी बढ़ता है और जब आपतित क्षैतिज (horizontal) होती है अर्थात् i = 90^0 तब यह अधिकतम मान rc (क्रांतिक कोण) प्राप्त करता है । अत: इसके अनुसार, प्रत्येक अन्तःसतह (Interface) के लिए अपवर्तन कोण का मान क्रांतिक कोण (rc) से अधिक नहीं होना चाहिए । जब i = 90^0 होता है तब प्रकाश किरण, क्रांतिक कोण (rc) पर अपवर्तित होती है और यदि i >90^0 होता है तो किरण भीतर की ओर पूर्णत: परावर्तित हो जाती है । इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि जब प्रकाश-किरण विरल से सघन माध्यम में प्रवेश करती है तो उसका आपतन कोण का मान $\leq 90^0$ होना चाहिये ।

अपवर्तनांक के शीघ्र तथा यथार्थ मापन के लिये, कई अपवर्तनमापियाँ उपलब्ध है परन्तु द्रव की कम मात्रा के लिये ऐबे अपवर्तनमापी का उपयोग उपयुक्त रहता है ।

(1) ऐबे अपवर्तनमापी (Abbe refractometer)

प्राय: यह उपकरण, कार्बनिक द्रवों के अपवर्तनांक मापन के लिये प्रयोग में लिया जाता है । अन्य अपवर्तनमापियों की तुलना में, इस उपकरण के मुख्य लाभ निम्न है -

i मापन के लिये, द्रव की कम मात्रा (सिर्फ कुछ बूँदें) ही पर्याप्त होती है ।

ii यह अपवर्तनांक के 1.300 से 1.850 मान तक के मापन के लिए उपयुक्त होता है ।

iii इस उपकरण में, एकवर्णीय प्रकाश स्त्रोत की आवश्यकता नहीं होती है ।

ऐबे अपवर्तनमापी, निम्न मुख्य भागों से बना होता है :-

(i) एबे प्रिज्म या प्रिज्म बॉक्स (Abbe's prism or prism box)

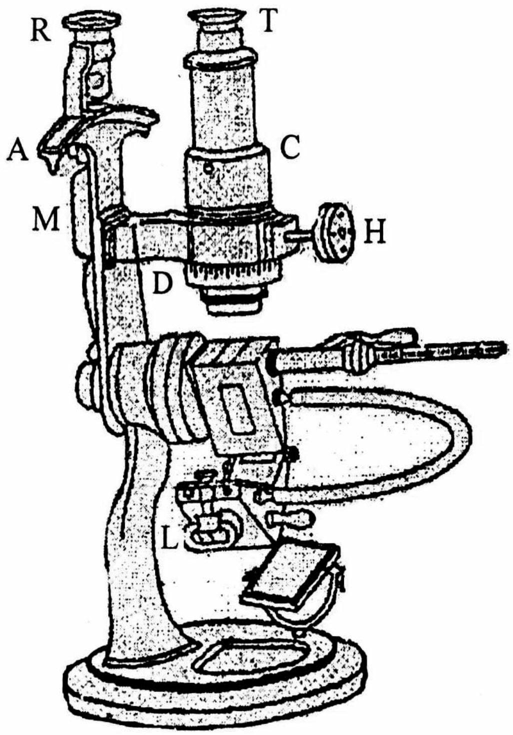
(ii) दूरबीन (Telescope)

(iii) प्रतिकार प्रिज्म (Compensation prisms

(iv) सेक्टर (Sector)

एबे प्रिज्म सामान्यत: फ्लिन्ट काँच के दो प्रिज्मों से बना होता है, जिनके अपवर्तनांक उच्च (1.75) होते है । निचले प्रिज्म $\left(P^{l}\right)$ की ऊपरी सतह को घिसा जाता है (चित्र 9.3), जिससे यह विसरित पट्ट (Diffusing Screen) के समान कार्य कर किरणों को सब दिशाओं में फैला सके व द्रव की कम मात्रा को रख सके । ऊपर वाले प्रिज्म P की निचली सतह को अपवर्तक प्रिज्म (Refracting Prism) कहते हैं जिसको अत्यधिक चमकाया जाता है ।

दोनों प्रिज्मों को धातु केस L में स्थापित करते है । इन प्रिज्मों के बाहरी भाग में जल का प्रवाह कर, ताप स्थिर किया जाता है । दोनों प्रिज्मों के बीच में द्रव की पतली परत डाली जाती है तथा इन प्रिज्मों को गतिशील भुजा (Movable Arm) द्वारा घुमाया जा सकता है, जिसमें ऊपर की ओर एक पाठ्यांक ग्लास (Reading Glass)R व एक अंशांकित पैमाना (Graduated Scale) A लगा होता है, जिससे अपवर्तनांक का मान 0.001 तक यथार्थता (Accuracy) से पढ़ा जा सकता है ।



चित्र 9.2 : ऐबे अपवर्तनमापी

टेलिस्कॉप T से पूर्ण परिवर्तन की सीमा रेखा (Border Line) की स्थिति को प्रेक्षित कर, इसका मिलान, गतिशील भुजा M को घुमाकर, टेलिस्कॉप के क्रास-तार के कटाव (Intersection) से कराते है । अपवर्तनांक का मान, ऊपरी भाग पर लगे हुए R से पढ़ते है ।

एबे अपवर्तनमापी में साधारण प्रकाश का भी प्रयोग किया जा सकता है । इसके लिए, टेलिस्कॉप, प्रकिर्णित प्रतिकारित्र (Dispersion Compensator) C युक्त होना चाहिये, जो दो आमीसी (Amici) प्रिज्मों से बना होता है तथा एक-दूसरे पर इस प्रकार व्यवस्थित होते हैं कि इन्हें रेखोत्कीर्ण शीर्ष (Milled Head) द्वारा घुमाकर, विपरित दिशाओं में घुमाया जाता है । यहाँ धातु दर्पण G प्रयोग में लिया जाता है, जो प्रकाश को, स्त्रोत से निचले प्रिज्म P^1 पर डालता है तथा दर्पण को इस प्रकार समायोजित किया जाता है कि इससे अधिकतम प्रकाश प्राप्त किया जा सकें ।

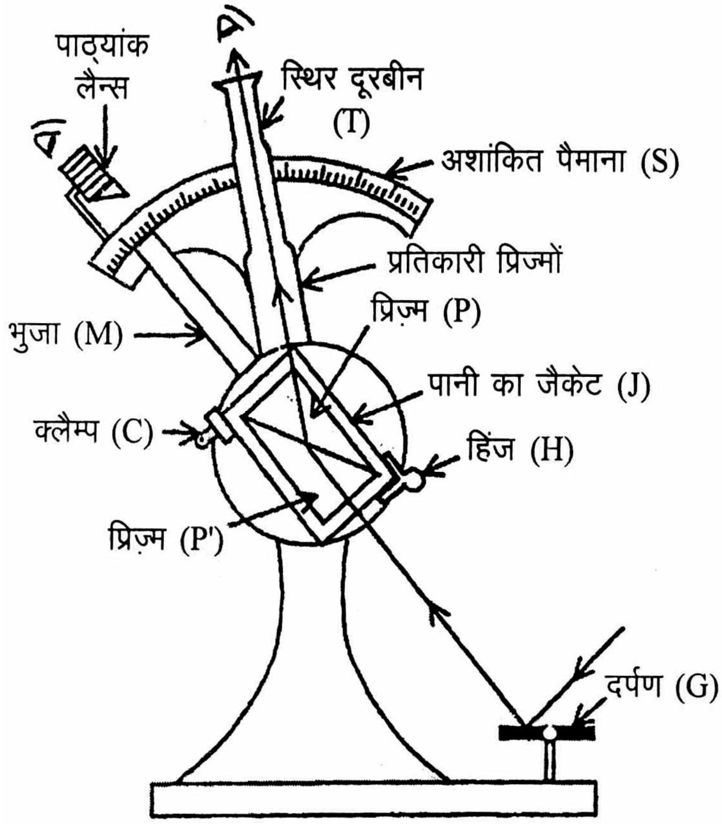
अपवर्तनमापी की कार्यविधि को समझने के लिए इस उपकरण के प्रकाशिक तन्त्र (Optical System) के रेखांकित चित्र को देखते है ।

जब द्रव की बूँद प्रिज्म P^1 की सतह पर डाली जाती है और उसे दूसरे प्रिज्म P^1 के साथ क्लेम्प किया जाता है तो द्रव की पतली झिल्ली (Film) इन दोनों के बीच में फैल जाती है ।

दर्पण G से परावर्तित प्रकाश निचले प्रिज्म P^1 में प्रवेश करता है व इसकी ऊपरी घिसी हुई सतह से प्रकाश सब दिशाओं में फैल जाता है और दोनों प्रिज्मों के बीच के संकीर्ण (narrow) स्थान, जहाँ द्रव की झिल्ली होती है, में प्रवेश करता है । यहाँ से प्रकाश-किरण विचलित हो जाती है तथा इसका विचलन आपतन कोण के मान पर निर्भर करता है अर्थात् जब आपतन कोण (i) का मान 90^0 से कम

होता है तब किरणें द्रव की झिल्ली व अपवर्तक प्रिज्म (refracting prism) से अपवर्तित होती है। प्रिज्म P से निकलने वाले प्रकाश को जब टेलिस्कॉप

से देखा जाता है तो विसरित (diffused) रंगीन फ्रिंज (Fringe) दिखाई देती है। अब प्रतिकारी प्रिज्मों (Compensating Prisms) को रेखोत्कीर्ण शीर्ष (Compensation) पूर्ण न हो जाये अर्थात् रंगीन फ्रिंज लुप्त हो जाये व एक तीक्षण चमकीली काली (Light - Dark) रेखा दिखाई देने लगे। दो प्रिज्मों P व P^1 से बने प्रिज्म बॉक्स को सूचक भुजा (Index Arm) द्वारा आगे-पीछे घुमाते है जिससे क्रॉस तार के कटाव (Intersection) का मिलान सीमा रेखा से हो सके, यह सेटिंग क्रांतिक कोण के अनुरूप होती है। इस प्रकार दो प्रिज्मों के बीच में रखे हुए द्रव का अपवर्तनांक सीधा पढ़ा जा सकता है।



चित्र 9.3. एबे अपवर्तनमापी

अपवर्तनमापी का समायोजन (Adjustment of Refractometer)

अपवर्तनमापी के समायोजन (Adjustment) के लिये प्राय: मानक (जिसका अपवर्तनांक ज्ञात हो) काँच का टुकड़ा प्रयोग में लेते है। इसके लिये, प्रिज्मों को खोलते है व मोनोब्रोमोनेफ्थलीन की 1-2 बूँद मानक काँच के टुकड़े की चमकीली सतह पर डालकर, उसे ऊपर वाले प्रिज्म की सतह पर इस प्रकार रखते है कि काँच के टुकड़े की घिसी हुई (Ground) सतह दर्पण की ओर हो।

अब सूचक भुजा (Index Arm) को घुमाकर, काँच के टुकड़े के अपवर्तनांक के अनुरूप सेट करते है। इसके साथ ही प्रतिकारी प्रिज्म को भी घुमाते है, जिससे रंगीन फ्रिंज लुप्त हो जाये। यदि

टेलिस्कॉप से देखने पर, सीमा रेखा व क्रॉस तार के कटाव (Intersection) का एक-दूसरे से मिलान हो तो अपवर्तनमापी को समायोजित किया जा सकता है और इससे अपवर्तनांक का मापन किया जा सकता है । यदि किनारे नहीं मिलते है तो उपकरण में उपस्थित समायोजित घुण्डी (Adjustment knob) को तब तक घुमाते है, जब तक कि मिलान पूर्ण नहीं होता है ।

प्रयोग 1 : एबे अपवर्तनमापी द्वारा दिये गये द्रव (ऐल्कोहॉल) का अपवर्तनांक ज्ञात करो तथा उसकी विशिष्ट व मोल अपवर्तकता भी ज्ञात करो ।

आवश्यक उपकरण व रसायन :

(अ) एबे अपवर्तनमापी, रूई, पिक्नोमीटर, साधारण प्रकाश आदि ।

(ब) दिया गया शुद्ध द्रव (ऐल्कोहॉल) परिशोधित स्पिरिट, आसुत जल आदि ।

विधि :

(i) सर्वप्रथम अपवर्तनमापी को कार्यकारी टेबल पर इस प्रकार रखो कि स्त्रोत से आने वाला प्रकाश दर्पण G से परावर्तित हो सके । लॉक नट (Lock Nut) को घुमाकर, प्रिज्म बॉक्स को (जबड़े की तरह) खोलो! अब दोनों प्रिज्मों की सतहों को पहले ऐल्कोहॉल व फिर ऐसीटोन से भीगी हुई रुई से साफ करो । ध्यान रहे, प्रिज्मों की फलकों को खुरचना नहीं चाहिए । कमरे के ताप पर, प्रिज्म के बाहरी भाग में ओकिट द्वारा जल का प्रवाह जेकिट द्वारा करो (अन्य किसी ताप पर, जल तापस्थायी द्वारा ही प्रवाहित किया जा सकता है) । दर्पण का समायोजन इस प्रकार करों कि अधिकतम प्रकाश प्रिज्म बॉक्स में परावर्तित हो सके ।

(ii) अब अपवर्तनमापी का संशोधन (Correctness) के लिए जाँच करो । इसके लिये, आसुत जल की कुछ बूँदें निचले प्रिज्म की घिसी हुई सतह पर डालो और प्रिज्म बॉक्स को लॉक नट द्वारा बन्द कर दो । दर्पण को, अधिकतम प्रकाश प्राप्त करने हेतु समायोजित करो तथा गतिशील भुजा (Movable Arm) को इस प्रकार घुमाओ कि सीमा रेखा दृष्टि क्षेत्र में दिखाई दे और टेलिस्कॉप के क्रास तार को फोकस करो । प्रतिकारी प्रिज्म (Compensating Prims) को रेखोत्कीर्ण रिंग (Milled ring) द्वारा घुमाओ जिससे रंगीन बैंड लुप्त हो जाये व एक तीक्ष्ण रेखा दृष्टि क्षेत्र को सफेद व काले भाग में विभाजित करे । अब सूचक भुजा (Index Arm) को घुण्डी (Knob) द्वारा आगे या पीछे, तब तक घुमाओ जब तक कि टेलिस्कॉप के क्रास तार का, सीमा रेखा से मिलान न हो जाय । अपवर्तनांक का मान स्केल पर पढ़ो (अधिक यथार्थता के लिए पाठ्यांक लैन्स का उपयोग करो) ।

जल के लिए इस प्रक्रम को दो बार दोहराओ व प्राप्त मानों का माध्य निकालो । यदि यह माध्य मान, प्रयोग में प्रयुक्त ताप पर जल के अपवर्तनांक के बराबर हो तो यह उपकरण के उचित समायोजन को दर्शाता है । यदि नहीं, तो प्राप्त अन्तर को शून्य त्रुटि लेकर उसे अन्य द्रव के क्रमश: मान में से घटा दो ।

(iii) प्रिज्म को खोलकर, उसकी फलकों को सूखने दो । अब दिये गये द्रव की कुछ (2-3) बूँदें निचले प्रिज्म की घिसी हुई सतह पर डालो व लॉक नट द्वारा दानों प्रिज्मों को इस प्रकार क्लेम्प करो कि द्रव बॉक्स से बाहर न निकले । इससे दो प्रिज्मों के बीच मध्य द्रव की पतली परत प्राप्त होती है । प्रतिकारी प्रिज्म को पुन: समायोजित कर टेलिस्कॉप के दृष्टि तल में विशिष्ट रेखा की सीमा

का निर्धारण करों तथा ऊपर दिये गये वर्णन के अनुसार, द्रव का अपवर्तनांक नोट करो । यदि द्रव वाष्पशील हो तो, उसे प्रिज्म बॉक्स में उपस्थित नली द्वारा डालते है।

द्रव के लिये, कम से कम तीन अवर्तनाकों के मान नोट करो व उनका माध्य (Mean) निकालो।

(iv) प्रयोग में प्रयुक्त ताप नोट करो तथा इसी ताप पर, द्रव का घनत्व पिक्नोमीटर द्वारा ज्ञात करो।

प्रेक्षण :

पिक्नोमीटर द्वारा, आपेक्षिक घनत्व ज्ञात करना

(i) रिक्त पिक्नोमीटर का भार = W_1 ग्राम

(ii) पिक्नोमीटर + जल का भार= W_2 ग्राम

(iii) पिक्नोमीटर + द्रव का भार = W_3 ग्राम

अत: द्रव का घनत्व $\frac{W_3 - W_1}{W_3 - W}\times$ जल का घनत्व

प्रयोग में प्रयुक्त ताप .... ^0C

प्रयुक्त ताप पर जल का उपवर्तनांक = a

जल			द्रव			
अपवर्तनांक	**माध्य(b)**	**संशोधन गुणांक (b-a)=x**	**अपवर्तनांक**	**माध्य (c)**	**यथार्थ अपवर्तनांक n= (c-x)**	**द्रव का घनत्व (d)**
.....			....			
...	....	....	....	....	.....	....
....			......			

