प्रयोग 9 ऐमीनो समूहों का आकलन

रूपरेखा

9.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
9.2 कार्बनिक यौगिकों के विश्लेषण पर एक दृष्टि
9.3 कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण
मात्रात्मक तत्व विश्लेषण
मात्रात्मक अभिलक्षक समूह विश्लेषण
9.4 ऐमीनो समूह का निर्धारण
प्रयोग 9 क : ऐसीटिलीकरण विधि द्वारा ऐमीनो समूह का निर्धारण
प्रयोग 9 ख : ब्रोमीनीकरण विधि द्वारा ऐनिलीन का निर्धारण

9.1 प्रस्तावना

CHE-3 (L) और CHE-7 (L) पाठ्यक्रमों में आपका परिचय मात्रात्मक विश्लेषण की विभिन्न तकनीकों से किया गया था। उनमें मात्रात्मक विश्लेषण में प्रयुक्त विभिन्न विधियों का उल्लेख किया गया था। उदाहरण के लिए भारात्मक विधियों में पदार्थ के भार की माप की जाती है, अनुमापनी विधियों में आयतन की माप की जाती है और भौतरासायनिक (यंत्रीय) विधियाँ, किसी भौतिक अथवा रासायनिक गुणधर्म की माप पर आधारित होती हैं। प्रयोग 9 से 14 में हम इनमें से कुछ विधियों का उपयोग कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण के लिए करेंगे। इस प्रयोग के भाग 9.2 में सर्वप्रथम कार्बनिक विश्लेषण पर दृष्टिपात किया जाएगा। इससे आपको अन्दाज होगा कि कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण, कार्बनिक विश्लेषण में किस प्रकार उपयोगी हैं। भाग 9.3 में यद्यपि तत्व विश्लेषण और अणुभार निर्धारण (अर्थात् क्रमशः मूलानुपाती और अणु सूत्रों के निर्धारण) का अत्यन्त संक्षिप्त परिचय दे रहे हैं किन्तु वहां कोई प्रायोगिक विस्तृत विवरण नहीं दिया जा रहा है। क्योंकि इन प्रयोगों में अधिक जटिल अथवा अधिक कीमती यंत्रों की आवश्यकता होती है जिन्हें स्नातक स्तर की प्रयोगशालाओं में उपलब्ध कराना बहुत कठिन होता है। उसके बाद आपका परिचय वास्तविक प्रयोग से किया जाएगा जिसमें ऐमीनो समूह के आकलन के लिए आप ऐसीटिलीकरण और ब्रोमीनीकरण विधियों का उपयोग करेंगे।

उद्देश्य

इस प्रयोग के अध्ययन और निष्पादन के बाद आप,

- कार्बनिक विश्लेषण में कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण के महत्व पर प्रकाश डाल सकेंगे,
- ऐसीटिलीकरण विधि द्वारा किसी नमूने में ऐमीनो समूह का निर्धारण कर सकेंगे,
- ब्रोमीनीकरण विधि द्वारा किसी नमूने में ऐमीनो समूह का निर्धारण कर सकेंगे, और
- ऐसीटिलीकरण और ब्रोमीनीकरण परिघटनाओं का उल्लेख कर सकेंगे और अम्ल क्षारक तथा आयोडोमापी अनुमापन कर सकेंगे।

9.2 कार्बनिक यौगिकों के विश्लेषण पर एक दृष्टि

कार्बनिक यौगिकों के अध्ययन में प्रयुक्त विधियों की रूपरेखा इस प्रकार है :

1. पृथक्करण और शोधन

किसी कार्बनिक यौगिक के गुणधर्म और संरचना ज्ञात करने से पहले यह आवश्यक है कि

1. निष्कर्षण
2. क्रिस्टलीकरण
3. ऊर्ध्वपातन
4. आसवन
5. वर्णलेखन

शुद्धता ज्ञात करने के अनेक परीक्षण हैं। ठोस पदार्थों के लिए सर्वाधिक प्रयुक्त परीक्षण गलनांक और द्रवों के लिए क्वथनांक है। आजकल शुद्धता के परीक्षण के लिए अवरक्त स्पेक्ट्रम का उपयोग किया जाता है। सभी मामलों में शोधन प्रक्रम को तब तक दोहराया जाता है जब तक भौतिक स्थिरांक अथवा स्पेक्ट्रम अपरिवर्तित न हो जाएं। कार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण, शोधन और शुद्धता के परीक्षण की विधियों का उल्लेख रसायन प्रयोगशाला III के अन्तर्गत किया गया है।

शुद्ध कार्बनिक यौगिक प्राप्त करने के बाद अगला कार्य यौगिक की संरचना का अभिनिर्धारण और अभिलक्षणन करना है। इसे कार्बनिक गुणात्मक विश्लेषण और कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण द्वारा किया जा सकता है।

2. कार्बनिक गुणात्मक विश्लेषण

गुणात्मक विश्लेषण द्वारा नाइट्रोजन, सल्फर अथवा हैलोजन तत्वों की और –OH, > CO, –COOH, $–NH_2$ आदि अभिलक्षक समूहों की उपस्थिति का पता लगता है। यह प्रक्रम निम्नलिखित चरणों में होता है :

i) भौतिक परीक्षा

ii) तत्व विश्लेषण

iii) विलेयता परीक्षण

iv) भौतिक स्थिरांक का निर्धारण

v) अभिलक्षक समूह विश्लेषण

vi) व्युत्पन्न बनाना

इन चरणों पर विस्तृत चर्चा रसायन प्रयोगशाला-III पाठ्यक्रम के अंतर्गत गुणात्मक कार्बनिक विश्लेषण के दूसरे खंड में की गई है।

3. कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण

कार्बनिक यौगिक में विद्यमान घटक तत्वों और अभिलक्षण समूहों की जानकारी हो जाने के बाद अगला महत्वपूर्ण चरण उसका मात्रात्मक विश्लेषण है। इससे मूलानुपाती सूत्र परिकलित किया जाता है जो विद्यमान तत्वों के परमाणु अनुपात को व्यक्त करता है। आपेक्षिक अणु द्रव्यमान के निर्धारण से निश्चित अणु सूत्र ज्ञात होता है जिससे यौगिक में विद्यमान प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की वास्तविक संख्या को जानकारी मिल जाती है। इसके अतिरिक्त मात्रात्मक अभिलक्षक समूहों के विश्लेषण से पदार्थ में विद्यमान अभिलक्षक समूहों की संख्या की जानकारी भी मिलती है।

इसकी दो विधियाँ हैं। पहली विश्लेषण विधि, परंपरागत विधि, जिसकी चर्चा ऊपर की गई है। यह रासायनिक अभिक्रियाओं पर निर्भर करती है। आधुनिक विधि में स्पेक्ट्रममिति का उपयोग किया जाता है जिसका वर्णन स्पेक्ट्रम विज्ञान पाठ्यक्रम (CHE-10) के अंतर्गत किया गया है। आजकल स्पेक्ट्रममितीय विधियों का विस्तृत उपयोग किया जाता है क्योंकि वे तीव्र

गति से होती हैं तथा जटिल संरचना वाले यौगिकों की अल्प मात्रा के साथ भी कार्य कर सकती हैं। यद्यपि आजकल केवल परंपरागत विधियों का बहुत कम उपयोग होता है किन्तु अनेक कारणों से उनका उल्लेख बी.एससी. कक्षाओं के प्रयोगशाला पाठ्यक्रम में किया गया है। कभी-कभी परंपरागत विधियाँ भी बहुत उपयोगी होती हैं साथ ही आवश्यक तकनीकें, मूल रासायनिक और भौतिक सिद्धांतों को बल प्रदान करती हैं और विद्यार्थी द्वारा आरंभ में सही निर्णय लेने में सहायक होती हैं जो उत्पादक अनुसंधान के लिए आवश्यक है। रासायनिक और भौतिक व्यवहार का अर्थ समझने में जो समय लगेगा उससे भविष्य में कार्य जल्दी करने में सहायता मिलेगी। अंतिम कारण यह है कि हमारी स्नातक स्तर की प्रयोगशालाएं आधुनिक यंत्रों से सज्जित नहीं होती हैं।

अब हम कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण पर ध्यान केंद्रित करेंगे।

9.3 कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण

कार्बनिक मात्रात्मक विश्लेषण के अंतर्गत अनेक चरण आते हैं जो केवल यौगिकों के अभिनिर्धारण में ही सहायक नहीं होते हैं बल्कि घटकों की मात्राओं अथवा सांद्रताओं के अभिनिर्धारण की विधियां भी प्रस्तुत करते हैं। कार्बनिक यौगिकों के लिए किए जाने वाले मात्रात्मक विश्लेषण साधारणतया दो प्रकार के होते हैं।

i) **मात्रात्मक तत्व विश्लेषण** : इसके द्वारा विभिन्न प्रकार के परमाणुओं की आपेक्षिक संख्याएँ अर्थात् मूलानुपाती सूत्र ज्ञात किया जाता है। मूलानुपाती सूत्र, अणु सूत्र भार के साथ मिलकर विभिन्न प्रकार के अणुओं की वास्तविक संख्या बतलाता है अर्थात् अणु सूत्र ज्ञात हो जाता है। हाल के वर्षों में कुछ यौगिकों का अणु सूत्र सीधे द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति द्वारा ज्ञात किया गया है।

ii) **मात्रात्मक अभिलक्षण समूह विश्लेषण** : इससे विभिन्न प्रकार के अभिलक्षण समूहों की संख्या ज्ञात की जाती है।

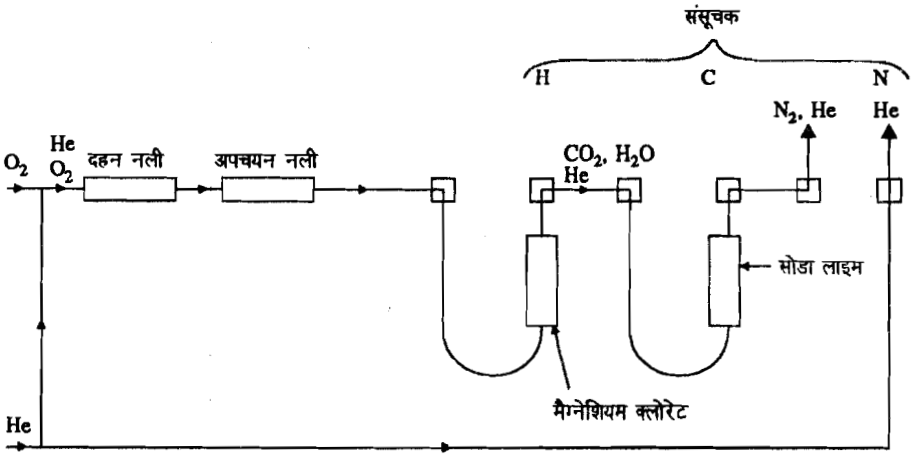
9.3.1 मात्रात्मक तत्त्व-विश्लेषण

कार्बनिक यौगिकों में आमतौर पर पाए जाने वाले तत्व कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन, हैलोजन, सल्फर, फॉस्फोरस और धातुएं हैं। कार्बनिक यौगिकों का भार द्वारा संघटन ज्ञात करने की विधियां, सरल सिद्धांत पर आधारित हैं। अधिकांश स्नातक पूर्व प्रयोगशालाओं में मात्रात्मक तत्व विश्लेषण संबंधी प्रयोगों के लिए आवश्यक उपकरण नहीं होते हैं। इसलिए यहां केवल सिद्धांत की चर्चा की जाएगी।

