

प्रयोग 2 *p*-टॉलूडीन तथा नैफथलीन के मिश्रण का विलायक निष्कर्षण द्वारा पृथक्करण तथा उनके अभिलक्षकीय समूहों का निर्धारण

रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 2.2 नियम
- 2.3 आवश्यकताएँ
- 2.4 कार्यविधि
अभिलक्षकीय समूहों का अभिनिर्धारण
- 2.5 परिणाम

2.1 प्रस्तावना

पिछले प्रयोग में आपने दो अम्लीय तथा एक उदासीन यौगिक वाले एक मिश्रण का पृथक्करण किया था। इनका निष्कर्षण करने वाले विलयन जलीय क्षारक थे। इस प्रयोग में आप एक क्षारक तथा एक उदासीन यौगिक के मिश्रण का पृथक्करण करेंगे। जैसा कि आप प्रयोग 1 के भाग 1.2 से पुनःस्मरण करेंगे, इस मिश्रण के लिए एक जलीय अम्लीय विलयन की आवश्यकता होगी। क्षारीय यौगिक को पृथक्करण के बाद पुनः निष्कर्षण से प्राप्त किया जाता है।

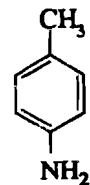
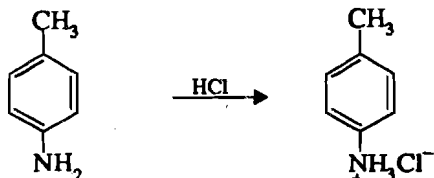
उद्देश्य

इस प्रयोग को पढ़ने तथा करने के बाद आप:

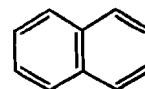
- विलायक निष्कर्षण तकनीक द्वारा एक उदासीन तथा एक क्षारीय कार्बनिक यौगिक के मिश्रण का पृथक्करण कर सकेंगे,
- पृथक्कृत यौगिकों के अभिलक्षकीय समूह का निर्धारण कर सकेंगे, और उपर्युक्त सिद्धांत का वर्णन कर सकेंगे।

2.2 नियम

इस मिश्रण में एक क्षारीय यौगिक, *p*-टॉलूडीन तथा एक उदासीन यौगिक, नैफथलीन है। इनका पृथक्करण काफी सरल है। आपको स्मरण होगा कि किसी क्षारीय यौगिक को अम्ल के जलीय विलयन द्वारा निष्कर्षित किया जा सकता है। चूँकि इस मिश्रण में केवल एक ही क्षारीय यौगिक है (जबकि पिछले प्रयोग में दो अम्लीय यौगिक थे) इसलिए आपको निष्कर्षण के लिए अम्ल के चयन के बारे में परेशान नहीं होना पड़ेगा। HCl जैसा प्रबल अम्ल निश्चय ही एक सही विकल्प है तथा मिश्रण को अच्छी तरह से पृथक् कर सकेगा। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल *p*-टॉलूडीन को उसके हाइड्रोक्लोराइड लवण में परिवर्तित कर देगा जो निष्कर्षण के समय जलीय परत में चला जाएगा।