परिकलन :

(i) द्रव का मोलर अपवर्तन

$$R = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \times \frac{1}{d}$$

(ii) के लिये मोलर अपवर्तन

$$R_M = R \times M = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \times \frac{M}{d}$$

जहाँ, M = दिये गये द्रव का अणुभार

n = दिये गये द्रव का अपवर्तनांक

d = दिये गये द्रव का घनत्व

परिणाम :

(i) दिये गये द्रव का अपवर्तनांक =

(ii) दिये गये द्रव का विशिष्ट अपवर्तन =

(iii) दिये -गये द्रव का मोलर अपवर्तन =

सावधानियाँ

(i) एबे अपवर्तनमापी के प्रिज्मों की चमकीली सतह को खुरचना नहीं चाहिये ।

(ii) द्रव की सिर्फ 2-3 बूँदें पर्याप्त होती है ।

प्रयोग 2 : एबे अपवर्तनमापी द्वारा दिये गये दो द्रवों (ग्लिसरॉल व जल) के मिश्रण का अपवर्तनांक ज्ञात करो तथा मिश्रण के अपवर्तन के नियम का भी सत्यापन करो ।

आवश्यक उपकरण व रसायन :

(अ) ऐबे अपवर्तनमापी, रूई, पिक्नोमीटर, साधारण प्रकाश लैम्प आदि ।

(ब) दिये गये दो शुद्ध द्रव, परिशोधित स्पिरिट, आसुत जल आदि ।

विधि :

प्रयोग- 1 में वर्णन के अनुसार एबे अपवर्तनमापी द्वारा, किसी ताप पर (या कमरे के ताप पर), शुद्ध द्रवों व उनके मिश्रण का अपवर्तनांक ज्ञात करो ।

पिक्नोमीटर द्वारा दोनों द्रवों व उनके मिश्रण का घनत्व भी ज्ञात करो ।

प्रेक्षण : प्रयोग- 1 के अनुसार (प्रत्येक द्रव व उनके मिश्रण के लिये)

परिकलन :-

(i) प्रत्येक द्रव (ग्लिसरॉल व जल) का मोलर अपवर्तन

$$R = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right] \times \frac{1}{d} \quad \text{......(i)}$$

माना कि जल व ग्लिसरॉल का मोलर अपवर्तन क्रमशः $\left[R_M\right]_1$ व $\left[R_M\right]_2$ है ।

(ii) मिश्रण के लिये मोलर अपवर्तन

$$\left[R_M\right]_{mix} = \left[\frac{n^2{}_{mix} - 1}{n^2{}_{mix} + 2}\right] \times \frac{X_1 R_m + X_2 R_m}{d_{mix}} \quad \text{......(ii)}$$

जहाँ, n_{mix} = मिश्रण का अपवर्तनांक

d_{mix} = मिश्रण का घनत्व

X_1 = जल का मोल भिन्न

X_2 = ग्लिसरॉल का मोल भिन्न

M_1 = जल का अणु भार

M_2 = ग्लिसरॉल का अणु भार

(iii) मिश्रण का मोलर अपवर्तन

$$\left[R_M\right]_{mix} = X_1\left[R_M\right]_1 + X_2\left[R_M\right]_2 \quad \text{......(iii)}$$

समीकरण (ii) व (iii) से प्राप्त $\left[R_M\right]_{mix}$ के मान की तुलना करने पर, यदि $\left[R_M\right]_{mix}$ का समान मान प्राप्त होता है, तो समीकरण (iii) की वैद्यता को दर्शाता है । अत: मिश्रण के अपवर्तन का नियम सिद्ध होता है ।

परिणाम: समीकरण (ii) से प्राप्त $\left[R_M\right]_{mix}$ का मान=

समीकरण (iii) से प्राप्त $\left[R_M\right]_{mix}$ का मान=

अत: मिश्रण के अपवर्तन का नियम सिद्ध होता है ।

सावधानियाँ

प्रयोग-I के अनुसार

9.5. ध्रुवणमिति (Polarimetry) :

ध्रुवण घुर्णकता (Optical Activity)

वे यौगिक जो समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane Polarised Light) के तल को ध्रुवित कर देते है ध्रुवण (Optically Active) यौगिक कहलाते है तथा इस गुण को ध्रुवण घूर्णकता कहते है । ऐसे अणु जो अपने दर्पण प्रतिबिम्ब (Mirror Image) पर अध्यारोपित नहीं किये जा सकते है, वे ही ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करते है ।

ध्रुवण घूर्णकता की खोज सन् 1811 में अरेगो (Arago) ने की । अरेगो तथा बायोट ने पाया कि क्वार्ट्ज, सोडियम क्लोरेट, पौटेशियम ब्रोमेट आदि कुछ अकार्बनिक पदार्थ क्रिस्टलीय अवस्था में ध्रुवण घूर्णक होते है, जबकि गलित अवस्था या उनके विलयन में ध्रुवण घूर्णकता नष्ट नहीं पाई जाती है । इसका कारण है कि ध्रुवण घूर्णकता का गुण क्रिस्टलों की असममितता के कारण होता है । सन् 1815 में बायोट ने कार्बनिक यौगिकों में ध्रुवण घुर्णकता के गुण की खोज की। बायोट ने पाया कि ग्लूकोस, फ्रक्टोस, टार्टरिक अम्ल, लेक्टिक अम्ल आदि पदार्थ ठोस गलित, गैसीय अवस्था या विलयन में ध्रुवण घूर्णक होते है । सन् 1848 में लूई पाश्चर (Louis Pasteur) ने सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट के क्रिस्टलों को इनकी आकृति में भिन्नता के आधार पर दो ध्रुवण घूर्णक रूपों में पृथक किया, जिसमें से एक रूप दक्षिण ध्रुवण घूर्णक तथा दूसरा रूप वाम ध्रुवण घूर्णक पाया गया । पाश्चर ने पाया कि ये दोनों रूप एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब है । इस प्रकार सर्वप्रथम टार्टरिक अम्ल के दो ध्रुवण घुर्णक समावयवियों की खोज हुई ।

ध्रुवण घूर्णकता दर्शाने वाले यौगिक के अणु एवं उसके दर्पण प्रतिबिम्ब द्वारा समतल ध्रुवित प्रकाश का घूर्णन समान मात्रा में विपरित दिशा में पाया जाता है । ध्रुवण घूर्णक यौगिक के इन दो रूपों को प्रकाशित समावयवी (Optical Isomers) कहते है तथा इस परिघटना को प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism) कहते है ।

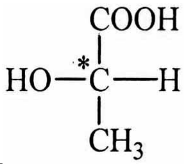
यदि ध्रुवण घूर्णक यौगिक समतल ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन दायीं ओर अथवा दक्षिणावर्त (Clockwise) दिशा में करता है, उसे दक्षिण ध्रुवण घूर्णक (Dextro Rotaroty) कहते है, तथा जो समतल ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन बायीं ओर अथवा वामावर्त (Anticlockwise) दिशा में करता है उसे वाम ध्रुवण घूर्णक (Laevo Rotatory) कहते है । दक्षिण ध्रुवण घूर्णक यौगिक के नाम को d- तथा वाम ध्रुवण घूर्णक यौगिक के नाम को 1- पूर्वलग्न लगाकर प्रदर्शित करते है ।

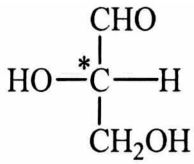
यदि दक्षिण ध्रुवण घूर्णक तथा वाम ध्रुवण की तुल्य मात्रा परस्पर मिलादी जाये तो ऐसा मिश्रण ध्रुवण अघूर्णक (Optically Inactive) हो जाता है, क्योंकि मिश्रण के एक भाग का प्रभाव दूसरे भाग द्वारा नष्ट कर दिया जाता है । इस प्रकार के मिश्रण को रेसीमिक मिश्रण के नाम से जाना जाता है

और यौगिक के नाम के पूर्व dl या (±) लिखते है। कुछ ध्रुवण घुर्णक यौगिकों का एक ऐसा समावयवी भी पाया जाता है जो दक्षिण तथा वाम ध्रुवण घूर्णक का तुल्य मिश्रण नहीं होता है परन्तु फिर भी ध्रुवण अघूर्णक होता है। इसे मेसो (Meso) समावयवी कहते है। अणु की इस ध्रुवण अघूर्णकता को अणु की आन्तरिक संरचना के आधार पर समझाया जा सकता है।

ध्रुवण घूर्णकता पदार्थ में अणु की असममितता के कारण होती है। कार्बनिक यौगिकों में असममितता का मुख्य कारण असममित कार्बन परमाणु (Asymmetric Carbon Atom) की उपस्थिति है। कार्बन परमाणु जिस पर चार भिन्न-भिन्न परमाणु या समूह बन्धित होते है, उसे असममित कार्बन (किरैल कार्बन) परमाणु कहते है तथा इसे (*) द्वारा प्रदर्शित करते है।

जैसे: लेक्टिक अम्ल, ग्लिसरल्डिहाइड आदि।



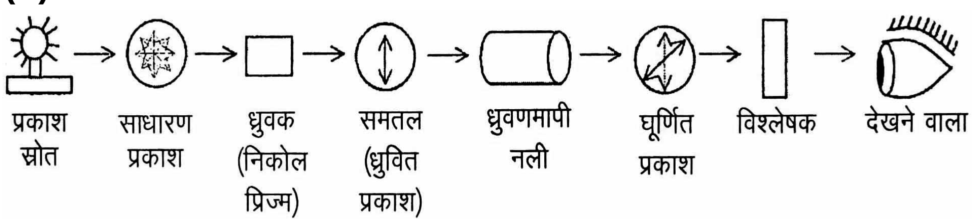


9.6 ध्रुवणमापी तथा ध्रुवण घुर्णकता का मापन (Polarimeter and measurement of optical activity) :

वह उपकरण जिसकी सहायता से ध्रुवण घूर्णकता को मात्रात्मक रूप में मापते हैं, उसे ध्रुवणमापी कहते है।

ध्रुवणमापी का व्यवस्थात्मक आरेख चित्र 9.4 में दर्शाया गया है। इसमें प्रकाश स्त्रोत द्वारा उत्सर्जित सामान्य प्रकाश को ध्रुवक (निकोल प्रिज्म) में से प्रवाहित करने पर प्राप्त समतल ध्रुवित प्रकाश को ध्रुवणमापी धातु नलिका जिसमें ध्रुवण घूर्णक पदार्थ का उपयुक्त विलायक में मानक विलयन रखा होता है, में से गुजारा जाता है। जिससे समतल ध्रुवित प्रकाश का घूर्णन तल का एक विशिष्ट कोण द्वारा घूर्णन हो जाता है। विश्लेषक की सहायता से यह ज्ञात किया जाता है कि समतल ध्रुवित प्रकाश का तल दायीं ओर अथवा बायीं ओर कितना घूर्णित होता है। समतल ध्रुवित प्रकाश के तल की घूर्णन की मात्रा ज्ञात हो जाती है। घूर्णन कोण का मान निम्न कारकों पर निर्भर करता है :-

(i) पदार्थ की प्रकृति
(ii) प्रयुक्त प्रकाश का तरंग-दैर्ध्य
(iii) विलयन की सान्द्रता
(iv) धातु नलिका की लम्बाई
(v) विलायक की प्रकृति
(vi) विलयन का तापमान



चित्र 9.4 : ध्रुवणमापी द्वारा ध्रुवण घूर्णकता का मापन

किसी ध्रुवण घूर्णक यौगिक के ध्रुवण घूर्णकता को घूर्णन (Specific Rotation) के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

9.7 विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन (Specific Optical Rotation) :

किसी पदार्थ की ध्रुवण घूर्णकता को उसके विशिष्ट घूर्णन द्वारा व्यक्त करते है, जो किसी विशिष्ट पदार्थ के लिए निश्चित होता है । ध्रुवणमापी द्वारा हम घूर्णन की मात्रा ज्ञात करते है, इसकी सहायता से विशिष्ट घूर्णन की मात्रा निम्न सूत्र द्वारा परिकलित की जा सकती है :-

$$[\alpha]_\lambda^t = \left[\frac{\alpha_{abs}}{lc}\right]$$

जहाँ, α_{abs} = प्रेक्षित घूर्णन (अंशों में)

1 = प्रेक्षण नली की लम्बाई डेसीमीटर में

c = विलयन के 1 मिली में पदार्थ की ग्राम में मात्रा

t^0C = विलयन का तापक्रम

λ = समतल ध्रुवित प्रकाश का तरंग दैर्ध्य

अतः पदार्थ के घूर्णन के अंशों की वह संख्या, जो पदार्थ के 1 ग्राम / मिली सान्द्रता के विलयन को 1 डेसीमीटर लम्बी नली में मापने पर प्राप्त होती है, उसे पदार्थ का विशिष्ट घूर्णन कहते है । विशिष्ट घूर्णन के मान में प्रयुक्त (+) या (-) संकेत क्रमशः पदार्थ के दक्षिणावर्त या वामावर्त घूर्णन को प्रदर्शित करता है ।

9.8 मोलर घूर्णन (Molar Rotation) :

जिस प्रकार पदार्थ का गलनांक क्वथनांक आदि विशिष्ट गुण होता है, उसी प्रकार किसी ध्रुवण घूर्णक पदार्थ का विशिष्ट घूर्णन भी एक मुख्य गुण है । इसकी सहायता से पदार्थ की शुद्धता का ज्ञान भी होता है ।