कार्बन हाइड्रोजन और नाइट्रोजन

यौगिक के ज्ञात भार को शुष्क ऑक्सीजन के आधिक्य में उच्च ताप तक गरम किया जाता है। यौगिक के ज्वलन से कार्बन डाइऑक्साइड और जल बनता है। यदि कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन विद्यमान हो तो नाइट्रोजन ऑक्साइडों का मिश्रण (और कभी-कभी नाइट्रोजन गैस) भी उत्पन्न होते हैं। बाद में ताम्र द्वारा नाइट्रोजन ऑक्साइडों को नाइट्रोजन में अपचित कर दिया जाता है। उसके बाद कार्बन डाइऑक्साइड जल और नाइट्रोजन के भार ज्ञात कर लिए जाते हैं और इस प्रकार कार्बन, हाइड्रोजन और नाइट्रोजन के प्रतिशत संघटन परिकलित किए जा सकते हैं।

आजकल C,H,N विश्लेषण, CHN विश्लेषित्र (analyser) द्वारा किए जाते हैं। इसके द्वारा यौगिक का स्वत: विश्लेषण हो जाता है (देखिए चित्र 9.1)।



चित्र 9.1 : CHN विश्लेषित्र

ऑक्सीजन

इसका आकलन प्राय: अंतर द्वारा किया जाता है।

हैलोजन, सल्फर और फास्फोरस

इसका आकलन दहन की 'ऑक्सीजन फ्लास्क' विधि द्वारा किया जाता है। यौगिक के नमूने को भस्महीन निस्यंदक पत्र में लपेटकर विद्युत् द्वारा ऑक्सीजन के फ्लास्क में प्रज्वलित किया जाता है जिसमें क्रिया के दौरान उत्पन्न हैलोजन अथवा सल्फर ऑक्साइडों के लिए उपयुक्त अधिशोषण द्रव मौजूद होते हैं। उपयुक्त अनुमापन अथवा भारात्मक निर्धारण से उपस्थित तत्वों की मात्रा ज्ञात हो जाती है।

मूलानुपाती सूत्र का परिकलन

प्रत्येक तत्व का प्रतिशत संघटन ज्ञात हो जाने के बाद यौगिक में मौजूद प्रत्येक तत्व के परमाणुओं की संख्या का अनुपात परिकलित किया जा सकता है। इसे मूलानुपाती सूत्र कहते हैं।

इसमें प्रत्येक तत्व के प्रतिशत संघटन में उसके आपेक्षिक परमाणु-द्रव्यमान का भाग दिया जाता है और प्राप्त संख्या के गुणनखंड किए जाते हैं ताकि सरल पूर्णांक प्राप्त हो सके। उदाहरण के लिए एक सफेद रंग का ठोस यौगिक X है। विश्लेषण से ज्ञात हुआ कि उसमें 23.30 प्रतिशत कार्बन, 4.85 प्रतिशत हाइड्रोजन और 40.78 प्रतिशत नाइट्रोजन है। यह भी ज्ञात किया गया कि उसमें अन्य तत्व कोई नहीं हैं। इसलिए ऑक्सीजन की मात्रा $100 - (23.30 + 4.85 + 40.78) = 31.07$ प्रतिशत है।

तत्व	% संघटन	आपेक्षिक परमाणु द्रव्यमान	परमाणु अनुपात	सरल परमाणु अनुपात
कार्बन	23.30	12	23.30/12 = 1.94	2
हाइड्रोजन	4.85	1	4.85/1 = 4.85	5
नाइट्रोजन	40.78	14	40.78/14 = 2.91	3

X का मूलानुपाती सूत्र $C_2H_5N_3O_2$ है। अणु सूत्र ज्ञात करने के लिए आपेक्षिक अणु द्रव्यमान ज्ञात होना चाहिए।

अणु सूत्र का निर्धारण

जैसा कि ऊपर बताया गया है किसी यौगिक का अणु सूत्र (अणु में प्रत्येक प्रकार के परमाणु की वास्तविक संख्या) उसके मूलानुपाती सूत्र और आपेक्षिक अणु-द्रव्यमान से निर्धारित किया जा सकता है।

उदाहरण के लिए ऊपर दिए गए उदाहरणों में यौगिक X का मूलानुपाती सूत्र $C_2H_5N_3O_2$ प्राप्त हुआ। इसका सूत्र भार 103 है। यदि दिए गए यौगिक X अपेक्षिक अणु द्रव्यमान 103 होता तो इसका मूलानुपाती सूत्र ही अणु सूत्र होता है। दूसरी ओर यदि आपेक्षिक अणु द्रव्यमान 206 होता तो अणु सूत्र $C_4H_{10}N_6O_4$ होता।

यौगिकों के आपेक्षिक अणु द्रव्यमान निर्धारित करने का उल्लेख 'भौतिक रसायन' पाठ्यक्रम (CHE-04) में विस्तारपूर्वक किया गया है। गैसों के आपेक्षिक अणु द्रव्यमानों का निर्धारण सीमांत घनत्व विधि द्वारा किया जाता है जिसमें गैस घनत्व तुला का उपयोग किया जाता है। वाष्पशील द्रवों और ठोसों के आपेक्षिक अणु द्रव्यमानों को विक्टर मेयर विधि द्वारा ज्ञात किया जाता है जिसमें यौगिक के ज्ञात भार से प्राप्त वाष्प का आयतन ज्ञात किया जाता है। अवाष्पशील द्रव अथवा ठोस का आपेक्षिक अणु द्रव्यमान, विलायक के हिमांक-अवनमन द्वारा ज्ञात किया जाता है। द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति द्वारा भी आपेक्षिक अणु द्रव्यमान को शीघ्र और अत्यंत शुद्धता के साथ ज्ञात किया जा सकता है। द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी विधि का प्रक्रियात्मक विवरण स्पेक्ट्रमिकी पाठ्यक्रम (CHE-10) में दिया गया है।