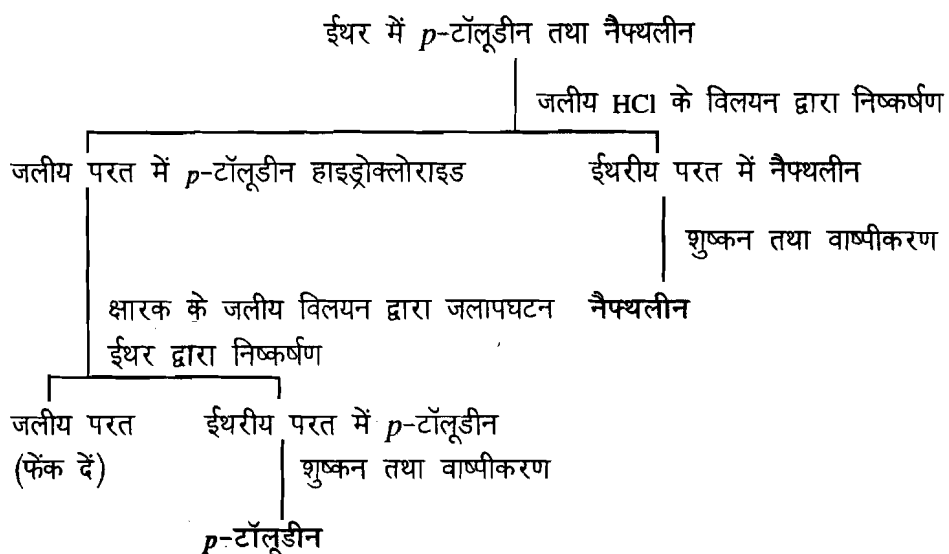


p-टॉलूडीन



नैफथलीन

इस लवण को जलीय क्षारक द्वारा जलापघटित करके मुक्त *p*-टॉलूडीन को प्राप्त किया जा सकता है। उदसीन यौगिक, नैफथलीन ईथरीय परत में ही रहेगा तथा इसे विलयन के वाष्पीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। इस पृथक्करण प्रक्रम को निम्नलिखित रूपरेखा (flowchart) द्वारा दर्शाया जा सकता है :



2.3 आवश्यकताएँ

उपकरण		रासायनिक पदार्थ
पृथक्कारी फनेल (100 cm ³)	1	ईथर
बीकर	2	निर्जलीकृत सोडियम सल्फेट
शंक्वाकार फ्लास्क	1	सोडियम क्लोराइड
वलयाकार क्लैम्प	1	सोडियम हाइड्रॉक्साइड
फनेल (छोटी)	1	हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
फिल्टर पेपर		

दिए गये विलयन

1. 1M हाइड्रोक्लोरिक अम्ल : इसे लगभग 10 cm³ सांद्र HCl को 100 cm³ तक तनु करके प्राप्त किया जा सकता है।
2. सोडियम क्लोराइड का संतृप्त विलयन : इसे NaCl के आधिक्य को जल में घोलकर प्राप्त किया जा सकता है।
3. सोडियम हाइड्रॉक्साइड का 10% जलीय विलयन : इसे 10 g NaOH को 100 cm³ जल में घोलकर प्राप्त किया जा सकता है।

2.4 क्रियाविधि

क्रियाविधि निर्देशों को यहां पर क्रमानुसार दिया गया है। आपसे अपेक्षा है कि आप इन निर्देशों का ध्यानपूर्वक अध्ययन करके इनका एक मानसिक चित्र बना लें। इसके उपरांत इन निर्देशों के क्रियान्वयन से पहले इन्हें एक बार पुनः देखें।

टेफ्लॉन से बनी रोधनी को ग्रीज करने की आवश्यकता नहीं होती है।

1. पृथक्कारी फनेल को पहले साबुन के पानी से तथा फिर स्वच्छ जल से अच्छी तरह साफ करें। इसके बाद रोधनी (stop cock) को ग्रीज लगा दें ताकि इसे आसानी से घुमाया