विशिष्ट घूर्णन के मान को पदार्थ के अणुभार (M) से गुणा करने पर आणविक घूर्णन (Molecular Rotation) प्राप्त होता है ।

$$[M] = [\alpha]_\lambda^t \times M$$

किसी असक्रिय विलायक में प्रकाशिक सक्रिय पदार्थ के विलयन के विशिष्ट घूर्णन की निम्न सूत्र द्वारा गणना की जाती है,

$$[\alpha]_\lambda^t = \left[\frac{100_\alpha}{lc}\right]$$

विभिन्न पदार्थो की घूर्णन क्षमताओं (Rotating Powers) की तुलना के लिये,

मोलर घूर्णन (Molar rotation), पर विचार करना अधिक सुविधाजनक होता है,

$$[M]_\lambda^t = \left[\frac{M \times [\alpha]_\lambda^t}{100}\right] = \left[\frac{100_\alpha}{lc}\right]$$

जहाँ,M प्रकाशिक सक्रिय पदार्थ का अणुभार है ।

प्रकाशिक घूर्णन (Optical rotation) प्राय: शक्कर की सान्द्रता के आकलन (Estimation) के मात्रात्मक विश्लेषण के लिये उपयोग में लिया जाता है । यह कार्बनिक यौगिकों की संरचना के निर्धारण के लिये भी उपयोग में लाया जाता है।

9.9 घूर्णन कोण का मापन (Measurement of Angle of Rotation):

वह उपकरण जो, प्रकाशिक सक्रिय पदार्थो द्वारा होने वाले, घूर्णन कोण के मापन के लिये उपयोग में लिये जाते है, उन्हें ध्रुवणमापी (Polarimeter) कहते है । ध्रुवणमापी का स्केल इतना अंशांकित (Graduated) होता है कि शक्कर के विलयन की सान्द्रता सीधे ही मापी जा सकती है, यह उपकरण शर्करा मापी (Saccharimeter) कहलाता है ।

सामान्यत: मुख्य रूप से दो प्रकार की घ्रुवणमापियो का उपयोग किया जाता है जो अर्द्ध छाया रचना युक्त उपकरण होते है अर्थात् दृष्टि क्षेत्र को एक समान चमक वाले दो अर्द्धों में विभाजित करते है । यह (i) लिपिक (Lippich) ध्रुवणमापी और (ii) द्विक्वार्ट्ज (Biquartz) युक्त ध्रुवणमापी है ।

ध्रुवर्णमापी के मुख्य भाग : ध्रुवणमापी निम्नलिखित भागों से बना होता है -

(i) प्रकाश स्त्रोत (Light Source) : साधारण ध्रुवणमापी में सोडियम लैम्प (प्रकाश स्त्रोत के रूप में) का उपयोग करते है, जो 5890 A व 5896A तरंग-दैर्ध्य (सोडियम D-रेखा) का प्रयोग उत्सर्जित करता है । द्विक्वार्ट्ज युक्त ध्रुवणमापी में श्वेत प्रकाश स्त्रोत का उपयोग किया जाता है ।

(ii) ध्रुवक (polarizer) : यह निकोल प्रिज्म होता है जो दो प्रकाशीय शुद्ध केल्साइट क्रिस्टल के प्रिज्मों को कनाडा बालसम की पतली परत द्वारा परस्पर जोड़ने से बना होता है ।

(iii) ध्रुवणमापी ट्यूब (Polarimeter Tube) : यह एक मोटी काँच की ट्यूब होती है जिसके दोनों घिसे हुए सिरे (समानान्तर तल) काँच की चक्रिकाओं (Glass Discs) से बन्द होते है । स्क्रू केप (Screw Cap) व रबड़ धावित्र (rubber washer) द्वारा इन चक्रिकाओं की स्थिति आपतित प्रकाश (incident light) के लम्बवत् होनी चाहिये अन्यथा इसमें से निकलने वाले प्रकाश की तीव्रता घटती है । ध्रुवणमापी ट्यूब की लम्बाई साधारणतया 10 सेमी व चौड़ाई लगभग 1 सेमी होती है । इस ट्यूब में नमूना (Sample) विशुद्ध द्रव के रूप में या विलयन के रूप में लेते है ।

(iv) विश्लेषक (Analyser) : यह भी निकोल प्रिज्म होता है । यह घूर्णी (rotatable) होता है तथा वर्नियर स्केल (Vernier Scale) से संलग्न होता है, जो घूर्णन कोण का डिग्री में मापन करता है ।

अत: ध्रुवणमापी उपकरण दो निकोल प्रिज्मों से बना होता है जो यन्त्र के अक्ष पर आरोपित होते है । प्रथम प्रिज्म को ध्रुवक (Polarizer) कहते है जो कि स्थिर होता है और द्वितीय प्रिज्म को विश्लेषक (Analyser) कहते है जिसे यन्त्र के अक्ष के सहारे घुमा सकते है । इन दोनों प्रिज्मों के बीच में एक ट्यूब रखी जाती है, जिसमें वह अज्ञात विलयन, जिसका विशिष्ट घूर्णन ज्ञात करना हो, भरा जाता है ।

प्रयोग 1: ध्रुवणमापी द्वारा दिये गये प्रकाशिक सक्रिय यौगिक, इक्षु शर्करा (Canesugar) का विशिष्ट घूर्णन ज्ञात करो।

आवश्यक उपकरण व रसायन

(a) ध्रुवणमापी, बीकर, तुला, सीडियम लैम्प या श्वेत प्रकाश स्त्रोत आदि ।

(b) शुद्ध इक्षु शर्करा, आसुत जल आदि ।

विधि -

(A) शून्य पाठ्यांक (बिन्दु) का निर्धारण

(i) सोडियम लैम्प (साधारण ध्रुवणमापी के लिए) या श्वेत प्रकाश स्त्रोत (द्विक्वार्ट्ज ध्रुवणमापी के लिए) को, ध्रुवणमापी के सिरे से, लगभग 20 सेमी दूर रखो और इसे उपकरण की प्रकाशित अद्वा पर इस प्रकार से करो कि ध्रुवणमापी समान रूप से प्रकाशित हो सके । टेलिस्कोप को, दृष्टि क्षेत्र को विभाजित करने वाली रेखा पर फोकस करो ।

(ii) ध्रुवणमापी ट्यूब और काँच की चक्रिकाओं (Glass discs) को पहले क्रोमिक अम्ल के विलयन और फिर आसुत जल से कई बार खंगालो । अब ट्यूब को आसुत जल से पूर्णतया भरो (ध्यान रहे, ट्यूब में वायु का बुलबुला न रहे) और इसकी केप को संतुलित कसाव (Moderate tightness) से स्क्रू करो ।

(iii) काँच की चक्रिकाओं की बाहरी सतहों को सुखाओ और ट्यूब को उपकरण में उपस्थित ध्रुवक व विश्लेषक के बीच में रखो । विश्लेषक को तब तक घुमाओ, जब तक कि दृष्टि क्षेत्र समान रूप से प्रकाशित न हो जाए और धीमी गति स्क्रू द्वारा, विश्लेषक को सर्वोत्तम मिलान (जब दो अर्द्धों का रंग समान, (अर्थात दृष्टि क्षेत्र समान रूप से प्रकाशित) हो तथा सेटिंग से किसी भी दिशा में अल्प घूर्णन, एक अर्द्ध को काला व दूसरे अर्द्ध को सफेद करता हो) के लिए सेट करो । इस निश्चित स्थिति के पाठ्यांक को पैमाने के दोनों ओर के वर्नियरों द्वारा (उत्केन्द्रता के कारण उत्पन्न त्रुटि को समाप्त करने के लिए) नोट करो, जो शून्य पाठ्यांक (Zero Reading) होता है । इस शून्य पाठ्यांक के कम से कम तीन पाठ्यांक दोनों ओर से लो और इन पाठयांकों का औसत, दोनों वर्नियरों पर पृथक रूप से लो । यह औसत मान शून्य बिन्दु पाठ्यांक (Zero point Reading) कहलाता है, जिसे प्रकाशिक सक्रिय पदार्थ के पाठ्यांक में से घटाते है ।

(B) घूर्णन कोण α का निर्धारण

(iv) 20 ग्राम इक्षु शर्करा (जो ओवन में 105^0C तक गरम किया हुआ हो और कमरे के ताप पर डेसीकेटर में ठण्डा किया हो) को तोलो और उसे 100 मिली आयतनमापी फ्लास्क में लेकर आसुत जल से तनुकृत कर चिन्ह तक भरो विलयन पूर्णतया पारदर्शी होना चाहिये और यदि आवश्यक हो तो, इसे फिल्टर करो ।

ध्रुवणमापी ट्यूब को दो बार इस विलयन से खंगालो और इसे पहले समझाये अनुसार विलयन से भरो । काँच की चक्रिकाओं (Glass Discs) की बाहरी सतह को धोने व सुखाने के पश्चात् ट्यूब को अब उचित स्थिति में रखो । नेत्रिका द्वारा अवलोकन करने पर यदि दाहिना अर्द्ध काला हो तो पदार्थ दक्षिणावर्त ध्रुवण घूर्णक (Dextrorotatory होगा और यदि बायाँ अर्द्ध काला हो तो यह वामावर्त ध्रुवण घूर्णक (Laevorotatory) होगा। अब विश्लेषक को घुमाओ और ऐसी स्थिति प्राप्त करें जब दोनों अर्द्ध समान रूप से प्रकाशित (illuminated)हो । दानों वर्नियरों पर पाठ्यांक नोट करो । कम से कम तीन

पाठ्यांक लो और उनका माध्य लो । इस पाठ्यांक और संगत वर्नियर पर शून्य पाठ्यांक का अन्तर, ज्ञात सान्द्रता के पदार्थ का घूर्णन कोण देता है ।

कमरे का तापमान नोट करो ।

प्रेक्षण:

कमरे का तापमान (t) =.......... ^0C

ध्रुवणमापी ट्यूब की लम्बाई (l) = ... dm

(I) शून्य पाठ्यांक के लिए

	(i)	(ii)	(iii)	**माध्य**
वर्नियर I	...	...	...	a
वर्नियर II	...	...	...	b

(II) घूर्णन कोण के लिए :

विलयन की सान्द्रता	पैमानेकापाठ्यांक वर्नियरI (a)	वर्नियरII (b)	घूर्णन कोण (α) α_1 = (a'a)	α_2 = (b' b)	माध्य= $\alpha_1+\alpha_2/2$	विशिष्ट घूर्णन

परिकलन:

निम्न व्यंजक द्वारा विशिष्ट घूर्णन का परिकलन,

$$[\alpha_2]_\lambda^t = \left[\frac{100_\alpha}{lc}\right]$$

परिणाम:

किसी निश्चित ताप (^0C) पर इक्षु शर्करा का विशिष्ट घूर्णन=............ डिग्री

सावधानियाँ :

(i) ध्रुवणमापी ट्यूब में वायु का एक भी बुलबुला नहीं रहना चाहिए ।

(ii) धातु केप को बहुत हल्के से स्क्रू करना चाहिए ।

(iii) वृत्ताकार काँच की चक्रिकाएँ साफ होनी चाहिए व ऊपरी सतह सूखी होनी चाहिए ।

(iv) विलयन पूर्णतया पारदर्शी होना चाहिए ।

प्रयोग 2 : ध्रुवणमापी द्वारा दिये गये प्रकाशित सक्रिय पदार्थ (इक्षु शर्करा या टार्टरिक अम्ल) के अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करो ।

आवश्यक उपकरण व रसायन: प्रयोग 1 के अनुसार ।

सिद्धान्त :अज्ञात विलयन की सान्द्रता निम्न व्यंजक द्वारा ज्ञात करते है, ।

$$[\alpha_2]_\lambda^t$$

जहाँ, $[\alpha_2]_\lambda^t$ माध्य विशिष्ट घूर्णन

α दिये गये अज्ञात विलयन का घूर्णन कोण

यथाक्रम, अज्ञात विलयन की सान्द्रता, अंशाकन वक्र (वास्तव में एक सीधी रेखा) द्वारा ज्ञात कर सकते है इसके लिए सान्द्रता व घूर्णन कोण के मध्य ग्राफ खींचा जाता है ।

विधि

(1) सर्वप्रथम दिये गये पदार्थ के ज्ञात सान्द्रता के विलयन (20%, 15%, 10%, 5%, 2.5%) बनाओ । इसके लिये पदार्थ का 20 ग्राम तोलो और इसे आसुत जल में घोलकर 100 मिली विलयन बनाओ (आयतनमापी फ्लास्क में) । अब इस स्टॉक विलयन के 30,20,10 तथा 5 मिली लेकर उन्हें 40 मिली तक तनुकृत करो, जिससे 15% ,10%,5% और 2.5% के विलयन प्राप्त हों ।

ध्रुवणमापी ट्यूब को आसुत जल द्वारा भरकर, उपकरण का शून्य पाठ्यांक ज्ञात करो । प्रयोग- के अनुसार, प्रत्येक विलयन का घूर्णन कोण ज्ञात करो ।

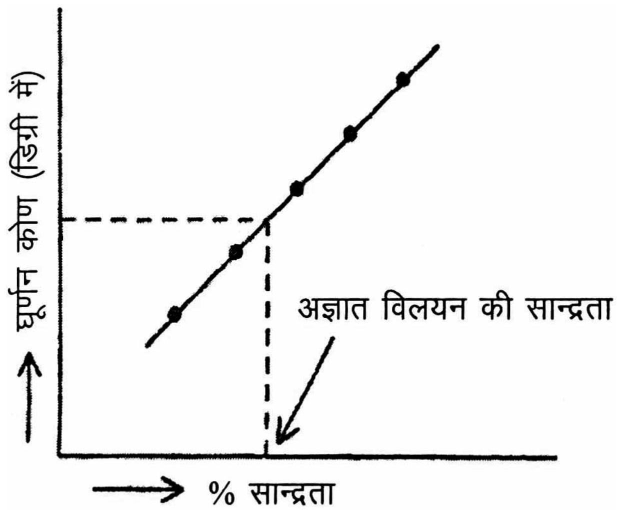
(2) ध्रुवणमापी ट्यूब में अज्ञात विलयन लो और घूर्णन कोण का मापन करो ।

(3) प्रत्येक विलयन का विशिष्ट घूर्णन ज्ञात करो व माध्य निकालो ।

प्रेक्षण - प्रयोग- 1 के अनुसार ।

परिकलन :

(i) सभी ज्ञात विलयनों के घूर्णन कोण द्वारा, प्रत्येक विलयन का विशिष्ट घूर्णन ज्ञात करो और इसका औसत लो।



चित्र 9.5 : अज्ञात विलयन की सान्द्रता एवं घूर्णन कोण में आरेख

(ii) अब अज्ञात विलयन के लिये घूर्णन कोण का मान ज्ञात कर, निम्न व्यंजक में α, l .... व $[\alpha]_D^t$ का मान रखकर, अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करो,

$$c = \left[\frac{100_\alpha}{l[\alpha]_\lambda^t}\right]$$

जहाँ C = पदार्थ की सान्द्रता (ग्राम प्रति 100 मिली)

यथाक्रम, सान्द्रता (%) व घूर्णन कोण (डिग्री में) के मध्य ग्राफ आलेखित करने पर सरल रेखा प्राप्त होती है । इस ग्राफ द्वारा, घूर्णन कोण के मापन मान के अनुरूप अज्ञात विलयन की सान्द्रता ज्ञात करो ।