9.3.2 मात्रात्मक अभिलक्षक समूह विश्लेषण

अभिलक्षक समूहों का मात्रात्मक आकलन, उदासीनीकरण, ऐसीटिलीकरण, अपचयन, ऑक्सीकरण, संकलन, जल-अपघटन आदि अभिक्रियाओं के रससमीकरणमितीय समीकरणों पर आधारित है। अभिलक्षक समूह विश्लेषण से न केवल यौगिक में उपस्थित अभिलक्षक समूहों के आकलन में सहायता मिलती है बल्कि उससे कार्बनिक घटकों की मात्रा अथवा सान्द्रता निर्धारित करने की विधियां भी ज्ञात होती हैं। इस पाठ्यक्रम में आपका परिचय ऐसे ही कुछ प्रयोगों से किया जाएगा। ये प्रयोग हैं - ऐमीनो समूहों, हाइड्रॉक्सिल समूहों, शर्कराओं, ऐमीनो अम्लों, फॉर्मैल्डिहाइड का निर्धारण तथा तेलों और वसाओं का विश्लेषण।

9.4 ऐमीनो समूहों का निर्धारण

कार्बनिक यौगिकों में ऐमीनो समूहों का आकलन दो विधियों से किया जा सकता है। उनमें एक ऐसीटिलीकरण विधि पर आधारित है और दूसरी ब्रोमीनीकरण विधि पर। ऐसीटिलीकरण विधि में ऐमीनो समूह के ऐसीटिलीकरण के बाद बचे मुक्त ऐसीटिक अम्ल की मात्रा मानक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अनुमापन द्वारा ज्ञात की जाती है। ब्रोमीनीकरण विधि में ऐरोमैटिक ऐमीन के ब्रोमीनीकरण बाद बचे ब्रोमीन की मात्रा ज्ञात करने के लिए पोटैशियम आयोडाइड विलयन मिलाया जाता है और इस प्रकार मुक्त हुए आयोडीन का सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है। यदि यौगिक का अणुभार ज्ञात हो तो ऐमीनो समूहों की संख्या परिकलित की जा सकती है।

अब आपका परिचय वास्तविक प्रयोगों से किया जाएगा जिनमें आप दिए गए नमूने में ऐमीनो समूहों के निर्धारण के लिए उपर्युक्त विधियों का उपयोग करेंगे।

9.4.1 प्रयोग 9 (क) : ऐसीटिलीकरण विधि द्वारा ऐमीनो समूह का निर्धारण

सिद्धांत

कार्बनिक आकलन में मूल प्रयोग के साथ बहुधा नियंत्रण अथवा रिक्त प्रयोग भी किया जाता है। इसके निम्नलिखित लाभ हैं :

1) अभिकर्मक की पूर्ण सांद्रता (उदाहरण के लिए प्रयोग 9 में ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की ठीक मात्रा) ज्ञात करने की आवश्यकता नहीं होती है। क्योंकि यदि वास्तविक प्रयोग और नियंत्रण प्रयोग दोनों में अभिकर्मक की समान मात्राओं का उपयोग किया जाए तो अंतर द्वारा वास्तव में प्रयुक्त मात्रा प्राप्त हो जाती है।

2) वास्तविक और नियंत्रण प्रयोग दोनों के लिए रासायनिक क्रिया अथवा क्षारीय कांच पात्रों, वक्रों द्वारा किंचित अवशोषण आदि के कारण होने वाली अभिकर्मकों की हानि समान होती है। इसलिए दो प्रयोग के बीच परिणाम के अंतर प्रभावित नहीं करते हैं। इसमें रबर की डाट युक्त पश्चवाही जल संघनित्र लगे साधारण रासायनिक फ्लास्क का उपयोग भी किया जा सकता है।

क्षारक (पिरिडीन) की उपस्थिति में ऐमीनो समूह, ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ मात्रात्मकत: अभिक्रिया कर ऐसीटिल व्युत्पन्न बनाता है। उसके बाद ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की अतिरिक्त मात्रा का जल के साथ जल-अपघटन किया जाता है और कुल मुक्त अम्ल प्राप्त करने के लिए मानक सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अनुमापन किया जाता है। इसमें फीनॉल्फथैलीन का सूचक की भाँति उपयोग होता है। ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड की समान मात्रा लेकर (ऐमीनो यौगिक का उपयोग किए बिना) एक नियन्त्रण अथवा रिक्त प्रयोग किया जाता है। दो प्रयोगों में प्रयुक्त क्षारक की मात्रा में अंतर, ऐसीटिलीकरण में प्रयुक्त ऐसीटिक अम्ल के तुल्य होता है। यदि यौगिक का मोलर द्रव्यमान ज्ञात हो तो यौगिक ऐमीनो समूहों की संख्या परिकलित की जा सकती है।

$$R(NH_2)_n + n(CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} R(NHCOCH_3)_n + nCH_3COOH$$

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

आधिक्य ऐसीटिक अम्ल :

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

इस प्रयोग में पिरिडीन का उपयोग विलायक के रूप में किया जाता है क्योंकि वह अभिकर्मक के प्रति निष्क्रिय होता है, लवण-निर्माण द्वारा अम्ल उत्पादों को पृथक कर देता है और उत्प्रेरक का काम भी करता है।

$$RNH_2 + (CH_3CO)_2O + C_5H_5N \longrightarrow RNHCOCH_3 + (C_5H_5NH)^+(CH_3COO)^-$$

$$HOH + (CH_3CO)_2O + 2C_2H_5N \longrightarrow 2(CH_3COO)^- + 2(C_2H_5NH)^+$$

आवश्यकताएँ

उपकरण		रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (50 cm^3)	1	ऐनिलीन
शंक्वाकार फ्लास्क (250 cm^3)	1	ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड
शंक्वाकार फ्लास्क (Q.F.) (250 cm^3)	2	पिरिडीन
अथवा		सोडियम हाइड्रॉक्साइड
गोल पेंदे का फ्लास्क (Q.F.) (250 cm^3)		ऐल्कोहॉल
तोल बोतल	1	फीनॉल्फथैलीन
फनेल (छोटा)	1	सोडा लाइम
परखनली	1	
ब्यूरेट स्टैंड	1	
जल बाथ	1	
पश्चवाही संघनित्र	2	

i) सोडियम हाइड्रॉक्साइड, 1 *M* : इसे बनाने के लिए 1 dm^3 फ्लास्क में 40 g NaOH को आसुत जल में घोला जाता है। इसे 0.5 *M* ऑक्सैलिक अम्ल के साथ मानकीकृत किया जाता है जिसमें फीनॉल्फथैलीन का सूचक की भाँति उपयोग किया जाता है।

ii) फीनॉल्फथैलीन सूचक 1.0 g फीनॉल्फथैलीन को 100 cm^3 ऐथेनॉल में घोलें और उसमें 100 cm^3 जल मिलाकर तनु बना लें।