2. रोधनी को बंद कर दें व पृथक्कारी फनेल को स्टैंड में स्थित वलयाकार आधार (ring stand) पर लगा दें। यदि वलयाकार आधार उपलब्ध न हो, तो आप त्रिपाद-स्टैंड (tripod stand) का इस्तेमाल भी कर सकते हैं।
3. एक सामान्य तुला पर 2 g मिश्रण को तोल लें तथा एक शंक्वाकार फ्लास्क में लगभग 30 cm³ ईथर में इसे घोल लें।
4. रोधनी के बंद होने की पुनः जाँच के बाद इस विलयन को पृथक्करण फनेल में स्थानांतरित कर दें। फ्लास्क को लगभग 5 cm³ ईथर से धोकर इस ईथर को भी पृथक्करण फनेल में उड़ेल दें। इससे मिश्रण का संपूर्ण स्थानांतरण सुनिश्चित हो जाता है।
5. इसमें 1M हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का लगभग 20 cm³ डाल दें।
6. फनेल के अवयवों को भली प्रकार से मिश्रित करने के लिए फनेल को धीमे से घुमाएं। फनेल के अंदर उत्पन्न होने वाले गैसीय दाब को मुक्त कर दें। यह दाब अति वाष्पनीय ईथर के वाष्पीकरण के कारण होता है। इसके अलावा कार्बोक्सिलिक अम्ल समूह के बाइकार्बोनेट द्वारा उदासीनीकरण से CO₂ गैस भी उत्पन्न होती है। इस दाब को मुक्त करने के लिए, जैसा पहले प्रयोग में किया गया था, ढक्कन को यथास्थान में रखते हुए फनेल को ध्यानपूर्वक उलटा कीजिए व धीमे से रोधनी को खोल दीजिए। आपको निष्कासित होती गैस की आवाज सुनाई देगी। रोधनी को बंद करके फनेल के अवयवों को हिलाएं व दाब को बार-बार मुक्त करें।
7. इसके बाद फनेल को दोबारा तब तक स्टैंड पर लगाएं जब तक उसमें दो अविलेय परतें स्पष्ट रूप से अलग-अलग न हो जाएं।
8. इसके बाद फनेल के ढक्कन को निकाल दें व निचली परत को ध्यानपूर्वक एक शंक्वाकार फ्लास्क (50 cm³) जिस पर 'क' अंकित हो, में निकाल लें।
9. फनेल में जल का 5 cm³ और डाल दें और अच्छी तरह हिलाएँ। दोनों परतों को अलग-अलग होने दें तथा निचली परत को फ्लास्क "क" में ही निकाल लें।
10. पृथक्कारी फनेल में सोडियम क्लोराइड के संतृप्त विलयन का लगभग 15 cm³ डालकर फनेल को अच्छी तरह से हिलाकर रख दें। परतों के अलग हो जाने पर निचली परत को निकाल कर फेंक दें।
11. फनेल में बची ईथर की परत को एक अन्य फ्लास्क, जो 'ख' से अंकित हो व जिसमें निर्जलीकृत सोडियम सल्फेट हो, में निकाल दें। इसकी व्याख्या पिछले प्रयोग में की गई है।

पृथक्कृत यौगिकों की पुनः प्राप्ति

ऊपर दी गई क्रियाविधि के क्रियान्वयन के पश्चात् आपको दो अलग-अलग फ्लास्कों में पृथक्कृत यौगिक प्राप्त होंगे।

फ्लास्क 'क' : *p*-टॉलूडीन, जल में *p*-टॉलूडीन हाइड्रोक्लोराइड के रूप में

'ख' : ईथर में नैफथलीन

वांछित यौगिकों को निम्नलिखित प्रकार से प्राप्त किया जा सकता है।

p-टॉलूडीन की पुनः प्राप्ति : जैसा ऊपर बताया गया है, क्षारक के जलीय विलयन द्वारा लवण के जलापघटन से *p*-टॉलूडीन को प्राप्त किया जा सकता है। इसके लिए *p*-टॉलूडीन

p-टॉलूडीन तथा नैफथलीन के मिश्रण का विलायक निष्कर्षण द्वारा पृथक्करण तथा उनके अभिलक्षकीय समूहों का निर्धारण

यदि आप इस दाब को मुक्त नहीं करेंगे, तो फनेल का ढक्कन उड़ कर दूर जा गिरेगा व इसके साथ-साथ फनेल में उपस्थित विलयन भी बिखर जाएगा।

हाइड्रोक्लोराइड के विलयन वाले फ्लास्क 'क' को लें व उसे लगातार हिलाते हुए उसमें बूंद-बूंद करके NaOH के तनु विलयन को डालें। ऐसा तब तक करें जब तक विलयन क्षारकीय न हो जाए। इसे pH पेपर की सहायता से जाँचा जा सकता है। विलयन का pH लगभग 10 हो जाने पर आप उसमें *p*-टॉलूडीन का पृथक होना देख सकते हैं। ऐसा भी संभव है कि *p*-टॉलूडीन को ठोस रूप में पाने के लिए आपको थोड़ा अधिक NaOH के विलयन की आवश्यकता पड़े। ऐसा *p*-टॉलूडीन के निम्न हिमांक/गलनांक (43°C) के कारण होता है।