परिणाम :-

दिये गये अज्ञात विलयन की सान्द्रता =........ %

सावधानियाँ :-

प्रयोग- 1 के अनुसार ।

9.10 शब्दावली (Glossary) :

मोलर अपवर्तता	–	Molar Refractivity
ध्रुवण घूर्णकता	–	Optical Activity
विशिष्ट घूर्णन	–	Specific Rotation
मोलर घूर्णन	–	Molar Rotation

9.11 संदर्भ ग्रन्थ (Reference books) :

1. Practical Physical Chemistry by Findlay Alexander.
2. Advanced Practical Physical Chemistry by Gurdeep Raj.
3. Experiments in Physical Chemistry by Carl W Garland and Joseph W Nibler

इकाई 10

अणुभार निर्धारण (MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION)

इकाई की रूपरेखा

10.0 उद्देश्य
10.1 प्रस्तावना
10.2 हिमांक में अवनमन द्वारा अवाष्पशील विलेय के अणुभार का निर्धारण
10.3 बेकमान विधि
10.4 प्रयोग 1 - हिमांक अवनमन विधि द्वारा अवाष्पशील विलेय पदार्थ - ग्लूकोस, यूरिया के अणुभार का निर्धारण
10.5 रास्ट कपूर विधि
10.6 प्रयोग 2 - कपूर के मोलर अवनमन स्थिरांक का (नैफ्थेलीन का विलेय के रूप में काम लेते हुए) निर्धारण तथा एसीटैनिलाइड के अणुभार का निर्धारण ।
10.7 क्वथनांक में उन्नयन द्वारा किसी अवाष्पशील विलेय के अणुभार का निर्धारण ।
10.8 लैण्डसबर्गर विधि
10.9 प्रयोग 3 - क्वथनांकमिति द्वारा अवाष्पशील विलेय-यूरिया के अणुभार का निर्धारण
10.10 असामान्य अणुभार तथा वान्ट हाफ गुणांक
10.11 प्रयोग 4 - क्वथनांकमिति द्वारा किसी एक संयोजी विद्युत अपघट्य (NaCl) के आभासी अणुभार तथा इसके वियोजन की मात्रा का परिकलन
10.12 शब्दावली
10.13 संदर्भ ग्रन्थ

10.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप अणुभार निर्धारण के बारे में निम्न जानकारी प्राप्त करेंगे -

1. हिमांक अवनमन के निर्धारण हेतु बेकमान विधि व रास्ट कपूर विधि
2. हिमांक अवनमन विधि द्वारा अवाष्पशील विलेय के अणुभार का निर्धारण
3. क्वथनांक में उन्नयन निर्धारण के लिए लैण्डसबर्गर विधि
4. क्वथनांक मिति द्वारा अवाष्पशील विलेय के अणुभार का निर्धारण
5. असामान्य अणुभार, वान्ट हाफ गुणांक व विद्युत अपघट्य की वियोजन मात्रा का परिकलन ।

10.1 प्रस्तावना (Introduction) :

किसी पदार्थ का अणुभार कार्बन के परमाणु भार अर्थात् 12μ की तुलना में इसका औसत सापेक्ष भार होता है अर्थात् पदार्थ की अणुभार से यह तात्पर्य है कि यह कार्बन के 1/12 भाग से कितने गुणा भारी

है । किसी द्रव में अवाष्पशील विलेय पदार्थ मिलाने पर इसके हिमांक में कमी आ जाती है तथा क्वथनांक बढ़ जाता है । साधारणतया हिमांक में अवनमन तथा व्यथनांक में उन्नयन विलेय की अणुक सान्द्रता के समानुपाती होता है यदि विलेय का विलायक में संगुणन या वियोजन न हो । अत: किसी विलयन के हिमांक में अवनमन अथवा क्वथनांक में उन्नयन का उपयोग उसमें उपस्थित अवाष्पशील विलेय के अणुभार के निर्धारण के लिए किया जाता है ।

10.2 हिमांक मे अवनमन द्वारा अवाष्पशील विलेय के अणुभार का निर्धारण (Determination of molecular weight of non-volatile solute by depression freezing point) :

किसी द्रव का हिमांक वह ताप है जिस पर द्रव तथा ठोस अवस्था का वाष्प दाब समान होता है । यदि किसी अवाष्पशील विलेय को विलायक में घोला जाता है तो विलयन का वाष्प दाब, विलायक की तुलना में कम होता है फलस्वरूप विलयन का हिमांक भी विलायक के हिमांक से कम होगा । इस कमी को हिमांक में अवनमन कहते हैं । तनु विलयन के लिए हिमांक में अवनमन वाष्प दाब के आपेक्षिक अवनमन के समानुपाती होता है ।

चूंकि राउल के नियमानुसार किसी विलयन के वाष्प दाब में आपेक्षिक अवनमन, उसमें उपस्थित विलेय पदार्थ के मील भिन्न के समानुपाती होता है । अत:

$$\triangle T_f \alpha \frac{n}{n+N}$$

$$\triangle T_f = k\left(\frac{n}{n+N}\right) \qquad ......(10.1)$$

यहाँ $\triangle T_f$ हिमांक में अवनमन, k समानुपाती स्थिरांक, N व n क्रमश: विलायक व विलेय के मोलों की संख्या है । यदि w व W क्रमश: विलेय व विलायक का भार तथा m व M क्रमश: विलेय व विलायक के अणुभार हो तो ।

$$\triangle T_f = k\left(\frac{w/m}{w/m+W/M}\right)$$

$$\triangle T_f = k\ \frac{w}{m}\times\frac{M}{W}$$

$$\because k = kM$$

$$\triangle T_f = k\ \frac{w}{m}.\frac{1}{W}$$

यहाँ K(=kM) अवनमन स्थिरांक है

$$\triangle T_f = \frac{1000K_f \times w}{m\times W} \qquad ......(10.2)$$

यदि 1000 ग्राम विलायक में एक मोल अवाष्पशील विलेय घोले तो विलायक के हिमांक में अवनमन, मोलल अवनमन स्थिरांक (K_f) के बराबर होता है ।

अत: $$m = \frac{K_f \times w \times 1000}{\triangle T_f \times W}$$ ....(10.3)

w ग्राम विलेय को W ग्राम विलायक में घोल कर हिमांक में अवनमन प्रायोगिक तौर पर ज्ञात कर उस विलेय का अणुभार ज्ञात कर सकते हैं ।

हिमांक में अवनमन निम्न विधियों द्वारा ज्ञात किया जा सकता है -

(i) बेकमान विधि (Beckmann's method)

(ii) रास्ट कपूर विधि (Rast's comphar method)

10.3 बेकमान विधि (Beckmann'a Method) :

ई. बेकमान ने सर्वप्रथम हिमांक में अवनमन के मापन के लिए इस विधि का उपयोग किया । इस विधि में एक विशेष प्रकार के थर्मामीटर का उपयोग किया जाता है जिसे बेकमान थर्मामीटर कहते हैं ।

बेकमान थर्मामीटर (Beckmann's Thermometer) : चित्र 10.1 में दर्शाए इस थर्मामीटर के निचले सिरे पर मर्करी का एक बल B तथा ऊपरी सिरे पर कुण्ड (Reservoir) R होता है जिसमें थोडी मर्करी होती है । इस थर्मामीटर की विशेषता यह है कि नीचे के बल में आवश्यकतानुसार मर्करी की मात्रा, कुण्ड के द्वारा स्थानान्तरित कर या हटा कर समायोजित की जा सकती है ताकि किसी भी ताप परिसर में मापन किया जा सके । इस थर्मामीटर में 5 से 6^0C तक का स्केल होता है तथा प्रत्येक डिग्री, 100 समान भागों में विभाजित होती है । अत: 0.01^0C की परास तक के तापमान का मापन यर्थाथतापूर्वक कर सके ।

बेकमान थर्मामीटर का समायोजन (Setting of Beckmann's thermometer)

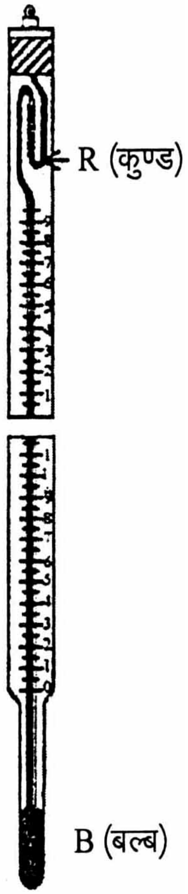
सर्वप्रथम बेकमान थर्मामीटर के निचले बल को एक साधारण थर्मामीटर के साथ जल अथवा बर्फ के टुकड़ों से भरे हु ए बीकर में लेते हैं । थर्मामीटर का ताप बीकर के समान होने पर मर्करी का उच्चस्थ सिरा स्केल पर है या नहीं? इस पर तीन स्थितियाँ सम्भावित हैं -

(i) मर्करी का स्तर सही स्थान (अर्थात् ऊपरी स्तर) पर होना चाहिए इस उच्चतम स्तर से मर्करी का स्तर कम अथवा अधिक होने पर शनैः-शनै: समायोजित करना चाहिए ।

(ii) यदि मर्करी का स्तर स्केल के नीचे हो तो इस स्थिति में कुण्ड की सहायता से मर्करी को नीचे के बल में स्थानान्तरित किया जाता है । इसके लिए थर्मामीटर को उच्च ताप पर जल ऊष्मक में रखते हैं जिससे मर्करी केशिका नली में ऊपर चढ़ जाए तथा कुण्ड के अन्त में एक बूंद बन जाए । फिर थर्मामीटर का उल्टा कर -सारी मर्करी कुण्ड की ओर प्रवाहित होने देते हैं । अब पुन: इसे सीधा कर लेते हैं, इस प्रक्रिया में यह ध्यान रखते है कि मर्करी का सतत् प्रवाह बीच में से न टूटे । इस समायोजन की जाँच पुन: बर्फ में रख कर मर्करी के स्तर को देख कर करते हैं । सही स्थान पर नहीं होने पर यह प्रक्रम दोहराते हैं ।

(iii) यदि मर्करी का स्तर स्केल के ऊपर हो तो इसका तात्पर्य यह है कि बल में मर्करी अधिक है । इस स्थिति में थर्मामीटर को ऐसे ऊष्मक में रखते है जिसका ताप, हिमांक से $2\text{-}3^0$ उच्च हो । कुछ मिनट पश्चात् थर्मामीटर के ऊपरी सिरे से केशिका के अन्त पर बनने वाली बूंद को निकाल

देते है । हालांकि इस बूंद को कुण्ड में इकट्ठा करना अधिक उपयुक्त रहता है । अब इच्छित ताप वाले ऊष्मक में थर्मामीटर डाल कर मर्करी के स्तर की जाँच कर लेते हैं ।



चित्र 10.1 : बेकमान थर्मामीटर

बेकमान थर्मामीटर का समायोजन एक जटिल प्रक्रम है। अत: इस प्रक्रम में निम्न सावधानियाँ रखनी आवश्यक है -

(i) यह थर्मामीटर अत्यन्त महँगा तथा भंगुर प्रकृति का होता है। अत: इसे सावधानीपूर्वक उपयोग में लेना चाहिए।

(ii) थर्मामीटर एक बार समायोजित होने पर इसे सदैव सीधा रखना चाहिए ।

(iii) कमरे के ताप से कम ताप पर समायोजित करने के लिए थर्मामीटर को इच्छित ताप के पात्र में रखते हैं ।

(iv) हिमांक में अवनमन ज्ञात करते समय मर्करी का स्तर उच्चतम चिन्ह तथा क्वथनांक में उन्नयन ज्ञात करते समय मर्करी स्तर निम्नतम चिन्ह पर होना चाहिए ।

10.4 प्रयोग 1 - हिमांक अवनमन विधि (बेकमान विधि) द्वारा दिये गए अवाष्पशील विलेय (ग्लूकोस, यूरिया आदि) का अणुभार ज्ञात कीजिए ।

आवश्यक उपकरण एवं रसायन : बेकमान थर्मामीटर, बेकमान उपकरण, विलोडक, बीकर, नमक, बर्फ, विलेय पदार्थ आदि।

सिद्धान्त: किसी अवाष्पशील विलेय पदार्थ के w ग्राम को विलायक के W ग्राम में घोलने पर इसके हिमांक में अवनमन ($\triangle T_f$) होता है । इसके निर्धारण द्वारा निम्न सूत्र द्वारा इस पदार्थ का अणुभार (m) ज्ञात कर सकते है ।

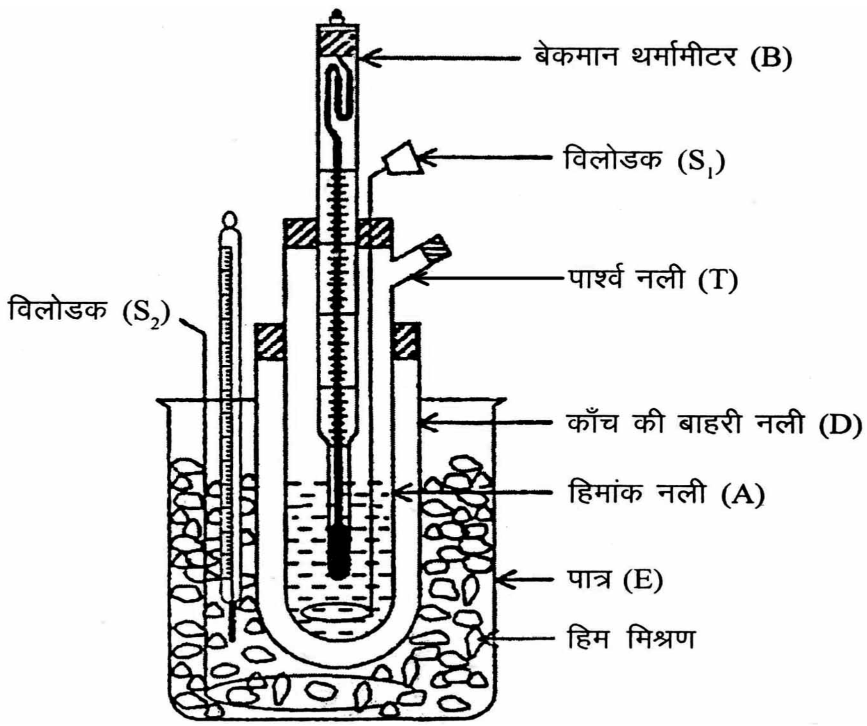
$$m = \frac{1000 \times K_f \times w}{\triangle T_f \times W}$$

यहाँ K_f विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक है ।

विधि -

(i) सर्वप्रथम बेकमान थर्मामीटर को समायोजित करते हैं ।

(ii) चित्र 11.2 के अनुसार बेकमान उपकरण का उपयोग किया जाता है । इस उपकरण में एक आन्तरिक हिम नली A होती है जिसकी लम्बाई लगभग 15-20 सेमी होती है । इस के पार्श्व में एक नली T होती है । इसके द्वारा विलेय पदार्थ अन्दर डाला जाता है । इस नली में एक बेकमान थर्मामीटर B और एक विलोडक S_1 लगा होता है ।