प्रक्रिया

i) ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक तैयार करना : एक शुष्क शंक्वाकार फ्लास्क में 20 cm^3 ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (ए.आर.) और 60 cm^3 शुद्ध और शुष्क पिरिडीन मिलाएं। इस विलयन को एक शुष्क ब्यूरेट में भर लें।

ii) दो 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क (Q.F.) लें जिनमें पश्चवाही संघनित्र लगे हों, उन्हें A और B से चिन्हित कर लें। लगभग 1 g नमूना ऐनिलीन ठीक-ठीक तोलकर उसे फ्लास्क A में स्थानांतरित कर दें। उसके बाद फ्लास्क A और रिक्त फ्लास्क B दोनों में 10 cm^3 ऐसीटिलकारी अभिकर्मक डालें। दोनों फ्लास्कों को उबलते जल-बाथ में 45 मिनट तक गरम करें।

iii) दोनों फ्लास्कों में संघनित्रों के द्वारा 20 cm^3 आसुत जल इस प्रकार मिलाएं कि वह संघनित्र नली और फ्लास्क की दीवारों को प्रक्षालित करते हुए नीचे को प्रवाहित हो। फ्लास्क को हिलाएं और 2 मिनट तक फिर गरम करें। बहते पानी में फ्लास्क को ठंडा कर लें।

iv) फीनॉल्फथैलीन का सूचक की भांति प्रयोग करते हुए प्रत्येक फ्लास्क की अंतर्वस्तुओं को अलग-अलग, 1 *M* सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अनुमापन करें। दो अनुमापनों में प्रयुक्त क्षारक के आयतनों में अंतर अभिक्रिया में प्रयुक्त ऐनिलीन के तदनुरूप होता है। रिक्त और वास्तविक अनुमापनों को दोहराएं ताकि प्रत्येक मामले में कम से कम दो सुसंगत रीडिंग प्राप्त हो जाएं। रिक्त और मूल अनुमापनों के लिए प्रेक्षणों को क्रमश: प्रेक्षण सारणी I और II में रिकार्ड करें।

प्रेक्षण

तोल बोतल का द्रव्यमान $= m_1$ = ... g
तोल बोतल + ऐनिलीन का द्रव्यमान = m_2 = ... g
तोल बोतल का द्रव्यमान (यौगिक के स्थानांतरण के बाद) = m_3 = ... g
स्थानांतरित ऐनिलीन का द्रव्यमान = $m_2 - m_3 = m$ =
ऐनिलीन का मोलर द्रव्यमान = $M_m = 93\ g\ mol^{-1}$

प्रेक्षण सारणी I

ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक प्रति सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन (रिक्त अनुमापन)

क्रमांक	ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट का पठनांक आरंभिक	अंतिम	NaOH का आयतन, cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
1.	10			
2.	10			
3.	10			

पिरिडीन को KOH के ऊपर सुखाया जा सकता है।

सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का मानकीकरण : सोडियम हाइड्रॉक्साइड प्राथमिक मानक नहीं है। उसका मानकीकरण करना होता है। फीनॉल्फथैलीन का सूचक की भाँति उपयोग करते हुए मानक ऑक्सैलिक अम्ल विलयन के साथ अनुमापन कर उसे मानकीकृत किया जाता है। इसकी प्रक्रिया नीचे दी गई है :

1) मानक ऑक्सैलिक अम्ल विलयन, 0.5 *M*, तैयार करना : 100 cm^3 आयतनमापी फ्लास्क में 4.5 g ऑक्सैलिक अम्ल को जल में घोलें। आयतन निशान तक बना लें।

2) सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का मानकीकरण : पिपेट द्वारा 20 cm^3 मानक ऑक्सैलिक अम्ल विलयन (0.5*M*) को 100 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में डालें। इसमें फीनॉल्फथैलीन सूचक की 2-3 बूँदें मिलाएं। एक ब्यूरेट में लिए गए सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन के साथ अनुमापन करें। हर बार मिलाने के बाद शंक्वाकार फ्लास्क को हिलाएं। अनुमापन तब तक करते रहें जब तक अन्त्य बिन्दु के रूप में स्थायी गुलाबी रंग प्राप्त न हो जाए। यदि M_1 और V_1 ऑक्सैलिक अम्ल विलयन की मोलरता और आयतन हों तथा M_2 और V_2 सोडियम हाइड्राक्साइड विलयन की मोलरता और आयतन हों तो सोडियम हाइड्रॉक्साइड की मोलरता निम्नलिखित सूत्र द्वारा प्राप्त होगी। रससमीकरणमितीय समीकरण के अनुसार,

$(COOH)_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + CO_2$

NaOH की मोलरता,

$$M_2 = \frac{2M_1V_1}{V_2} = 40\frac{M_1}{V_2}$$

यह प्रयोग दो 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्कों में, बिना पश्चवाही संघनित्रों के भी किया जा सकता है क्योंकि जल-बाथ को गरम करते समय खुले शंक्वाकार फ्लास्क से ऐसीटिलकारी मिश्रण का बहुत कम उद्वाष्पन होगा।

$10\ cm^3$ ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक के उदासीनीकरण के लिए प्रयुक्त NaOH का आयतन = V_1 = ... cm^3

प्रेक्षण सारणी-II

नमूना + ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक प्रति सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन

क्रमांक	नमूना+10 cm^3 ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक, cm^3 में	ब्यूरेट का पठनांक		NaOH का आयतन, cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
		आरंभिक	अंतिम	
1.				
2.				
3.				