यदि आपको ठोस प्राप्त हो जाए तो उसे फिल्टर करके क्रिस्टलों को फिल्टर पेपर की तहों में सुखा लें। *p*-टॉलूडीन की प्राप्त मात्रा को अपनी पुस्तिका में दर्ज कर लें व *p*-टॉलूडीन के नमूने को अभिलक्षकीय समूह के निर्धारण हेतु संभाल कर रख लें। यदि आपको ठोस *p*-टॉलूडीन के स्थान पर तेल नुमा पदार्थ अथवा इमल्शन प्राप्त हो, तो निम्न विधि का प्रयोग करें। इसमें आप पुनः निष्कर्षण करेंगे।

फ्लास्क 'क' के विलयन (यदि कोई तेलीय पदार्थ है, तो उसे भी) को पृथक्करण फनेल में डाल दें। फ्लास्क में लगभग 20 cm³ ईथर डाल कर उसे धीरे-धीरे घुमाएं जिससे उसकी दीवारों पर लगे *p*-टॉलूडीन के कण (यदि हों तो) उसमें घुल जाएं। इस ईथर को भी पृथक्करण फनेल में डालकर उसे धीरे-धीरे घुमाएं ताकि *p*-टॉलूडीन ईथर में निष्कर्षित हो जाए। फनेल को कुछ देर वलयाकार स्टैंड पर रख दें, जिससे दो परतें अलग हो जाएं। जलीय परत को फिर से फ्लास्क 'क' में डाल दें व ईथरीय परत को फ्लास्क 'ग' में डाल दें। इस पूरी प्रक्रिया को 20 cm³ ईथर और लेकर दोहराएं व ईथरीय परतों को फ्लास्क 'ग' में इकट्ठा कर लें।

फ्लास्क 'ग' में उपस्थित ईथरीय विलयन को निर्जलीकृत सोडियम सल्फेट की सहायता से शुष्क कर लें। फ्लास्क 'ग' के ईथरीय विलयन को किसी अन्य फ्लास्क में निधार लें। फ्लास्क 'ग' में लगभग 5 cm³ ईथर और डालकर उसे सोडियम सल्फेट समेत खंगाल लें। एक-दो मिनट के बाद इस ईथर को पहले वाले ईथर के साथ मिला दें। ध्यान दें कि सोडियम सल्फेट स्थानांतरित न हो। ईथर को भापीय तापक (steam bath) पर वाष्पीकृत कर दें अथवा यदि संभव हो, तो उसे आसवित (distill) कर लें।

नैफथलीन की पुनः प्राप्ति : फ्लास्क 'ख' से ईथरीय विलयन को अन्य फ्लास्क में निधार कर फ्लास्क 'ख' में लगभग 5 cm³ ईथर और डालकर अच्छी तरह से खंगाल लें। इस ईथर को पहले वाले ईथर के साथ मिला लें। ध्यान दें कि ईथर के साथ सोडियम सल्फेट न जाए। ईथर को भापीय तापक पर वाष्पीकृत कर दें अथवा यदि संभव हो, तो उसे आसवित कर लें। नैफथलीन की प्राप्त मात्रा को लिख लें तथा इसके नमूने को अभिनिर्धारण के लिए भी रख लें।

2.4.1 अभिलक्षकीय समूहों का अभिनिर्धारण

प्राथमिक ऐमीनो समूह का परीक्षण : *p*-टॉलूडीन में एक प्राथमिक ऐमीनो समूह उपस्थित होता है। सामान्य तौर पर ऐमीनो की उपस्थिति के संसूचन के लिए कई प्रयोग/परीक्षण उपलब्ध हैं। इनमें से कुछ ऐमीनों के एक से अधिक उपवर्गों अर्थात्, प्राथमिक, द्वितीय और तृतीय ऐमीनों के लिए लागू होते हैं। दूसरी और कुछ परीक्षण ऐसे हैं, जो प्राथमिक, द्वितीयक अथवा तृतीयक ऐमीनों के लिए विशिष्ट होते हैं। चूंकि जो यौगिक आपने पृथक्कृत किया है, वह प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीन है, हम आपको केवल प्राथमिक ऐरोमैटिक ऐमीनों के परीक्षण के तरीके दे रहे हैं।