चित्र 10.2 : बेकमान उपकरण

अब इस नली को एक चौडी नली D में इस प्रकार फिट किया जाता है कि दोनों के मध्य में वायु का स्थान रहे इससे शीतलन धीरे-धीरे होता है । अब इस सम्पूर्ण सेट को बीकर अथवा पात्र E में रख देते हैं जिसमें हिम मिश्रण (बर्फ + साधारण नमक) होता है । हिम मिश्रण का ताप, शुद्ध विलायक के हिमांक से 5-7^{0}C कम होना चाहिए । इस बीकर में एक अन्य विलोडक S_2 लगा रहता है ।

(iii) आन्तरिक नली में 25-40 मिली पिपेट से नाप कर आसुत जल लेते हैं । आयतन ज्ञात होने पर घनत्व से गुणा कर जल का भार ज्ञात कर लिया जाता है । जल का आयतन इतना होना चाहिए कि इसमें समायोजित थर्मामीटर का बल डूब जाए । इसमें विलोडक लगा देते हैं ।

(iv) अब बेकमान थर्मामीटर तथा विलोडक को कार्क द्वारा हिम नली में फिट कर देते है ।

(v) आन्तरिक हिम नली को बाहरी नली में रख कर हिम मिश्रण से भरे हुए बीकर में फिट कर देते है ।

(vi) विलायक को इस प्रकार विलोडित करते हैं कि इसका ताप धीरे-धीरे कम होने लगें । जब थर्मामीटर में ताप का पाठ्यांक जल के हिमांक से 0.3 से 0.5^{0}C कम हो जाये तो विलोडन की गति तेज कर देते है ताकि ठोस (यदि विलायक जल है जो ठोस बर्फ होगा) पृथक होने लगे अर्थात इसका क्रिस्टलीकरण प्रारम्भ हो जाएगा । ऐसा न होने की स्थिति में बर्फ के एक छोटे टुकड़े को डालकर इस प्रक्रम का त्वरित किया जा सकता है ।

इस समय ताप में वृद्धि हो जाती हे तथा ताप स्थिर होने पर इसका पाठ्यांक ले लेते है । यह ताप विलायक का हिमांक (T) है ।

(vii) हिम नली को बाहर निकाल कर हथेली की गर्मी द्वारा पुन: विलायक को पिघला लेते हैं । अब पार्श्व नली की सहायता से विलेय की सही तुली हुई मात्रा(0.2 से 0.5 ग्राम) डालते हैं । तथा विलायक द्वारा पूर्ण रूप से घोल देते हैं ।

(viii) हिम नली को पुन: हिम मिश्रण में रख कर उपरोक्त विधि द्वारा हिमांक (T_f) निकालते हैं।

(ix) विलेय की भिन्न-भिन्न मात्रा लेकर प्रत्येक विलयन के लिए हिमांक का निर्धारण करते हैं । विलायक के हिमांक व विलयन के हिमांक में अन्तर द्वारा हिमांक में अवनमन (ΔT_f) ज्ञात कर लेते हैं।

प्रेक्षण

(i) विलायक का आयतन (V) =................ मिली

(ii) कमरे के ताप पर विलायक का घनत्व (d) =..................... ग्राम / मिली

(iii) विलायक का भार (W) = $V \times d$ =. .... ग्राम

(iv) विलायक का हिमांक (बेकमान स्केल पर)

(अ).................. (ब)............. (स).................... माध्यमान ....^{0}C

प्रेक्षण सारणी - हिमांक अवनमन विधि द्वारा विलेय के अणुभार का निर्धारण

क्रम संख्या	विलेय का भार(w) ग्राम	विलयन का हिमांक T	विलायक के हिमांक का मध्यमान T_o	हिमांक में अवनमन $(\Delta T_f) = (T_o - T)$	विलेय का अणुभार (m)
1.					
2.					
3.					

परिकलन - अवाष्पशील विलेय का अणुभार

$$m = \frac{K_f \times w \times 1000}{\Delta T_f \times W}$$

सूत्र में w, W, ΔT_f और K_f का मान रखने पर m का मान ज्ञात किया जा सकता है । जल के लिए K_f का मान 1.86^0 होता है ।

सावधानियाँ

(i) विलयन तनु होना चाहिए ।

(ii) हिम मिश्रण के ताप तथा विलायक के हिमांक में अन्तर लगभग - 4 से -5^0C तक ही होना चाहिए ।

(iii) हिम मिश्रण तथा विलायक को भलीभांति विलोडित करते रहना चाहिए ।

(iv) अधिक अतिशीतलन से हिमांक में अवनमन यथार्थ रूप से ज्ञात नहीं किया जा सकता है ।

10.5 रास्ट कपूर विधि (Rast's Camphor Method) :

रास्ट कपूर विधि में विलायक के तौर पर कपूर को काम मे लिया जाता है । अत: इस विधि द्‌वारा उन पदार्थो का अणुभार निर्धारित किया जाता है जो कपूर में घुलनशील है । इनकी कपूर के साथ कोई प्रयोग में काम में लिए जाने वाले ताप परिसर में कोई रसायनिक अभिक्रिया नहीं होती है । इन पदार्थों का कपूर के गलनांक (177^0C) से नीचे अपघटन नहीं होना चाहिए । चूंकि कपूर के कई व्यवसायिक नमूने उपलब्ध है जिनकी गुणों में विविधता पायी जाती है । इस स्थिति में किसी ज्ञात अणुभार वाले पदार्थ से इसका सही हिमांक व मोलल अवनमन स्थिरांक निर्धारित करना चाहिए । इस विधि की विशेषता यह है कि कपूर का मोलल अवनमन स्थिरांक (37.7^0C) किसी पदार्थ की तुलना में लगभग 20 गुणा अधिक होता है । इस प्रकार 1000 ग्राम कपूर में यदि कोई पदार्थ घोला जाय तो हिमांक में अवनमन 37.7^0 होगा जबकि यही पदार्थ समान मात्रा में यदि जल में घोलते है तो हिमांक में अवनमन 1.86^0C होता है । अत: कपूर के प्रयोग से अवनमन का मान इतना अधिक प्राप्त होता है कि इसे साधारण थर्मामीटर से भी मापा जा सकता है । यद्‌यपि यह विधि अत्यन्त सरल है किन्तु इस सिद्धान्त के प्रतिपादन में उपयोग में लिए गए कई तथ्यों की वैद्‌यता में कमी के कारण परिणाम लगभग सही आते हैं ।

10.6 प्रयोग 2 - कपूर के मोलल अवनमन स्थिरांक का (नैफ्थेलीन को विलेय के रूप में काम लेते हुए) निर्धारण कीजिए और एसिटैनिलाइड का अणुभार ज्ञात कीजिए ।

आवश्यक उपकरण एवम् रसायन - गलनांक उपकरण, केशिका नली, थर्मामीटर (0.1^0C तक मापने वाला) ज्वलन नली, कपूर, नैफ्थेलीन, एसिटैनिलाइड आदि ।

सिद्धान्त - नैफ्थेलीन का अणुभार 128.1 ग्राम, हिमांक 80.3^0C तथा इसका मोलल अवनमन स्थिरांक 69^0 है । किसी अवाष्पशील विलेय जो कपूर में विलेय है, का अणुभार निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात किया जा सकता है-

$$m = \frac{K_f \times w \times 1000}{\Delta T_f \times W}$$

विधि-

(i) कपूर को ईथर द्वारा नम कर उसका खरल में चूर्ण बनाते है ।

(ii) अब ज्वलन नली के एक सिरे को गरम कर बल्बनुमा आकृति बनाएंगे और ओवन में सूखा कर इसका सहीं भार ज्ञात करते हैं ।

(iii) नली में 5 मिलीग्राम कपूर भर कर तुला द्वारा सही भार ज्ञात करते है तथा फिर लगभग 100 ग्राम कपूर भर इसका पुन: सही भार निकालते है । इसके पश्चात् नली का खुला हिस्सा गरम कर बन्द कर देते है।

(iv) इसी प्रकार दो अन्य नलियाँ जिनमें क्रमश: 10 मिलीग्राम व 15 मिलीग्राम नैफ्थेलीन तथा 100 मिलीग्राम कपूर हो तैयार कर लेते है ।

(v) पैराफिन तेल से भरे हुए बीकर में इन नलियों को डुबोकर लगभग 180^0C तक गरम करते है । इस से अन्दर का पदार्थ पिघल जाता है और कपूर का उर्ध्वपातन नहीं होता है । इन नलियों को इस प्रकार हिलाते है कि इन के अन्दर समांगी विलयन बन जाए । अब इन्हें ठण्डा होने देते है।

(vi) नलियों के ठण्डा होने पर इनके अन्दर के पदार्थ को बाहर निकाल खरल में पीसते है ताकि समांगी मिश्रण प्राप्त हो जाए ।

(vii) इस प्रकार प्राप्त मिश्रण को पृथक-पृथक केशिका नली में लेकर प्रत्येक को थर्मामीटर के साथ रबर बैंड से संलग्न कर थीले नली (जिसमें पैराफिन द्रव भरा हुआ हो) की सहायता से गलनांक ज्ञात करते है । गलनांक ज्ञात करने के लिए सर्वप्रथम वह ताप नोट करते हैं जिस पर मिश्रण सम्पूर्णत: पिघल जाय तथा फिर इसे ठण्डा करते है और वह ताप नोट करते है जब पदार्थ के क्रिस्टल पुन: प्रकट हो जाए ।

(viii) उपरोक्त विधि तब तक दोहराते है जब तक सुसंगत मान प्राप्त न हो जाये । दोनों तापमान का माध्य मान नमूने का गलनांक होता है ।

(ix) ऊपर वर्णित विधि द्वारा कपूर का गलनांक निर्धारित करते है ।

(x) अब दिए गए पदार्थ (एसीटैनिलाइड) जिसके अणुभार का निर्धारण करना है का कपूर में 5%, 10% व 15% विलयन बनाकर इसी प्रकार गलनांक ज्ञात करते हैं ।

प्रेक्षण

(i) शुद्ध कपूर का गलनांक

(अ) .... ^0C

(ब) .... ^0C

(स) .... ^0C माध्य मान =......................... ^0C

कपूर के मोलल अवनमन स्थिरांक के परिकलन के लिए सारणी -

क्रम संख्या	कपूर का भार (w) ग्राम	नैफ्थेलीन का भार (w) ग्राम	विलयन का गलनांक (^0C)	हिमांक में अवनमन	मोलल अवनमन स्थिरांक
1. 2. 3.					

K_f का माध्य मान = ...

दिये गये अज्ञात पदार्थ (एसीटैनिलाइड) के अणुभार का निर्धारण -

क्रम संख्या	कपूर का भार (W)	एसीटैनिलाइड का भार (w)	विलयन का गलनांक				हिमांक में अवनमन	विलेय का अणुभार (m)
			(i)	(ii)	(iii)	माध्य		
1. 2. 3.								

एसीटैनिलाइड का माध्य अणुभार = ... ग्राम

परिकलन

(i) मोलल अवनमन स्थिरांक $(K_f) = \frac{m \times \triangle T_f \times W}{1000 \times w}$

प्रत्येक सेट के लिए $\triangle T_f$ का मान रख K_f का परिकलन करते है तथा इसका माध्य मान ज्ञात करते है ।

(ii) अब K_f के माध्य मान द्वारा दिए पदार्थ का अणुभार निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात करते हैं|

$$m = \frac{K_f \times w \times 1000}{\triangle T_f \times W}$$

तीनों मिश्रण के लिए अणुभार परिकलित कर इनका माध्य मान निकाल लेते हैं ।

परिणाम

(i) कपूर के लिए मोलल अवनमन स्थिरांक का मान = ... ^0C किग्रा मोल$^{-1}$

(ii) दिये गए पदार्थ (एसीटैनिलाइड) के अणुभार का माध्य मान = ... ग्राम

सावधानियाँ

(i) विलेय की बहुत कम मात्रा विलायक में घोलनी चाहिए अर्थात् विलयन तनु होना चाहिए ।

(ii) विलेय कपूर में घुलनशील होना चाहिए । कपूर के गलनांक तक विलेय की कपूर से कोई रसायनिक अभिक्रिया नहीं होनी चाहिए ।

(iii) विलेय का गलनांक कपूर से कम होना चाहिए ।

10.7 क्वथनांक में उन्नयन द्वारा किसी अवाष्पशील विलेय के अणुभार का निर्धारण (Determination of molecular weight by Elevation of boiling point) :

किसी द्रव का क्वथनांक वह ताप है जिस पर द्रव का वाच्य दाब वायुमण्डलीय दाब के बराबर हो जाता है । जब किसी अवाष्पशील विलेय को विलायक में घोलते हैं तो इस विलयन को वाष्प दाब, शुद्ध विलायक के वाष्प दाब की तुलना में कम हो जाता है । अत: विलयन को उबलने के लिए इसका ताप बढाया जाता है ताकि इसका वाष्प दाब, वायुमण्डलीय दाब के बराबर हो जाय अर्थात् शुद्ध विलायक की तुलना में विलयन का क्वथनांक अधिक होता है । विलयन व शुद्ध विलायक के क्वथनांक में अन्तर को क्वथनांक में उन्नयन (Elevation of boiling point) कहते हैं ।

किसी तनु विलयन के लिए क्वथनांक में उन्नयन वाष्प दाब के आपेक्षिक अवनमन के समानुपाती होता है ।

चूंकि राउल के नियमानुसार वाष्प दाब में आपेक्षिक अवनमन विलेय के मोल भिन्न के समानुपाती होता है । अत:

$$\triangle T_b \alpha \frac{n}{n+N}$$

या

$$\triangle T_b k\left(\frac{n}{n+N}\right)$$

यहाँ k समानुपाती स्थिरांक, $\triangle T_b$ क्वथनांक में उन्नयन,n व N क्रमश: विलेय व विलायक के गोलों की संख्या है ।

यदि w ग्राम विलेय W ग्राम विलायक में घोलते है तो तनु विलयन के लिए

$$\triangle T_b = k\frac{w/m}{w/m+\frac{W}{M}} \qquad \approx k\frac{wM}{Wm}$$

यहाँ m व M क्रमश: विलेय व विलायक के अणुभार है । किसी विलायक के लिए अणुभार का मान स्थिर होता है । अत:

$$\triangle T_b = K\ \frac{w}{Wm} \qquad [K = kM]$$

यहाँ K उन्नयन स्थिरांक है ।

1000 ग्राम विलायक में विलेय के एक मोल घोलने पर

$$\triangle T_b = \frac{K_b \times w \times 1000}{m \times W} \qquad (11.5)$$

यहाँ K_b मोलल उन्नयन स्थिरांक (Molal Elevation constant) है । इसे निम्न प्रकार परिभाषित कर सकते है-

यदि किसी एक मोल अवाष्पशील विलेय को 1000 ग्राम शुद्ध विलायक में घोलते है तो इस के क्वथनांक में उन्नयन, मोलल उन्नयन स्थिरांक के बराबर होता है ।

$$m = \frac{K_b \times w \times 1000}{\triangle T_b \times W} \qquad (11\ .6)$$

क्वथनांक में उन्नयन के निर्धारण के लिए अतिताप (Superheating) को रोकना चाहिए । इसके लिए लैण्डसबर्गर विधि (Landsbergis's method), काटरेल विधि (Cottrell's method) व मेक्कॉय विधि (McCoy's method) का उपयोग किया जाता है । यहाँ क्वथनांक में उन्नयन के मापन के लिए लैण्डसबर्गर विधि का उपयोग करेंगे ।