नमूना + $10\ cm^3$ ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक के उदासीनीकरण के लिए प्रयुक्त NaOH का आयतन = V_2 = ... cm^3

परिकलन

i) नमूने का द्रव्यमान = m g = ... g

प्रेक्षण सारणी-I और प्रेक्षण सारणी-II के लिए आवश्यक NaOH विलयन में अंतर = $V_1 - V_2\ cm^3$ = ... cm^3

$1000\ cm^3$ M_2 NaOH = M_2 g mol NaOH = M_2 g mol CH_3COOH = M_2 g mol NH_2, जिसमें सोडियम M_2 = हाइड्रॉक्साइड विलयन की मोलरता।

$$(V_1 - V_2)\ cm^3\ M_2\ NaOH = \frac{M_2 \times (V_1 - V_2)}{1000}\ g\ mol\ NH_2$$

$$= \frac{16 \times M_2 \times (V_1 - V_2)}{1000}\ g\ NH_2$$

जैसा कि आप जानते हैं, यह नमूने के m g के कारण प्राप्त होता है इसलिए नमूने के 100 g के लिए NH_2 समूह का प्रतिशत इस प्रकार होगा,

$$\%\ NH_2 = \frac{16 \times M_2 \times (V_1 - V_2) \times 100}{m \times 1000} = \ldots\ldots\ \%$$

ii) नमूने (ऐनिलीन) में ऐमीनो समूह की संख्या इस प्रकार परिकलित की जा सकती है : ऊपर i) से,

$$m\ g\ \text{नमूना} = \frac{16 \times M_2 \times (V_1 - V_2)}{1000}\ g\ NH_2\ \text{समूह}$$

$$93\ g\ (1\ g\ mol)\ \text{ऐमीन} = \frac{16 \times M_2 \times (V_1 - V_2) \times 93}{1000 \times m}\ NH_2\ \text{समूह}$$

क्योंकि 16 g द्रव्यमान एक NH_2 समूह के कारण होता है इसलिए, ऐनिलीन NH_2 समूहों की संख्या

$$= \frac{16 \times M_2 \times (V_1 - V_2) \times 93}{1000 \times m \times 16}\ NH_2\ \text{समूह} = \ldots\ldots\ NH_2\ \text{समूह}$$

परिणाम

ऐनिलीन के नमूने में ऐमीनो समूह का प्रतिशत = ... %

ऐनिलीन के नमूने में ऐमीनो समूहों की संख्या = ...

9.4.2 प्रयोग 9b : ब्रोमोनीकरण विधि द्वारा ऐनिलीन का निर्धारण

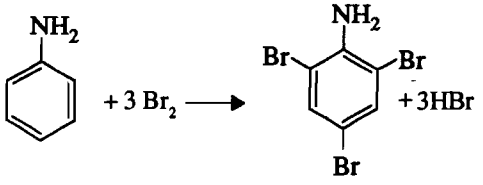
सिद्धांत

ऐनिलीन और उसके कुछ व्युत्पन्नों को, जिनमें मुक्त ऑर्थो और पैरा स्थितियां होती हैं, ब्रोमीनीकरण विधि द्वारा आकलित किया जा सकता है। इस विधि में निम्नलिखित चरण होते हैं :

क) ब्रोमीनीकरण मिश्रण द्वारा ऐनिलीन का ब्रोमीनीकरण : ऐनिलीन की ब्रोमीन के साथ अभिक्रिया से 2, 4, 6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन प्राप्त होता है। क्योंकि उत्पाद मात्रात्मक होता है अत: उसका उपयोग ऐनिलीन के आकलन के लिए किया जाता है। आवश्यक ब्रोमीन प्राप्त करने के लिए पोटैशियम ब्रोमाइड और पोटैशियम ब्रोमेट की तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया की जाती है। इस प्रकार प्राप्त ब्रोमीन ऐनिलीन के साथ अभिक्रिया कर ट्राइब्रोमोऐनिलीन उत्पन्न करता है और अतिरिक्त ब्रोमीन मुक्त रूप में रहता है।

विभिन्न फीनॉलों द्वारा उपयुक्त ब्रोमीन अणुओं की संख्या नीचे दी गई है :
फीनॉल - तीन
क्रीसाल - तीन
o- और *p*- नाइट्रोफीनॉल - दो
m-नाइट्रोफीनॉल - तीन
रिसॉर्सिनॉल - तीन
सैलिसिलिक अम्ल - तीन
नैफ्थॉल - एक

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \rightarrow 6KCl + 3Br_2 + 3H_2O$$



2, 4, 6-ट्राइब्रोमोऐनिलीन

ख) अनभिक्रियित ब्रोमीन की पोटैशियम आयोडाइड के साथ क्रिया की जाती है और इस प्रकार मुक्त तुल्य आयोडीन को सोडियम थायोसल्फेट विलयन (हाइपो) के साथ आयडोमितीयत: निर्धारित कर लिया जाता है।

$$3KI + Br_2 \longrightarrow 2KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

सोडियम टेट्राथायोनेट

आवश्यकताएँ

उपकरण		रासायनिक द्रव्य
ब्यूरेट (50 cm^3)	1	ऐनिलीन (ए. आर.)
पिपेट (25 cm^3)	1	पोटैशियम ब्रोमाइड (ए. आर.)
शंक्वाकार फ्लास्क (250 cm^3)	1	निर्जल पोटैशियम ब्रोमेट (ए. आर.)
आयतनमापी फ्लास्क (250 cm^3)	2	पोटेशियम आयोडाइड (ए. आर.)
तोल बोतल	1	सोडियम थायो सल्फेट
फनेल (छोटा)	1	सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल
परखनली	1	
आसुत जल के लिए धावन बोतल	1	
ब्यूरेट स्टैंड	1	

