Chapter-12

कार्बनिक रसायन – कुछ आधारभूत सिद्धान्त तथा तकनीकें

(Organic Chemistry Some Basic Principles and Techniques)

पाठ्य-पुस्तक के प्रश्नोत्तर

प्रश्न 12.1. निम्नलिखित यौगिकों में प्रत्येक कार्बन की संकरण अवस्था बताइए—

$CH_2=C=O$, $CH_3CH=CH_2$, $(CH_3)_2CO$, $CH_2=CHCN$, C_6H_6

उत्तर—(i) $CH_2=C=O : sp^2, sp^2$ (ii) $CH_3CH=CH_2 : sp^3, sp^2, sp^2$

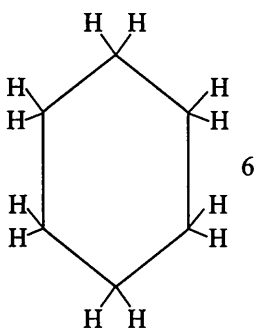
(iii) $(CH_3)_2CO : sp^3, sp^3, sp^2$

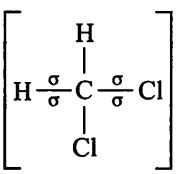
(iv) $CH_2=CHCN : sp^2, sp^2, sp$ (v) $C_6H_6 : sp^2$

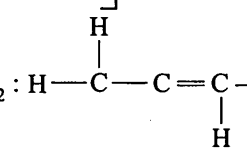
प्रश्न 12.2. निम्नलिखित अणुओं में σ तथा π आबंध दर्शाइए—

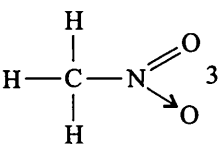
C_6H_6, C_6H_{12}, CH_2Cl_2, $CH_2=C=CH_2$, CH_3NO_2, $HCONHCH_3$

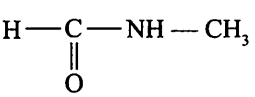
उत्तर—C_6H_6 : : 6, C—C σ आबंध, 6, C—H σ आबंध, 3, C—C π आबंध।

C_6H_{12} :  6 C—C σ आबंध; 12 C—H σ आबंध

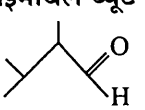
CH_2Cl_2 :  2 C—H σ आबंध; 2 C—Cl σ आबंध

$CH_2=C=CH_2$:  $2\sigma C-C$; $4\sigma C-H$, $2\pi C=C$

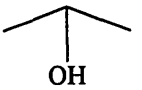
CH_3NO_2 :  3 σC—H; 1 σC—N; 2 σN—O 1 πN—O

$HCONHCH_3$:  4 σC—H4; 1 σC—N; 1 σN—C; 1 σC—O, 1 πC—O

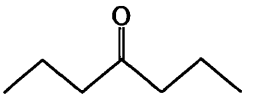
प्रश्न 12.3. निम्न यौगिकों के आबंध रेखा सूत्र लिखिए–
आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल, 2, 3-डाइमेथिल ब्यूटेनैल, हेप्टेन-4-ओन

उत्तर—2, 3 डाइमेथिल ब्यूटेनैल : 

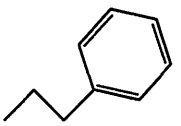
आइसोप्रोपिल एल्कोहॉल :

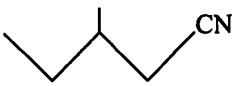


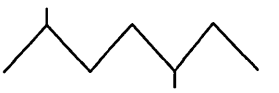
हेप्टेन-4-ऑन :

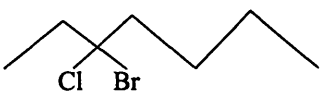


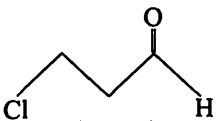
प्रश्न 12.4. निम्नलिखित यौगिकों के IUPAC नाम लिखिए :

(क) 

(ख) 

(ग) 

(घ) 

(ङ) 

(च) Cl_2CHCH_2OH

उत्तर—(क) प्रोपाइलबेंजीन (ख) 3-मेथिलपेंटेन नाइट्राइट

(ग) 2, 5-डाइमेथिलहेप्टेन (घ) 3-ब्रोमो-3-क्लोरोहेप्टेन

(ङ) 3-क्लोरोप्रोपेन-1-ऑल (च) 2, 2-डाइक्लोरोऐथेनॉल

प्रश्न 12.5. निम्नलिखित यौगिकों में से कौन-सा नाम IUPAC पद्धति के अनुसार सही है?