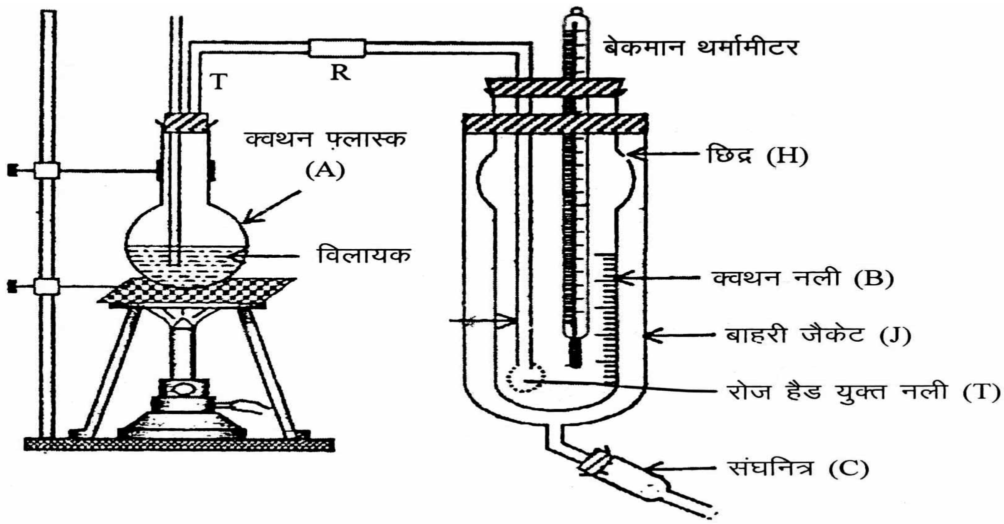
10.8 लैण्डसबर्गर विधि (Landsberger's method)

इस विधि में उबलते हुए विलायक की वाष्प को विलयन मे प्रवाहित कर इसे गरम किया जाता है । इस प्रकार अतितापन को पूर्णरूपेण रोक दिया जाता है क्योंकि क्वथनांक के निकट विकिरण के प्रभाव से हुए ऊष्मा के ह्रास को पूरा करने के लिए ही वाष्प संघनित होती है अन्यथा नहीं ।

लैण्डसबर्गर उपकरण (Landsberger's apparatus)

चित्र (11.3) में दर्शाए लैण्डसबर्गर उपकरण में एक अंशाकित क्वथन नली (Graduated Boiling Tube) होती है ।

इस नली के ऊपरी सिरे पर एक बल्ब होता है जिसके निकट एक छिद्र H होता है इस नली द्वारा मिली के दसवें भाग का मापन आसानी से किया जा सकता है । इस नली में बेकमान थर्मामीटर अथवा ऐसा थर्मामीटर जिसकी मापन क्षमता 0.01^0C हो तथा एक रोजहेंड (Rose head) सिरे वाली काँच की नली T लगी रहती है । रोजहेंड से तात्पर्य एक छोटे बल्ब से है जिसमें कई सूक्ष्म छिद्र होते हैं ताकि विलयन में वाष्प का वितरण समान रूप से हो सके । यह क्वथन नली एक बाहरी जैकेटनुमा नली J जिसके अन्त में संघनित्र C से जुडी हुई निकास नली होती है मे फिट होती है। H छिद्र द्वारा जो भी असंघनित वाष्प बाहर आती है, इसे यह जैकेटनुमा नली इकट्ठा कर विकिरण के माध्यम से ऊष्मा के ह्रास को रोकती है । फ्लास्क A है जिसमें विलायक को उबाला जाता है । इस से दो नलियाँ एक सीधी सुरक्षा नली तथा एक मुडी हुई नली जो T नली से रबड नली R द्वारा जुडी होती है निकलती है ।



चित्र 11.3 लेन्डसबर्गर उपकरण

10.9 प्रयोग 3 - क्वथनांकमिति (लैण्डसबर्गर विधि) द्वारा किसी दिए गए अवाष्पशील विलेय (यूरिया. ग्लूकोस) का जल के विलायक के रूप में उपयोग करते हुए अणुभार निर्धारित कीजिए ।

आवश्यक उपकरण एवं रसायन : लैण्डसबर्गर उपकरण, बेकमान थर्मामीटर, यूरिया, आसुत जल आदि ।

सिद्धान्त - किसी अवाष्पशील को शुद्ध विलायक में घोलने पर इसके क्वथनांक में उन्नयन होता है । जो इसके मोल भिन्न के समानुपाती होता है । इस विलेय का अणुभार निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात किया जा सकता है -

$$m = \frac{1000 \times K_b \times w}{\Delta T_b \times W}$$

यहाँ K_b जल का मोलल उन्नयन स्थिरांक, w विलेय का भार, W विलायक का भार, ΔT_b क्वथनांक में उन्नयन तथा m विलेय का अणुभार है ।

विधि -

(i) सर्वप्रथम क्वथन नली में 10 मिली जल लेते है । अब इसमें रोजहेंड नली व समायोजित बेकमान थर्मामीटर ले चित्र 10.3 के अनुसार उपकरण को सेट कर लेते है ।

(ii) फ्लास्क A में उपस्थित विलायक (जल) को गरम करते है ताकि इसकी वाष्प क्वथन नली में रोजहेंड नली के माध्यम से प्रवाहित हो सकें । क्वथन नली में यह संघनन की गुप्त ऊष्मा संघनित हो जाती है फलस्वरूप क्वथन नली में उपस्थित जल का ताप बढ़ने लगता है और अन्ततः जल उबलने लग जाता है । अब वाष्प का और अधिक संघनन नहीं होता है। यह बाहरी जैकेट मे छिद्र H के द्वारा चली जाती है तथा संघनित्र द्वारा संघनित हो जाती है । इस समय थर्मामीटर में ताप स्थिर हो जाता है, यह जल का क्वथनांक है।

(iii) फ्लास्क को गर्म करना बन्द करते हैं तथा ठण्डा होने पर क्वथन नली को निकाल कर इसमे विलेय पदार्थ जिसका अणुभार ज्ञात करना है की सही तोली हुई मात्रा (1 अथवा 1.5 ग्राम) डाल कर हिलाते है ताकि यह जल में पूर्णरूप से विलेय हो जाये ।

(iv) अब पुन: फ्लास्क को गरम कर वाष्प प्रवाहित कर इसका क्वथनांक पूर्व वर्णित विधि से ज्ञात करते हैं ।

(v) ताप स्थिर होते ही इसे नोट करने के पश्चात् तत्काल T नली का सम्पर्क फ्लास्क से हटा देते है और अब क्वथन नली को कमरे के ताप तक ठण्डा कर, इसमें से नली व थर्मामीटर निकाल कर अंशाकित भाग द्वारा विलयन का आयतन ज्ञात कर लेते हैं ।

(vi) अब पदार्थ की अलग-अलग मात्रा (2.0 ग्राम, 2.5 ग्राम) सही तोल कर क्वथन नली में लेकर पुन: इस विधि द्वारा विलयन के क्वथनांक व आयतन ज्ञात करते है ।

(vii) विलयनों के क्वथनांक व विलायक के क्वथनांक में अन्तर निकाल कर प्रत्येक सेट के लिए क्वथनांक में उन्नयन ($\triangle T_b$) ज्ञात कर लेते हैं ।

प्रेक्षण: जल का क्वथनांक .... ^{0}C

कमरे के माप पर जल का घनत्व (d) = ... ग्राम / मिली

प्रेक्षण सारणी

क्र. सं.	विलेय का भार (w ग्राम)	विलयन का आयतन (V मिली)	विलायक का भार (W ग्राम)	विलयन का क्वथनांक (T^{0}C)	क्वथनांक में उन्नयन $\triangle T_b$	विलेय का अणुभार (m ग्राम)
1.						
2.						
3.						

परिकलन

विलायक का भार W = V×d

प्रत्येक विलयन के प्रेक्षित आयतन को विलायक के घनत्व से गुणा कर विलायक का भार परिकलित करते हैं ।

क्वथनांक में उन्नयन $\triangle T_b = T_b - T_o$

यहाँ T_b व T_o क्रमश: विलयन व विलायक के क्वथनांक हैं ।

विलेय का अणुभार $m = \dfrac{1000 \times K_b \times w}{\triangle T_b \times W}$

जल के 1000 ग्राम के लिए K_b का मान 0.52^{0}C है W,w व $\triangle T_b$ के मान रख कर m का मान प्रत्येक सेट के लिए ज्ञात कर लेते हैं तथा फिर इसका माध्यमान परिकलित करते हैं ।

सावधानियाँ

(i) थर्मामीटर व रोजहेंड को इस प्रकार समायोजित करते है कि ये विलायक में डूबे रहें ।

(ii) विलेय पदार्थ की मात्रा इतनी ही लेनी चाहिए ताकि तनु विलयन ही प्राप्त हो ।

(iii) क्वथन नली में लिया गया विलायक शुद्ध होना चाहिए । फ्लास्क में लिए गए विलायक में कोई भी वाष्पशील अशुद्धि उपस्थित नहीं होनी चाहिए ।

(iv) विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक अधिक होना चाहिए ताकि तनु विलयन के लिए क्वथनांक में उन्नयन अधिक हो सके और हम यर्थाथतापूर्वक इसका मापन कर सके ।

(v) प्रत्येक सेट के प्रेक्षण लेने से पूर्व क्वथन नली को आसुत जल से साफ कर सुखा लेना चाहिए ।

10.10 असामान्य अणुभार तथा वान्ट हाफ गुणांक (abnormal molecular weight and Vant Hoff factor) :

तनु विलयन के लिए अणुसंरक गुणधर्म (colligative properties) - हिमांक में अवनमन, क्वथनांक में उन्नयन, परासरण दाब, वाष्पदाब में अवनमन आदि विलायक के इकाई आयतन में उपस्थित विलेय पदार्थ के अणुओं की संख्या पर निर्भर करते हैं । इस स्थिति में ये मान सैद्धान्तिक या सामान्य मान (Theortical or normal values) कहलाते हैं । किन्तु यदि कोई विलेय पदार्थ विलायक में वियोजित (dissociated) या संगुणित (Associated) अवस्था में उपस्थित हो तो अब विलायक के इकाई आयतन में विलेय के कणों की संख्या परिवर्तित हो जाएगी । फलस्वरूप अणुसंख्या गुणों के प्रेक्षित मान, सैद्धान्तिक मानों से भिन्न प्राप्त होते हैं । अणुसंख्या गुणों के प्रेक्षित मान असामान्य मान (Abnormal) कहलाते हैं ।

चूंकि 1 $\quad$ अणुभार $\alpha \dfrac{1}{\text{हिमांक में अवनमन } (\Delta T_f) \text{ अथवा क्वथनांक में उन्नयन } (\Delta T_b)}$

या $\quad$ अणुभार $\alpha \dfrac{1}{\text{विलेय के कणों की संख्या}}$

अत: सामान्य अणुभार (सैद्वान्तिक मान) $\alpha \dfrac{1}{\text{वियोजन / संगुणन के पूर्ण कणों की संख्या}}$

प्रेक्षित या असामान्य अणुभार $\alpha \dfrac{1}{\text{वियोजनासंगुणन के पश्चात् कणों की संख्या}}$

(प्रेक्षित मान)

उपरोक्त दोनों व्यंजकों का अनुपात वान्ट हाफ गुणांक (Vant Hoff factor) कहलाता है ।

वान्टहाफ गुणांक $i = \dfrac{\text{सान्य अणुभार}}{\text{प्रेक्षित अणुभार}}$

$$= \frac{\text{वियोजन / संगुणन के पश्चात् कणों की संख्या}}{\text{वियोजन / संगुणन के पूर्ण कणों की संख्या}}$$

$$= \frac{\text{हिमांक में अवनमन का प्रेक्षित मान}}{\text{हिमांक में अवनमन का सैद्धान्तिक मान}}$$

$$= \frac{\text{क्वथनांक में उन्नयन का प्रेक्षित मान}}{\text{क्वथनांक में उन्नयन का सैद्धान्तिक मान}}$$

यदि कोई एक-एक संयोजी (Uni-Uni valent) विद्युत अपघट्प वियोजित होता है तो -

NaCl	$\rightarrow$	Na^+	+	Cl
1		0		0
1- α		α		α

यहाँ विलेय की वियोजन मात्रा (degree of dissociation) है ।

वियोजन के पूर्व कणों की संख्या = 1

वियोजन पश्चात् कणों की संख्या =

$$1-\alpha+\alpha+\alpha=1+\alpha$$

अतः वान्टहाफ गुणांक i $= \frac{1+\alpha}{1} = \frac{\text{सामान्य प्रकार}}{\text{प्रेक्षित अणुभार}}$

α = $\frac{\text{सामान्य अणुभार (Mt)}}{\text{प्रेक्षित अणुभार (Mo)}}$ -1 $\alpha = \frac{M_t - M_o}{M_o}$ .....(10.7)

10.11 प्रयोग 4- क्वथनांकमिति द्वारा किसी एक-एक संयोजी विद्युत अपघट्य (NaCl) का आभासी अणुभार ज्ञात करो तथा इसके वियोजन की मात्रा परिकलित करों ।

आवश्यक उपकरण एवं रसायन : लैण्डसबर्गर उपकरण, बेकमान थर्मामीटर, NaCl आसुत जल आदि।

सिद्धान्त - किसी अवाष्पशील विलेय पदार्थ (w ग्राम) को विलायक (W ग्राम) में घोलने पर इसके क्वथनांक में उन्नयन ($\triangle T_b$) हो जाता है । विलेय के अणुभार (m) का परिकलन निम्न सूत्र द्वारा किया जाता है -

$$m = \frac{1000 \times K_b \times w}{\triangle T_b \times W}$$

चूंकि NaCl जल में वियोजित हो जाता है अत: इसके लिए वान्टहाफ गुणांक (i) व वियोजन की मात्रा (a) का मान निम्न सूत्र द्वारा दिया जाता है-

वान्टहॉफ गुणांक $i = \frac{M_t}{M_o}$

वियोजन की मात्रा $\alpha = \frac{M_t - M_o}{M_o}$

विधि

(i) प्रयोग 3 के अनुसार उपकरण को समायोजित कर विलायक-जल का क्वथनांक ज्ञात करते है ।

(ii) इसके पश्चात् NaCl के क्रमश: 1 ग्राम, 1.5 ग्राम व 2.0 ग्राम लेकर प्रत्येक विलयन के लिए पूर्व में दी गई विधि के अनुसार क्वथनांक ज्ञात करते है ।

(iii) अंशाकित क्वथन नली द्वारा प्रत्येक सेट मे विलयन का आयतन ज्ञात करते हैं । \

प्रेक्षण -

शुद्ध विलायक - जल का क्वथनांक T_o ....^{0}C

कमरे के ताप पर जल का घनत्व d = ...ग्राम / मिली

क्र. सं.	विलेय NaCl का भार (w ग्राम) (V मिली)	विलयन का आयतन	विलायक का भार(W ग्राम) T_b	विलयन का क्वथनांक ΔT_b	क्वथनांक में उन्नयन	NaCl का अणुभार
1. 2. 3.						