उपलब्ध विलयन

i) **सोडियम थायोसल्फेट विलयन 0.1 *M*** : इसे बनाने के लिए एक आयतनमापी फ्लास्क में 6.25 g सोडियम थायोसल्फेट पेन्टाहाइड्रेट को 250 cm^3 आसुत जल में घोला जाता है।

ii) **20% पोटैशियम आयोडाइड विलयन** : 20 g पोटैशियम आयोडाइड (ए. आर.) को 100 cm^3 आसुत जल में घोलें।

iii) **स्टार्च सूचक विलयन** : 1.0 g स्टार्च का थोड़े पानी में पेस्ट बनाएँ और उसे लगातार विलोडित करते हुए 100 cm^3 उबलते जल में डालें।

प्रक्रिया

1. **ब्रोमीनकारी विलयन (0.2 *M*) तैयार करना** : 1.4 g पोटैशियम ब्रोमेट (ए. आर.) और 9 g पोटैशियम ब्रोमाइड (ए. आर.) तोलकर एक 250 cm^3 आयतनमापी फ्लास्क में डालें और निशान तक जल भर लें। इस विलयन को ब्यूरेट में भर लें।

2. **मानक ऐनिलीन विलयन तैयार करना** : एक तोल बोतल में लगभग 0.5 g ऐनिलीन ठीक-ठीक तोलकर 250 cm^3 आयतन मापी फ्लास्क में डालें। तोल बोतल को फिर से तोलें। दोनों तोलों के अन्तर से फ्लास्क में डाले गए ऐनिलीन का ठीक-ठीक द्रव्यमान ज्ञात कर लें। इसे जल में घोलकर 250 cm^3 बना लें।

3. **ब्रोमीनकारी विलयन के साथ अनुमापन (रिक्त अनुमापन)**: एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट द्वारा 25 cm^3 ब्रोमीन विलयन डालें और उसमें 25 cm^3 आसुत जल, 5 cm^3 सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल और 5 cm^3 KI विलयन मिलाएं। शंक्वाकार फ्लास्क की अंतर्वस्तुओं को हिलाएं। आयोडीन के मुक्त होने से विलयन का रंग गहरा भूरा हो जाएगा। इसका सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन करें ताकि विलयन का रंग हल्का पीला हो जाए। उसके बाद स्टार्च विलयन की 5-6 बूँदें मिलाकर सावधानीपूर्वक सोडियम थायोसल्फेट के साथ अनुमापन जारी रखें। अंत्य बिन्दु पर नीला रंग लुप्त हो जाएगा। ठीक-ठीक और यथार्थ माप सुनिश्चित करने के लिए अनुमापन को दोहराएं ताकि कम से कम दो समान रीडिंग प्राप्त हो जाएं। प्रेक्षणों को प्रेक्षण-सारणी I में रिकार्ड करें। इस अनुमापन का उपयोग ब्रोमीनकारी विलयन के आयतन को निर्धारित करने के लिए किया जाता है जो सोडियम थायोसल्फेट विलयन के 1 cm^3 के तुल्य होता है।

4. **मानक ऐनिलीन विलयन के साथ अनुमापन** : एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट द्वारा 25 cm^3 मानक ऐनिलीन विलयन डालें। उसमें 25 cm^3 आसुत जल और 5 cm^3 सांद्र HCl मिलाएं। इस विलयन में ब्यूरेट से ब्रोमीनकारी मिश्रण मिलाया जाता है ताकि हल्का पीला रंग प्राप्त हो जाए। उसके बाद 5 cm^3 KI विलयन मिलाएं। अनुमापन को दोहराएं ताकि दो सुसंगत रीडिंग प्राप्त हो जाएं। प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी II में रिकार्ड करें।

5. **अज्ञात ऐनिलीन विलयन के साथ अनुमापन (वास्तविक अनुमापन)**: एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में अज्ञात ऐनिलीन विलयन के 25 cm^3 लें और उसी प्रकार अनुमापन करें जैसे मानक ऐनिलीन विलयन के लिए किया था। कम से कम दो सुसंगत रीडिंग प्राप्त करने के लिए अनुमापन को दोहराएं। प्रेक्षणों को प्रेक्षण सारणी III में रिकार्ड करें।

प्रत्येक अनुमापन सेट में प्रयुक्त ब्रोमीनकारी मिश्रण का आयतन समान होना चाहिए।

सोडियम थायोसल्फेट विलयन का मानकीकरण : सोडियम थायोसल्फेट ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) प्राथमिक मानक नहीं है। उसे मानकीकृत करना होता है। स्टार्च विलयन का सूचक की भांति प्रयोग करते हुए मानक पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन के साथ आयोडोमितीयत: अनुमापन कर इसे मानकीकृत किया जाता है। प्रक्रिया नीचे दी गई है :

1) **मानक पोटैशियम विलयन तैयार करना** : मानक पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन बनाने के लिए लगभग 1.226 g $K_2Cr_2O_7$ को ठीक-ठीक तोलकर जल में घोला जाता है और मानक फ्लास्क में आयतन 250 cm^3 बना लिया जाता है।

2) **सोडियम थायोसल्फेट विलयन का मानकीकरण** : एक 250 cm^3 शंक्वाकार फ्लास्क में पिपेट द्वारा मानक पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन (0.016 *M*) के 20 cm^3 डालें।, एक अन्य शंक्वाकार फ्लास्क में 1*M* सल्फ्यूरिक अम्ल के 10 cm^3 और 1g सोडियम हाइड्रोजन कार्बोनेट मिलाकर फ्लास्क को धीरे से घुमाएं। उसके बाद 0.5 g पोटैशियम आयोडाइड अथवा 5% KI विलयन के 10 cm^3 मिलाएं। फ्लास्क को घुमाकर वाच ग्लास से ढक दें और किसी अंधेरे स्थान में विलयन को 5 मिनट तक स्थिर रहने दें। इसका एक ब्यूरेट में रखे सोडियम थायोसल्फेट विलयन के साथ अनुमापन करें ताकि हल्का पीला रंग प्राप्त हो जाए। 2 cm^3 स्टार्च विलयन मिलाकर अनुमापन जारी रखें ताकि स्टार्च आयोडीन संकुल का नीला रंग लुप्त हो जाए। यदि M_1 और V_1 प्रयुक्त $K_2Cr_2O_7$ की मोलरता और आयतन हों तथा M_2 और V_2 अनुमापन के लिए आवश्यक थायोसल्फेट के मोलरता और आयतन हों तो $Na_2S_2O_3$ विलयन की मोलरता इस प्रकार प्राप्त हो सकती है :