(क) 2, 2-डाइएथिलपेंटेन अथवा 2-डाइमेथिलपेंटेन

(ख) 2, 4, 7 ट्राइमेथिलऑक्टेन अथवा 2, 5, 7-ट्राइमेथिलऑक्टेन

(ग) 2-क्लोरो-4-मेथिलपेंटेन अथवा 4-क्लोरो-2-मेथिलपेंटेन

(घ) ब्यूट-3-आइन-1-ऑल अथवा ब्यूट-4-ऑल-1-आइन

उत्तर—(क) 2, 2-डाइमेथिलपेंटेन (ख) 2, 4, 7-ट्राइमेथिल ऑक्टेन

(ग) 2-क्लोरो-4-मेथिलपेंटेन (घ) ब्यूट-3-आइन-1-ऑल

प्रश्न 12.6. निम्नलिखित दो सजातीय श्रेणियों में से प्रत्येक के प्रथम पाँच सजातों के संरचना-सूत्र लिखिए–

(क) H—COOH (ख) CH_3COCH_3 (ग) $H—CH=CH_2$

उत्तर—(क) प्रथम पाँच सजातों के संरचना सूत्र निम्नलिखित हैं–

H—COOH; CH_3COOH; CH_3CH_2COOH; $CH_3CH_2CH_2COOH$; $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$ तथा $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$

(ख) प्रथम पाँच सजातों के संरचना सूत्र निम्नलिखित हैं–

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$ तथा $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

(ग) प्रथम पाँच सजातों के संरचना सूत्र निम्नलिखित हैं–

$H_2C=CH_2$; $CH_3—CH=CH_2$; $CH_3—CH_2—CH=CH_2$; $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2$ और $CH_3—CH_2CH_2—CH_2—CH=CH_2$

प्रश्न 12.7. निम्नलिखित के संघनित और आबंध रेखा-सूत्र लिखिए तथा उनमें यदि कोई क्रियात्मक समूह हो, तो उसे पहचानिए :

(क) 2, 2, 4-ट्राइमेथिलपेंटेन (ख) 2-हाइड्रॉक्सी-1, 2, 3-प्रोपेनट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल

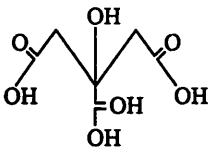
(ग) हेक्सेनडाइऐल

उत्तर—(क) संघनित और आबंध रेखा सूत्र निम्नलिखित हैं–

$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$

(ख) संघनित और आबंध रेखा सूत्र निम्नलिखित हैं–

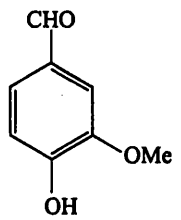
HOOC—$CH_2C(OH)COOHCH_2COOH$

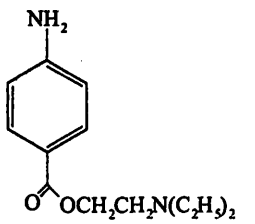


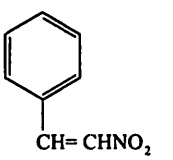
(ग) संघनित और आबंध रेखा सूत्र निम्नलिखित हैं–

$OHC(CH_2)_4CHO$

प्रश्न 12.8. निम्नलिखित यौगिकों में क्रियात्मक समूह पहचानिए :







(क)

(ख)

(ग)

उत्तर—(क) σ CHO ऐल्डिहाइड, —OH हाइड्रोक्सिल, —O Me मिथोक्सि

(ख) —NH_2 ऐमीनो, —$COOCH_3$ ऐल्टर (ग) नाइट्रो, ऐल्किन।

प्रश्न 12.9. निम्नलिखित में कौन अधिक स्थायी है तथा क्यों?