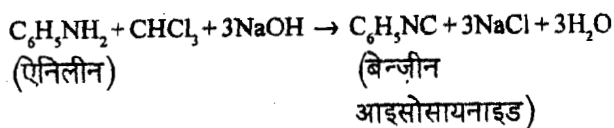
1. डाइज़ोटीकरण (अथवा रंजक) परीक्षण : निम्न ताप पर प्राथमिक ऐरिल ऐमीन नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करके डाइज़ोनियम लवण देती है। ये लवण निम्न तापमान पर

स्थायी होते हैं तथा 2-नेफथॉल के सोडियम लवण से युग्मन करके लाल रंग का विलयन अथवा अवक्षेप देते हैं। आपको स्मरण होगा कि पिछले प्रयोग में ऐसी ही अभिक्रिया 2-नेफथॉल के लिए की गई थी। एक परखनली में लगभग 200 mg ऐमीन (यहाँ पर *p*-टॉलूडीन) लगभग 3-4 cm³ तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में लें तथा इसको एक हिम/लवण कुंडक (ice/salt bath) में ठंडा कर लें। आप बर्फ का एक साफ तथा छोटा टुकड़ा परखनली में डाल सकते हैं तथा कुछ बूँदें सोडियम नाइट्राइट विलयन की डाल दें। दूसरी परखनली में लगभग 200 mg 2-नेफथॉल 10% NaOH के 3-4 cm³ विलयन में घोल लें। दोनों विलयनों को मिला दें, सुर्ख लाल रंग के विलयन अथवा अवक्षेप (रंजक का) प्राथमिक ऐमीन की उपस्थिति दर्शाता है।

p-टॉलूडीन तथा नैफथलीन के मिश्रण का विलायक निष्कर्षण द्वारा पृथक्करण तथा उनके अभिलक्षकीय समूहों का निर्धारण

हिम/लवण कुंडक बनाने के लिए 200 cm³ का बीकर लेकर उसमें लगभग दो तिहाई कूटी हुई बर्फ भर दें तथा इसमें थोड़ा साधारण नमक तथा जल छिड़क दें।

2. **आइसोसायनाइड परीक्षण :** क्लोरोफॉर्म तथा ऐल्कोहॉली NaOH से अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐमीन आइसोसायनाइड देती है। यह यौगिक गन्दी गंध वाले होते हैं तथा यह उल्टी का कारण भी होते हैं। यह परीक्षण अत्यधिक संवेदनशील होता है तथा दूसरी ऐमीनों में प्राथमिक ऐमीन की अशुद्धि की जाँच के लिए इसका उपयोग किया जा सकता है।



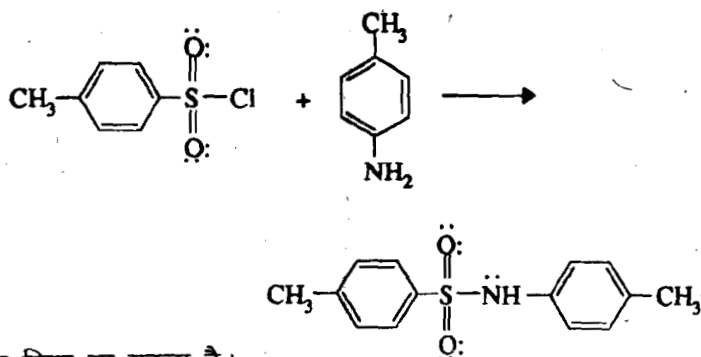
ऐरिल ऐमीन (यहाँ पर *p*-टॉलूडीन) का लगभग 200 mg तथा CHCl₃ की कुछ बूँदें एक परखनली में ले लें। ऐल्कोहॉली NaOH का 2-3 cm³ इसमें डालें। सारे अवयवों को अच्छी प्रकार मिला लें, हल्का गर्म करें तथा इसकी गंध को सूँघें। आइसोसायनाइड की उल्टी लाने वाली गंध प्राथमिक ऐरिल ऐमीन की उपस्थिति को दर्शाती है।