परिकलन विलायक का भार W=V$\times$d

क्वथनांक में उन्नयन $\Delta T_b = T_b - T$

प्रत्येक सेट के लिए W व ΔT_b का मान ज्ञात कर लेते है तथा NaCl का अणुभार निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात करते हैं ।

$$m = \frac{1000 \times K_b \times w}{\Delta T_b \times W}$$

वान्टहॉफ गुणांक $i = \frac{M_t}{M_o}$

NaCl की विभिन्न सान्द्रताओं के लिए इसकी वियोजन की मात्रा (α) का परिकलन -

$$\alpha = \frac{M_t - M_o}{M_o}$$

परिणाम -

(i) NaCl का प्रेक्षित अणुभार = ... ग्राम

(ii) NaCl का वान्टहाफ गुणांक i = ...

(iii) NaCl की वियोजन मात्रा α ....

10.12 शब्दावली (Glossary) :

आपेक्षिक अवनमन	–	Relative Lowering
ऊष्मक	–	Bath
अवाष्पशील विलेय	–	Nonvolatile Solute
वियोजन	–	Dissociation
संगुणन	–	Association

10.13 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Practical Physical Chemistry by Findlay Alexander.

2. Advanced Practical Physical Chemistry by Gurdeep Raj.
3. Experiments in Physical Chemistry by Carl W Garland and Joseph W Nibler.

इकाई 11

वर्णमिति
(COLORIMETRY)

इकाई की रूपरेखा

11.0 उद्देश्य
11.1 प्रस्तावना
11.2 वर्णमितिय विश्लेषण
11.3 वर्णमिति व स्पेक्ट्रमीप्रकाशमिति का सिद्धान्त
 11.3.1 लैम्बर्ट का नियम
 11.3.2 बीयर का नियम
 11.3.3 बीयर लैम्बर्ट नियम की सीमाएं
 11.3.4 बीयर लैम्बर्ट नियम के अनुपयोग
11.4 वर्णमापन की विधियाँ
11.5 प्रयोग 1 कॉपर सल्फेट विलयन की सान्द्रता का वर्णमिति द्‍वारा निर्धारण
11.6 प्रयोग 2 पोटेशियम परमैंग्नेट के विलयन के लिए अवशोषण वक्र बनाना तथा बीयर लैम्बर्ट नियम का सत्यापन करना
11.7 शब्दावली
11.8 संदर्भ ग्रन्थ

11.0 उद्देश्य (Objectives) :

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप वर्णमिति के बारे में निम्नलिखित जानकारी प्राप्त करेंगे -

1. लैम्बर्ट का नियम
2. बीयर का नियम
3. बीयर लैम्बर्ट नियम की सीमाएं तथा इनके अनुप्रयोग
4. किसी दिये पदार्थ की सान्द्रता का वर्णमिति द्‍वारा निर्धारण
5. किसी रासायनिक तन्त्र के द्‍वारा बीयर लैम्बर्ट नियम का सत्यापन

11.1 प्रस्तावना (Introduction) :

कुछ रासायनिक तन्त्र रंगीन दिखाई देते हैं । इनकी वरणात्मक प्रकाश अवशोषी क्षमता होती है । जब प्रकाश विकिरण को तन्त्र में से प्रवाहित करते है तो इसका कुछ भाग अवशोषित हो जाता है । अवशोषित प्रकाश की मात्रा विकिरण की तरंगदैर्ध्य तथा पदार्थ की सान्द्रता पर निर्भर करती है । चूंकि पदार्थ की सान्द्रता परिवर्तन से रंग परिवर्तित होता है और रंग की तीव्रता में परिवर्तन ही

वर्णमितिय विश्लेषण का आधार है । इस प्रकार यदि विलयन में उपस्थित पदार्थ जिसकी सान्द्रता ज्ञात करनी है तो वह स्वयं रंगीन होना चाहिए अथवा इसके द्वारा निर्मित संकुल रंगीन होना चाहिए । इस स्थिति में इसका मात्रात्मक विश्लेषण, रंग की तीव्रता के आधार पर किया जा सकता है । इस विश्लेषण मे पदार्थ की सान्द्रता का निर्धारण पदार्थ की ज्ञात सान्द्रता के सन्दर्भ में प्रकाश के आपेक्षिक अवशोषण (relative absorption) के मापन द्वारा करते हैं ।

11.2 वर्णमितिय विश्लेषण (Colorimetric Analysis) :

किसी रासायनिक तन्त्र के रंग के आधार पर उसकी सान्द्रता का मापन वर्णमितिय विश्लेषण कहलाता है । ये निम्न प्रकार के होते है-

1. दृश्य वर्णमिति (Visual colorimetry) - इसमें प्रकाश स्रोत के रूप में प्राकृतिक अथवा अप्राकृतिक श्वेत प्रकाश का उपयोग किया जाता है ।
2. प्रकाश-वैद्युत वर्णमिति (Photoelectric colorimetry) - इस प्रकार के विश्लेषण में प्रकाश-वैद्युत सेल का उपयोग किया जाता है । इसमें आपतित प्रकाश की तरंगदैर्ध्य की एक निश्चित परास होती है जिसे प्रकाश के समुचित फिल्टर में से प्रवाहित कर प्राप्त किया जाता है ।

यदि प्रकाश स्रोत की तरंग दैर्ध्य में पराबैंगनी क्षेत्र भी सम्मिलित हो तो विश्लेषण के लिए उपयोग में लिए जाने वाले उपकरण को स्पेक्ट्रोफोटोमीटर (spectrophotometer) कहते है ।

वर्णमिति मुख्यत: दृश्य क्षेत्र से सम्बन्धित होती है जबकि स्पेक्ट्रमीप्रकाशमिति (spectrophotometry) पराबैंगनी दृश्य व निकट अवरक्त क्षेत्र से सम्बन्धित होती है ।

11.3 वर्णमिति व स्पेक्ट्रमीप्रकाशमिति का सिद्धान्त (Principle of Colorimetry and Spectrophotometry) :

जब एकवर्णीय प्रकाश, किसी समांगी माध्यम पर आपतित होता है तो इस विकिरण का कुछ भाग परावर्तित, कुछ भाग अवशोषित तथा शेष भाग पारगमित हो जाता है । यदि आपतित, परावर्तित, अवशोषित व पारगमित प्रकाश की तीव्रता क्रमश: I_o, I_f, I_a व I_e हो तो -

$$I_o = I_f + I_a + I_t \quad (11.1)$$

चूंकि वर्णमिति की प्रायोगिक विधि में क्वार्ट्ज सेल (cubet) का उपयोग होता है और इनके द्वारा आपतित प्रकाश का मात्र 4% ही परावर्तित होता है

अत: I_f को नगण्य माना जा सकता है । 163

$$I_o = I_a + I_e \quad (11.2)$$

$$I_a = I_o - I_t \quad (11.3)$$

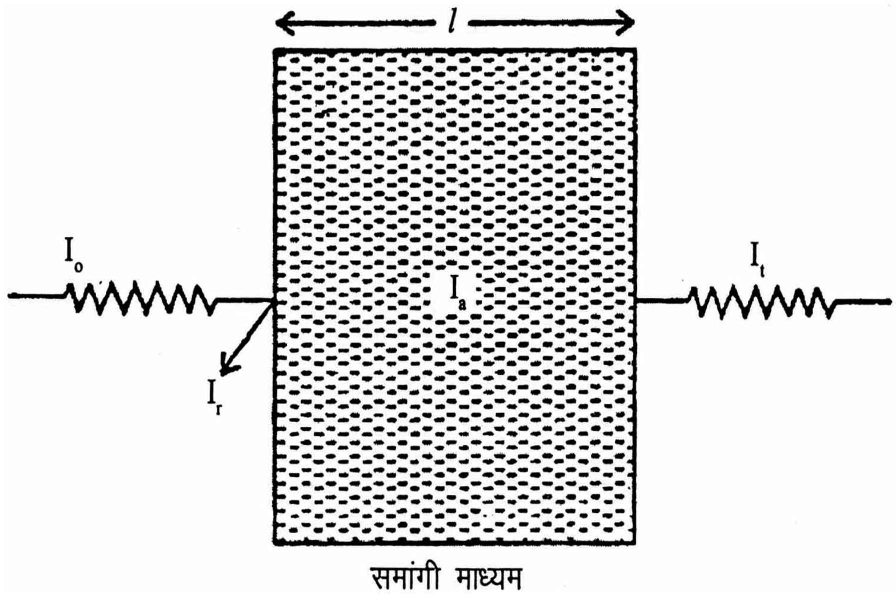
किसी माध्यम की मोटाई तथा विलयन की विभिन्न सान्द्रताओं के साथ प्रकाश अवशोषण में परिवर्तन को प्रकाश अवशोषण के निम्न नियमों द्वारा समझाया गया, जिन्हें संयुक्त रूप से बीयर-लैम्बर्ट नियम (Beer- Lambert's law) कहते है।

11.3.1 लैम्बर्ट का नियम (Lambert's law)

सन् 1760 में लैम्बर्ट ने यह नियम दिया। इस नियम के अनुसार जब एक वर्णीय प्रकाश की सामानान्तर किरण किसी समांगी पारदर्शी माध्यम से गुजरती है तो माध्यम की मोटाई (l) के साथ प्रकाश की तीव्रता (I) के दर में कमी आपतित प्रकाश की तीव्रता के समानुपाती होती है अर्थात्

$$-\frac{dI}{dl}\alpha I \quad (11.4)$$

$$-\frac{dI}{dl}=kI \quad (11.5)$$



चित्र 11.1 किसी समांगी माध्यम द्वारा आपतित एकवर्णीय प्रकाश विकिरण का अवशोषण, परावर्तन तथा पारगमन

यदि $l=0$ हो तो $I=I_o$ होगा। इसी प्रकार $l=l_t$ होने पर I, I_t के बराबर होगा। उपरोक्त समीकरण (11 .5) का इन सीमाओं में अवकलन करने पर

$$In\left(\frac{I_t}{I_o}\right)=-kt$$

या $$I_t=I_oe^{-kt} \quad (11.5)$$

या $$I_t=I_o10^{-(k/2.303)t}$$

या $$I_t=I_o10^{-kt} \quad (11.6)$$

यहाँ $K=\frac{k}{2.303}$ है। इसे अवशोषण गुणांक (Absorption coefficient) कहते हैं।

11.3.2 बीयर का नियम (Beer's Law)

चूंकि मात्रात्मक विश्लेषण में विलयनों का उपयोग होता है अत: बीयर ने विलयन में उपस्थित पदार्थ की सान्द्रता का प्रकाश अवशोषी क्षमता पर पड़ने वाले प्रभाव का अध्ययन किया । इस नियम के अनुसार अवशोषक पदार्थ की सान्द्रता (c) बढ़ने पर उसमें रो पारगमित एकवर्णीय प्रकाश विकिरण की तीव्रता घातीय रूप से घटती है अर्थात्

$$I_t = I_o\, e^{-k^1 e} \qquad ....(1.17)$$

या

$$I_t = I_o\, 10^{-\frac{k^1}{2.303}c} \qquad ......(1.18)$$

या

$$I_t = I_o 10^{-k^1 e}$$

या

$$\log\left(\frac{I_o}{I_t}\right) = Elc \qquad .....(1.19)$$

यहाँ C विलेय की सान्द्रता, l माध्यम की मोटाई तथा E मोलर अवशोषण गुणांक (molar absorption coefficient)या मोलर अवशोषण क्षमता (molar absorptinty) अथवा मोलर विलोपन गुणांक (molar extinction coefficient) है।

आपतित प्रकाश का वह अंश जो माध्यम की मोटाई I द्वारा पारगत होता है, पारगम्यता (Transmittance) कहलाती है। इसे T द्वारा प्रदर्शित करते है ।

या

$$T = \frac{I_t}{I_o} \qquad ....(11.10)$$

इसी प्रकार अवशोषणांक (Absortance) 'A' या प्रकाशिक घनत्व (optical density) 'D' अथवा विलोपन (Extinction) 'E' को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त करते है -

$$D(EorA) = \log\frac{I_o}{I_t} \qquad ....(11.11)$$

$$I_t = I_o 10^{-D} \qquad ....(11.12)$$

समीकरण (11.9), (11.10) व (11.11) से

$$A = \in lc = \log\frac{I_o}{I_t} = \log\frac{1}{T} = \log T \qquad ....(11.13)$$

वर्णमितिय विश्लेषण में प्रकाशिक घनत्व को सीधे पढ़ा जा सकता है जबकि स्पेक्ट्रमीप्रकाशमितिय विश्लेषण मे उपकरण द्वारा प्रतिशत पारगम्यता व अवशोषणांक को सीधे पढ़ा जा सकता है । इस विधि में शुद्ध विलायक द्वारा पारगमित प्रकाश की तीव्रता I_o तथा विलयन द्वारा पारगमित प्रकाश की तीव्रता I_t मानी जाती है ।

11.3.3 बीयर लैम्बर्ट नियम की सीमाएँ (Limitation of Beer - Lambert law)

बीयर-लैम्बर्ट के नियम की कुछ सीमाएँ निम्न प्रकार से है -

1. सदैव एकवर्णीय प्रकाश विकिरण का ही उपयोग होना चाहिए ।

2. प्रकाश विकिरण का अवशोषण केवल विलेय पदार्थ द्वारा ही होना चाहिए ।
3. तनुता में परिवर्तन के साथ-साथ विलेय की प्रकृति परिवर्तित नहीं होनी चाहिए अर्थात् विलयन में इनका अपघटन, संगुणन (association) अथवा रासायनिक परिवर्तन नहीं होना चाहिए ।
4. विलेय पदार्थ का विलयन में स्कन्दन (coagulation) अथवा बहुलीकरण (polymerisation) नहीं होना चाहिए।
5. इस नियम का पालन केवल तनु विलयन के लिए ही होता है । अत: विलयन की सान्द्रता अधिक नहीं होनी चाहिए।
6. अवशोषण गुणांक (E) ताप पर निर्भर करता है । अत: प्रयोग के समय ताप स्थिर रहना चाहिए।
7. यदि अवशोषण, माध्यम की pH पर निर्भर करता है तो अम्ल क्षार बफर का उपयोग करना चाहिए।

11.3.4 बीयर लैम्बर्ट नियम के अनुप्रयोग (Applications of Beer - Lambert's law)

बीयर लैम्बर्ट नियम का उपयोग किसी अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सान्द्रता निर्धारण करने के लिए किया जाता है । यह निर्धारण, ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की अवशोषकता से तुलना करके ज्ञात किया जाता है ।