$O_2NCH_2CH_2O^-$ और $CH_3CH_2O^-$

उत्तर—$CH_3CH_2O^-$ की तुलना में $O_2N—CH_2—CHO^-$ अधिक स्थाई है।

$O_2N \rightarrow CH_2CHO$ में—I प्रभाव के कारण ऋणात्मक आवेश विपरीत हो जाता है, जबकि $CH_3 \rightarrow CHO$ में +I प्रभाव के कारण आयन अधिक स्थाई है।

प्रश्न 12.10. π-निकाय से आबंधित होने पर ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनदाता की तरह व्यवहार प्रदर्शित क्यों करते हैं? समझाइए।

उत्तर—+ I प्रभाव के कारण मुक्त इलेक्ट्रॉन कार्बन परमाणु की ओर जाकर π आबंध पर सकते हैं।

$$R \rightarrow CH = CH_2 \longrightarrow R-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H_2$$

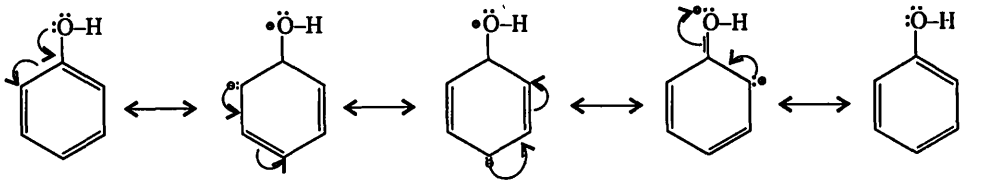
बहुआबंध से π इलेक्ट्रान का स्थानान्तरण इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव कहलाता है।

प्रश्न 12.11. निम्नलिखित यौगिकों की अनुवाद-संरचना लिखिए तथा इलेक्ट्रॉनों का विस्थापन जुड़े तीरों की सहायता से दर्शाइए–

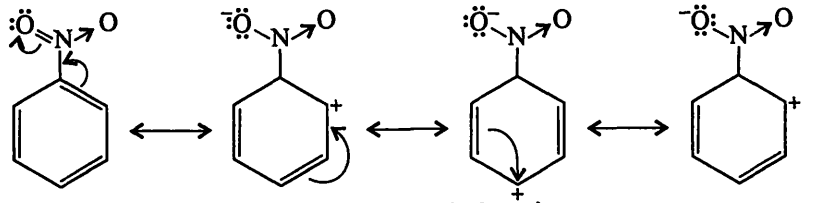
(क) C_6H_5OH **(ख) $C_6H_5NO_2$** **(ग) $CH_3CH=CHCHO$**

(घ) $C_6H_5—CHO$ **(ङ) $C_6H_5—CH_2^+$** **(च) $CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2$**

उत्तर—(क) C_6H_5OH की अनुनाद संरचना अग्रलिखित है–



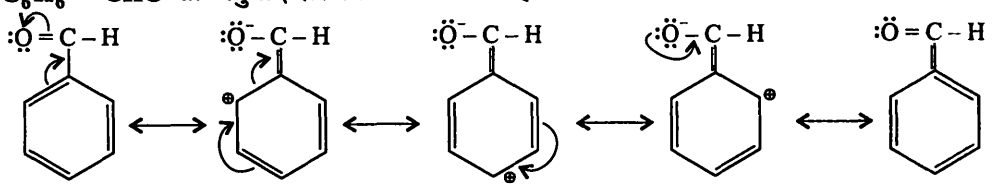
(ख) $C_6H_5NO_2$ की अनुनाद संरचना निम्नलिखित है–