मिश्रण को ठंडा करने के पश्चात् सान्द्र HCl को आधिक्य में डालें जिससे आइसोसायनाइड खत्म हो जाए। यह अम्ल आइसोसायनाइड को ऐमीन के संगत हाइड्रोक्लोराइड में परिवर्तित कर देता है।

द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के लिए यह परीक्षण नकारात्मक होता है।

ऐलिफैटिक तथा ऐरिल दोनों ऐमीन यह परीक्षण दर्शाती हैं।

3. **हिन्सबर्ग परीक्षण :** वास्तव में इस परीक्षण का उपयोग प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐमीनों के बीच विभेदन के लिए होता है। इसका प्रयोग प्राथमिक ऐरिल ऐमीनों की उपस्थिति को दर्शाने के लिए भी किया जा सकता है। इस परीक्षण में संभावी प्राथमिक ऐरिल ऐमीन की अभिक्रिया *p*-टॉलूईन सल्फोनिल क्लोराइड अथवा बेन्ज़ीन सल्फोनिल क्लोराइड से कराई जाती है। इस क्रिया में बनने वाला *p*-टॉलूईन सल्फोनामाइड अथवा बेन्ज़ीन सल्फोनामाइड क्षारीय विलयन में विलेय होता है। *p*-टॉलूडीन की *p*-टॉलूईन सल्फोनिल क्लोराइड से क्रिया को निम्नलिखित प्रकार से दर्शाया जा सकता है।



अभिक्रिया को इस प्रकार किया जा सकता है।

द्वितीयक ऐमीनों के *p*-टॉलूईन सल्फोनामाइड NaOH में नहीं घुलते हैं। तृतीयक ऐमीनों *p*-टॉलूईन सल्फोनामाइड नहीं बनाती हैं।

एक परखनली में लगभग 100 mg ऐमीन को 2 cm³ ऐल्कोहॉल में घोलकर व उसमें लगभग 400 mg टॉलूईन सल्फोनिल क्लोराइड डाल दें। इस मिश्रण को भापीय तापक (steam bath) पर लगभग 60°C तक गर्म करके उसमें 20% NaOH का 4 cm³ डाल दें। परखनली को कार्क लगाकर अच्छी तरह से लगभग 5 मिनट तक हिलाएं। इसे कुछ समय के लिए रख दें व बीच-बीच में इसे हिलाते रहें। इस मिश्रण में लगभग 2 cm³ जल डालकर व तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा इसका अम्लीकरण करें। *p*-टॉलूईन सल्फोनामाइड अवक्षेपित हो जाएगा। इसे पृथक कर लें व 5% NaOH में घोल कर देखें। अवक्षेप का घुल जाना ऐरिल ऐमीन के प्राथमिक होने को दर्शाता है।

ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन का परीक्षण : इस मिश्रण का दूसरा यौगिक अर्थात् नैफथलीन एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन है। इसमें कोई अभिलक्षकीय समूह नहीं होता है। सामान्यतः ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जलने पर काला धुँआं छोड़ते हैं तथा जल में अविलेय होते हैं। ईंधन की भाँति प्राथमिक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन की उपस्थिति भी अन्य अभिलक्षकीय समूहों की अनुपस्थिति द्वारा स्थापित की जाती है।

नैफथलीन के लिए आप निम्न रंजक परीक्षण कर सकते हैं। एक परखनली में 2 cm³ सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल लेकर उसमें 2 बूंद फॉर्मलीन (formalin) डाल दें। एक अन्य परखनली में लगभग 100 mg नैफथलीन को 1 cm³ CCl₄ में घोल लें। नैफथलीन के विलयन की दो बूंदें फॉर्मलीन के विलयन में डालकर उसमें उत्पन्न होने वाले वर्ण को ध्यान से देखें। गहरे लाल रंग का विलयन नैफथलीन की उपस्थिति को दर्शाता है। इसमें एक काला अवक्षेप भी प्राप्त होता है।

2.5 परिणाम

1. दिए गए मिश्रण को उसके अवयवों अर्थात् *p*-टॉलूडीन तथा नैफथलीन में पृथक्कृत किया गया है।
2. पृथक्कृत पदार्थों की उनके अभिलक्षकीय समूहों के लिए जांच की गई है।