रससमीकरणमितीय समीकरण के अनुसार,

$$\frac{M_1V_1}{M_2V_2} = \frac{1}{6}$$

अथवा $M_2 = \frac{6\,M_1V_1}{V_2}$

अथवा थायोसल्फेट विलयन की मोलरता, $M_2 = 120\,M_1/V_2$ (क्योंकि $V_1 = 20\ cm^3$)

तोल बोतल का द्रव्यमान = m_1 = ... g

बोतल + ऐनिलीन का द्रव्यमान = m_2 = ... g

बोतल का द्रव्यमान (ऐनिलीन के स्थानांतरण के बाद) = m_3 = ... g

स्थानांतरित ऐनिलीन का द्रव्यमान = $m_2 - m_3$ = ... g

ऐनिलीन का मोलर द्रव्यमान (M_m) = 93 g mol^{-1}

प्रेक्षण सारणी I

ब्रोमीनीकरण विलयन प्रति सोडियम थायोसल्फेट विलयन (रिक्त अनुमापन)

क्रमांक	ब्रोमीनीकरण विलयन का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट का पठनांक आरंभिक	अंतिम	$Na_2S_2O_3$ विलयन का आयतन, cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
1.	25			
2.	25			
3.	25			

प्रेक्षण सारणी II

मानक ऐनिलीन विलयन प्रति सोडियम थायोसल्फेट विलयन

क्रमांक	ऐनिलीन विलयन का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट का पठनांक आरंभिक	अंतिम	$Na_2S_2O_3$ विलयन का आयतन, cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
1.	25			
2.	25			
3.	25			

प्रेक्षण सारणी III

अज्ञात ऐनिलीन विलयन प्रति सोडियम थायोसल्फेट विलयन (वास्तविक अनुमापन)

क्रमांक	अज्ञात ऐनिलीन विलयन का आयतन	ब्रोमीनीकारण विलयन का आयतन, cm^3 में	ब्यूरेट का पठनांक आरंभिक	अंतिम	$Na_2S_2O_3$ विलयन का आयतन, cm^3 में (अंतिम – आरंभिक)
1.	25				
2.	25				
3.	25				

परिकलन

i) मानक विलयन में ऐनिलीन का द्रव्यमान = m g

ii) 25 cm^3 ब्रोमीनकारी विलयन के प्रति रिक्त प्रयोग में प्रयुक्त सोडियम थायोसल्फेट का आयतन = V cm^3 = ... cm^3

iii) मानक ऐनिलीन विलयन के लिए प्रयुक्त सोडियम थायोसल्फेट का आयतन = V cm^3 = ... cm^3

iv) अज्ञात ऐनिलीन विलयन के लिए प्रयुक्त सोडियम थायोसल्फेट का आयतन $= V_2\ cm^3 = ...\ cm^3$

$V\ cm^3$ सोडियम थायोसल्फेट विलयन $= 25\ cm^3$ ब्रोमीनकारी विलयन

- इसलिए $1\ cm^3$ सोडियम थायोसल्फेट विलयन $= \frac{25}{V}\ cm^3$ ब्रोमीनकारी विलयन
- इसलिए $V\ cm^3$ सोडियम थायोसल्फेट विलयन $= \frac{25}{V}\ V_1\ cm^3$ ब्रोमीनकारी विलयन
- इसलिए $25\ cm^3$ मानक ऐनिलीन विलयन के लिए प्रयुक्त
- ब्रोमीन कारी विलयन का आयतन $= V - \frac{25}{V} \times V_1\ cm^3 = V_3\ cm^3$
- उसी प्रकार $25\ cm^3$ अज्ञात ऐनिलीन विलयन के लिए प्रयुक्त
- ब्रोमीनकारी विलयन का आयतन $= V - \frac{25}{V} \times V_2\ cm^3 = V_4\ cm^3$

निम्नलिखित संबंध का उपयोग करने पर,

$$\frac{\text{अज्ञात विलयन में ऐनिलीन का द्रव्यमान}}{\text{मानक विलयन में ऐनिलीन का द्रव्यमान}} = \frac{\text{अज्ञात ऐनिलीन विलयन में प्रयुक्त ब्रोमीनकारी विलयन का आयतन}}{\text{मानक ऐनिलीन विलयन में प्रयुक्त ब्रोमीनकारी विलयन का आयतन}}$$

$$\text{अज्ञात विलयन में ऐनिलीन का द्रव्यमान} = \frac{\text{मानक ऐनिलीन विलयन की सांद्रता} \times V_4}{V_3} \ldots\ldots \text{g per } 250\ cm^3$$

$$= \frac{4 \times m \times V_4}{V_3} = ...\ g\ dm^{-3}$$

परिणाम

दिए गए अज्ञात विलयन में ऐनिलीन की मात्रा ..... g है

दिए गए अज्ञात विलयन में ऐनिलीन की सान्द्रता ..... $g\ dm^{-3}$

निम्नलिखित सूत्र द्वारा भी ऐनिलीन की प्रतिशत शुद्धता परिकलित की जा सकती है :

$$\text{ऐनिलीन की \% शुद्धता} = \frac{(V - V_2) \times M \times M_m \times 100}{m \times z \times 2000}$$

जिसमें,

V = रिक्त प्रयोग में प्रयुक्त सोडियम थायोसल्फेट का आयतन

V_2 = ऐनिलीन के नमूने में प्रयुक्त सोडियम थायोसल्फेट का आयतन

M = सोडियम थायोसल्फेट विलयन की मोलरता

M_m = ऐनिलीन का मोलर द्रव्यमान

m = लिए गए ऐनिलीन का द्रव्यमान, g में

z = ऐनिलीन में प्रतिस्थापित ब्रोमीन परमाणुओं की संख्या