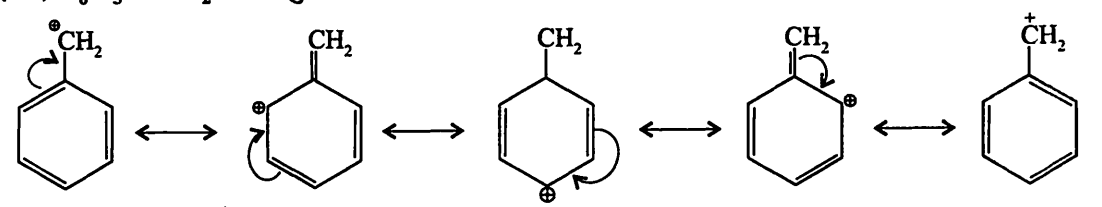
(ग) $CH_3CH=CHCHO$ की अनुनाद संरचना निम्नलिखित है–

$$CH_3 \rightarrow CH = CH - CH = \overset{\oplus}{} \longleftrightarrow CH_3 - \overset{\oplus}{C}H - CH = CH - C - \overset{\ominus}{O}$$

(घ) C_6H_6 —CHO की अनुनाद संरचना निम्नलिखित है–



(ङ) C_6H_5 —CH_2^+ की अनुनाद संरचना निम्नलिखित है–



(च) $CH_3CH=CH\overset{+}{C}H_2$ की अनुनाद संरचना निम्नलिखित है–

$$CH_3 - CH = CH - \overset{\oplus}{C}H_2 \longleftrightarrow CH_3 - \overset{\oplus}{C}H - CH = CH_2$$

प्रश्न 12.12. इलेक्ट्रॉनस्नेही तथा नाभिकस्नेही क्या हैं? उदाहरण सहित समझाइए।

उत्तर—इलेक्ट्रॉनस्नेही : इलेक्ट्रॉन युग्म ले जाने वाले अभिकर्मक को **इलेक्ट्रॉनस्नेही** अर्थात् इलेक्ट्रॉन चाहने वाला कहते हैं।

उदासीन इलेक्ट्रॉनस्नेही : $BF_3, R^\bullet, :CR_2, AlCl_3, FeCl_3$

धनात्मक इलेक्ट्रॉनस्नेही : $H^+, H_3O^+, Cl^+, Br^+, I^+, N^+O_2, N^+O, R^+$ ये लुइस अम्ल कहलाते हैं।

नाभिकस्नेही : इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करने वाला अभिकर्मक **नाभिकस्नेही** कहलाता है।

उदासीन नाभिकस्नेही : $H_2\ddot{O}:, :NH_3, R\ddot{N}H_2, R\ddot{O}H, R\ddot{S}H$

ऋणात्मक नाभिकस्नेही : $H^-, Cl^-, Br^-, I^-, R^-, HO^-, OR^-, SR^-, NH_2^-, CN^-, RCOO^-$ आदि।

प्रश्न 12.13. निम्नलिखित समीकरणों में मोटे अक्षरों में लिखे अभिकर्मकों को नाभिकस्नेही तथा इलेक्ट्रॉनस्नेही में वर्गीकृत कीजिए :

(क) $CH_3COOH + H\overline{O} \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$

(ख) $CH_3COCH_3 + {}^-CN \longrightarrow (CH_3)_2C(CN)(OH)$

(ग) $C_6H_5 + CH_3\overset{+}{C}O \longrightarrow C_6H_5COCH_3$

उत्तर—(क) $H\bar{O}$ नाभिकस्नेही (ख) CN^- नाभिकस्नेही (ग) $CH_3\overset{+}{C}O$ इलेक्ट्रॉनस्नेही।

प्रश्न 12.14. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को वर्गीकृत कीजिए :

(क) $CH_3CH_2Br + HS^- \longrightarrow CH_3CH_2SH + Br^-$

(ख) $(CH_3)_2C=CH_2 + HCl \longrightarrow (CH_3)_2ClC—CH_3$

(ग) $CH_3CH_2Br + HO^- \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2O + Br^-$

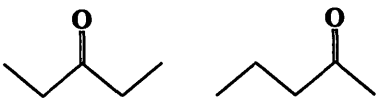
(घ) $(CH_3)_3C—CH_2OH + HBr \longrightarrow (CH_3)_2CBrCH_2CH_3 + H_2O$

उत्तर—(क) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रिया (ख) इलेक्ट्रॉनस्नेही संकलन अभिक्रिया

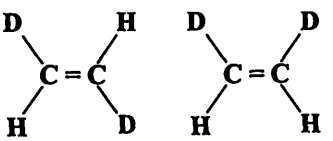
(ग) β-मुक्त अभिक्रिया (घ) प्रतिस्थापन एवं पुनर्विन्यास अभिक्रिया।

प्रश्न 12.15. निम्नलिखित युग्मों में सदस्य-संरचनाओं के मध्य कैसा संबंध है? क्या ये संरचनाएँ संरचनात्मक या ज्यामितीय समावयव अथवा अनुवाद संरचनाएँ हैं?