यदि दिए गए पदार्थ के दो विलयनों की सान्द्रताएं क्रमश: c_1 व c_2 हैं तथा इनकी मोटाई क्रमश: l_1 व l_2 है तो समान तीव्रता वाले एकवर्णीय प्रकाश विकिरण का इनमें से गुजारने पर तन्त्र प्रकाशीय रूप से संतुलित होता है । अत: इस स्थिति में पारगत प्रकाश की तीव्रताएँ क्रमश: I_{t_1} व I_{t_2} भी समान होती है अर्थात्

$$I_{t_1} = I_o 10^{-el_1e_1} \quad ......(11.14)$$

$$I_{t_2} = I_o 10^{-el_2e_2} \quad ......(11.15)$$

$$\because \ I_{t_1} = I_{t_2}$$

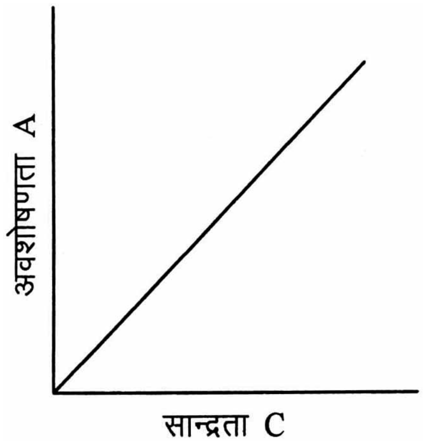
समीकरण (11.14) व (11.15) से

$$l_1c_1 = l_2c_2$$

$$c_2 = \frac{l_1c_1}{l_2} \quad ......(11.16)$$

उपरोक्त समीकरण की सहायता से बीयर लैम्बर्ट नियम की वैद्यता की जाँच की जा सकती है तथा किसी अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन से तुलना कर, सान्द्रता निर्धारित की जाती है ।

यदि विलयन की सान्द्रता और अवशोषणता (A) के मध्य आलेख (ग्राफ) खींचे जाने पर मूल बिन्दु से गुजरती हुई सरल रेखा प्राप्त होती है तो यह इस नियम की वैद्यता का सत्यापन करती है । (चित्र 11.2)



चित्र 11.2 बीयर लैम्बर्ट नियम का सत्यापन

यदि सान्द्रता बढ़ने के बाद सरल रेखा प्राप्त न हो तो इस स्थिति में यह नियम वैद्य नही होगा ।

11.4 वर्णमापन की विधियाँ (Methods of Colour Measurement) :

वर्णमिति में ज्ञात सान्द्रता वाले अवयव के विलयन के वर्ण की तीव्रता तथा दिए गए विलयन में उपस्थित उसी अवयव के वर्ण की तीव्रता की तुलना निम्नलिखित किसी भी विधि द्वारा की जा सकती है -

(i) मानक श्रेणी विधि (Standard series method)

(ii) अनुलिपिकरण विधि (Duplication method)

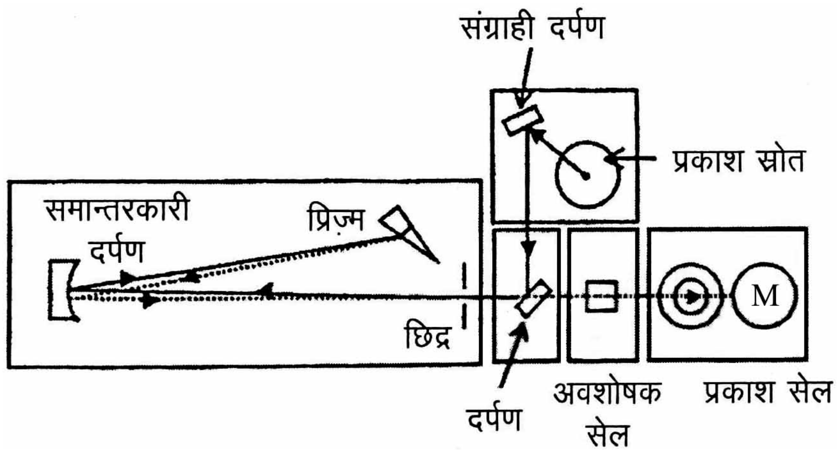
(iii) संतुलन विधि (Balancing method)

(iv) तनुकरण विधि (Dilution method)

(v) प्रकाश विद्युत प्रकाश मापी विधि (Photoelectric photometric method)

(vi) स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी विधि (spectrophotometric method)

किसी विलयन में पदार्थ की सान्द्रता निर्धारित करने के लिए स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी विधि एक अधिकतम यथार्थ विधि है। एक स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी में दृश्य व समीपवर्ती पराबैंगनी विकिरण का स्रोत-टंगस्टन लैम्प व दूरस्थ पराबैंगनी विकिरण का स्रोत-ड्यूटीरियम लैम्प होता है । विलायक अथवा विलयन, काँच अथवा सिलिका की बनी हुई सेल में लिया जाता है। प्रेक्षण हेतु लिए गए विलायक अथवा विलयन के रंग के अनुसार फिल्टर का चयन किया जाता है (सारणी 11.1)। सर्वप्रथम विलायक के लिए प्रकाश किरण पुंज की 100% पारगम्यता प्राप्त की जाती है । इसके पश्चात् विलयन के लिए अलग-अलग तरंगदैर्ध्य पर अवशोषणता के पाठ्यांक लिए जाते है । इसके पश्चात् उस फिल्टर के लिए प्रकाशिक घनत्व और तरंगदैर्ध्य के मध्य आलेख खींच कर वह तरंगदैर्ध्य ज्ञात की जाती है जिस पर अधिकतम अवशोषण होता है और प्रयोग के लिए इस फिल्टर की अधिकतम तरंगदैर्ध्य (λ_{max}) को समायोजित कर लिया जाता है ।



चित्र 11.3 एकल किरण स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी

सारणी - 11.1 तरंगदैर्ध्य, विलयन का रंग व उनके पूरक रंग

तरंगदैर्ध्य (nm)	विलयन का रंग	पूरक रंग
400-435	नीला	पीत-हरा
435-480	नीला	पीला
480-490	हरित नीला	नारंगी
490-500	नीला-हरा	लाल
500-560	हरा	फिरोजी
560-580	पीत-हरा	बैंगनी
580-595	पीला	नीला
595-610	नारंगी	हरित-नीला
610-750	लाल	नीला-हरा

उपरोक्त में से जिस फिल्टर के लिए विलयन अधिकतम प्रकाश घनत्व दर्शाता है उसी का चयन कर सारे प्रेक्षण लिए जाते हैं ।

11.5 प्रयोग- 1 दिए गए विलयन ($CuSO_4.5H_2O$) की सान्द्रता वर्णमिति विधि द्वारा ज्ञात कीजिए:

आवश्यक उपकरण - स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी अथवा वर्णमापी (colorimeter), क्यूवेट, ब्यूरेट, पिपेट, आयतनमापी फ्लास्क, बीकर, टेस्ट ट्यूब आदि ।

रसायन - कॉपर सल्फेट का 5% विलयन (5 ग्राम प्रति 100 मिली)

विधि

(i) सर्वप्रथम उपकरण को चालू कर 15 मिनट तक रहने देते है ताकि इसका ताप स्थिर हो जाए ।

(ii) सेल में कॉपर सल्फेट का विलयन डालकर उस फिल्टर का चयन करते है जिसमें प्रकाशिक घनत्व का मान अधिकतम आता हो ।

(iii) अब 5 ग्राम कॉपर सल्फेट को 100 मिली जल में घोल कर विलयन बनाते हे । कॉपर सल्फेट के विलयन से निम्न सारिणी (10.2) के अनुसार तनुकरण विधि द्‌वारा अलग-अलग सान्द्रता वाले विलयन बना लेते हैं-

सारणी 11.2

क्रम संख्या	5% कॉपर सल्फेट विलयन	आसुत जल का आयतन (मिली)
1.	0	10
2.	1	9
3.	2	8
4.	3	7
5.	4	6
6.	5	5
7.	6	4
8.	7	3
9.	8	2
10.	9	1

(iv) चयनित फिल्टर पर शुद्ध विलायक द्‌वारा 100% पारगम्यता समायोजित कर प्रत्येक विलयन के लिए प्रकाशिक घनत्व ज्ञात कर लेते हैं ।

(v) अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन का भी प्रकाशिक घनत्व इसी फिल्टर पर ज्ञात करते हैं ।

प्रेक्षण

कमरे का तापमान =..........^{0}C

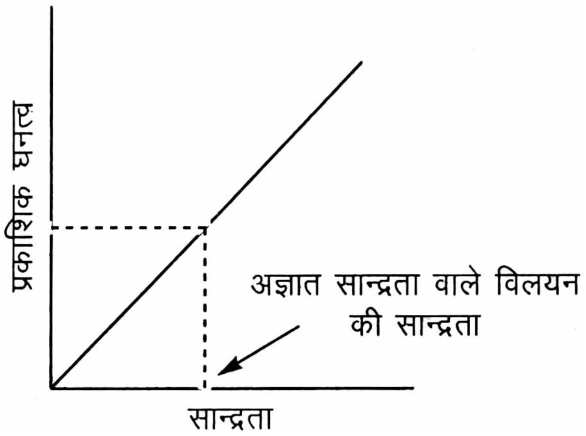
कॉपर सल्फेट के जलीय विलयन के लिए अधिकतम अवशोषण वाली तरंगदैर्ध्य (λ_{max}) का मान = ...nm

प्रेक्षण सारिणी :

क्रम संख्या	कॉपर सल्फेट विलयन की प्रतिशत मात्रा	प्रकाशिक घनत्व (O.D)
1.	0.5	
2.	1.0	
3.	1.5	
4.	2.0	
5.	2.5	

6.	**3.0**	
7.	**3.5**	
8.	**4.0**	
9.	**4.5**	
10.	**5.0**	
11.	**अज्ञात**	

परिकलन - कॉपर सल्फेट विलयन की प्रतिशत मात्रा व प्रकाशिक घनत्व अथवा अवशोषणांक के मध्य आलेख खींचते है तो उद्‌गम से गुजरती हुई सीधी रेखा प्राप्त होती है । अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सान्द्रता अंशाकन वक्र (calibration curve) की सहायता से निर्धारित की जाती है ।



चित्र 11. 4 अज्ञात सान्द्रता वाले विलयन की सान्द्रता का अंशांकन वक्र द्‌वारा निर्धारण

परिणाम - अंशाकन वक्र द्‌वारा यह सिद्ध होता है कि कीपर सल्फेट का जलीय विलयन बीयर-लैम्बर्ट नियम को वैद्‌यता का सत्यापित करता है । दिये गये विलयन की सान्द्रता .... ग्राम / लीटर है ।

सावधानियाँ -

(i) प्रत्येक प्रेक्षण के पूर्व विलायक के लिए 100% पारगम्यता समायोजित करनी चाहिए ।

(ii) विलयन सदैव तनु होना चाहिए ।

11.6 प्रयोग-2 : स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी द्‌वारा $KMnO_4$ के दिए गये विलयन के लिए अवशोषण वक्र बनाइए तथा लैम्बर्ट बीयर नियम का सत्यापन कीजिए :

आवश्यक उपकरण एवम् रसायन : स्पेक्ट्रमीप्रकाशमापी, सेल, $0.002KMnO_4$,$0.5H_2SO_4$ आयतनमापी फ्लास्क, ब्यूरेट, पिपेट, बीकर आदि ।

विधि -

(i) सर्वप्रथम उपकरण को चालू कर 15 मिनट तक रहने देते हैं ताकि इसका ताप स्थिर हो सके ।

(ii) सेल में $KMnO_4$ का विलयन रख कर उस फिल्टर का चयन करते है जहाँ प्रकाशिक घनत्व (O.D) का मान सर्वाधिक हो। अब उस फिल्टर पर विभिन्न तरंगदैर्ध्य के मान के अनुसार प्रकाशिक घनत्व का मान ज्ञात कर इन दोनों के मध्य आलेख खींचते है तथा (λmax) का मान निर्धारित करके उसे समायोजित कर लेते हैं ।

(iii) 0.002M$KMnO_4$ के मानक विलयन से निम्न विलयन तैयार करते है-

(iv) विलयन I (जलीय माध्यम): 50 मिली 0.002M$KMnO_4$ विलयन + 50 मिली आसुत जल

(v) विलयन II (अम्लीय माध्यम): 50 मिली 0.002एम $KMnO_4$ विलयन + 50 मिली 0.5 M H_2SO_4 अब

(vi) $KMnO_4$ के विलयन से तनुकरण विधि द्वारा निम्न विलयन आयतनमापी फ्लास्क में तैयार कर लेते हैं ।

सारिणी 11.3

क्रम संख्या	$2\times10^{-4}M\ KMnO_4$ **विलयन I व II का आयतन (मिली)**	**आसुत जल का आयतन (मिली)**
1.	0	10
2.	2	8
3.	4	6
4.	5	5
5.	6	4
6.	8	2
7.	10	0

(iv) विलयन I व विलयन II के तनुकरण द्वारा प्राप्त विभिन्न सान्द्रता वाले विलयनों के लिए क्रमवार प्रकाशिक घनत्व का मान, समायोजित तरंगदैर्ध्य पर ज्ञात कर लेते हैं ।

(v) अब विलयन को सान्द्रता तथा प्रकाशिक घनत्व के मध्य आलेख खींचते है

प्रेक्षण : कमरे का तापमान =............... ^{0}C

अधिकतम अवशोषण वाली तरंगदैर्ध्य का मान =..........nm

प्रेक्षण सारिणी

विलयन संख्या	सान्द्रता (मोल प्रति लीटर)	प्रकाशिक घनत्व
1.	2×10^{-5}	
2.	4×10^{-5}	
3.	1×10^{-5}	
4.	1.2×10^{-5}	
5.	2.6×10^{-5}	
6.	2×10^{-5}	

परिकलन -

(i) विभिन्न तरंगदैर्ध्यों के मान तथा प्रकाशिक घनत्व के मध्य आलेख खींचने पर वह तरंगदैर्ध्य जिस पर प्रकाशिक घनत्व का अधिकतम मान आता है ज्ञात कर लेते हैं ।

(ii) विलयन की सान्द्रता व प्रकाशिक घनत्व के मध्य आलेख खींचते हैं ।

परिणाम -

(i) $KMnO_4$ के लिए λ_{max} का मान.................. nm है ।

(ii) विलयन की सान्द्रता (जलीय व अम्लीय माध्यम में) व प्रकाशिक घनत्व के मध्य आलेख खींचने पर उद्गम से गुजरती हुई एक सीधी रेखा प्राप्त होती है । अतः लैम्बर्ट-बीयर नियम का सत्यापन होता है ।

टिप्पणी - यह प्रयोग 0.002M $K_2Cr_2O_7$ के विलयन का उपयोग कर दोहराया जा सकता है किन्तु पौटेशियम डाई क्रोमेट जलीय विलयन में लैम्बर्ट बीयर नियम का पालन नहीं करता है । इसके लिए हमें अम्लीय माध्यम ही उपयोग करना पडता है ताकि पौटेशियम डाई क्रोमेट का जल अपघटन न हो सके । पोटेशियम डाई क्रोमेट का जल अपघटन जलीय विलयन में निम्न रसायनिक अभिक्रिया द्वारा दर्शाया जाता है -

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow K_2CrO_4 + H_2CrO_4$$

11.7 शब्दावली (Glossary) :

आपतित विकिरण – Incident radiation

परावर्तित विकिरण – Reflected radiation

अवशोषित विकिरण – Absorbed radiation

पारगमित विकिरण – Transmitted radiation

एकवर्णीय विकिरण – Monochromatic radiation

11.8 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books) :

1. Practical Physical Chemistry by Findlay Alexander.
2. Advanced Practical Physical Chemistry by J.B.Yadav.
3. Experiments in Physical Chemistry by Carl W Garland and Joseph W Nibler

ISBN-13/978-81-8496-137-9