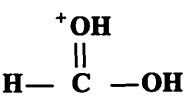
(क)



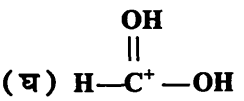
(ख)



(ग)



(घ)

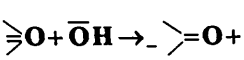


उत्तर—(क) **संरचनात्मक समावयव :** क्योंकि दोनों की संरचनाओं में अन्तर है।

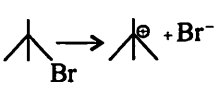
(ख) ज्यामितीय समावयव। (ग) अनुनाद समावयव।

प्रश्न 12.16. निम्नलिखित आबंध विदलनों के लिए इलेक्ट्रॉन विस्थापन को मुड़े तीरों द्वारा दर्शाइए तथा प्रत्येक विदलन को समांश अथवा विषमांश में वर्गीकृत कीजिए। साथ ही निर्मित सक्रिय मध्यवर्ती उत्पादों में मुक्त-मूलक, कार्बधनायन तथा कार्बऋणायन पहचानिए :

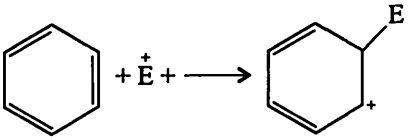
(क) $CH_3O—OCH_3 \rightarrow CH_3\dot{O} + \dot{O}CH_3$ (ख)



(ग)



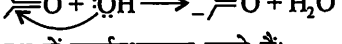
(घ)



उत्तर—(क) $CH_3-\dot{O}-\dot{O}CH_3 \longrightarrow CH_3\dot{O} - \dot{O}CH_3$

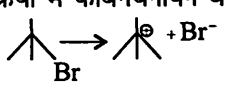
यह समांश विदलन का उदाहरण है और मुक्त-मूलक बनाता है।

(ख)



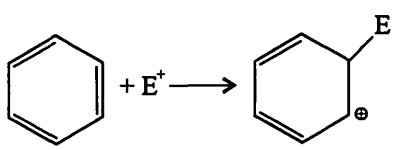
अभिक्रिया में कार्बनधनायन बनते हैं।

(ग)



अभिक्रिया में कार्बनधनायन बनते हैं।

(घ)



कार्बधनायन

प्रश्न 12.17. निम्नलिखित कार्बोक्सिलिक अम्लों की अम्लता का सही क्रम कौन-सा इलेक्ट्रॉन-विस्थापन वर्णित करता है? प्रेरणिक तथा इलेक्ट्रोमेरी प्रभावों की व्याख्या कीजिए :

(क) $Cl_3CCOOH > Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH$

(ख) $CH_3CH_2COOH > (CH_3)_2CHCOOH > (CH_3)_3C{\cdot}COOH$

उत्तर—(क) प्रेरणिक प्रभाव : संतृप्त कार्बन शृंखला के छोर पर इलेक्ट्रॉनग्राही या दाता परमाणु उपस्थित हो, तब σ इलेक्ट्रॉन का बहाव होता है। संतृप्त कार्बन शृंखला में यह σ इलेक्ट्रॉन गति **प्रेरणिक प्रभाव** कहलाता है।

प्रेरणिक प्रभाव शृंखला बढ़ने से घटता है। तीन चार कार्बन परमाणु के बाद प्रेरणिक प्रभाव समाप्त हो जाता है। प्रेरणिक प्रभाव निम्न दो प्रकार का होता है—

(i) यदि शृंखला के अन्त में इलेक्ट्रॉनग्राही परमाणु जुड़ा होता है, तब ऋणात्मक –I प्रेरणिक प्रभाव उत्पन्न होता है।

$$\overset{\delta\delta\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{-\delta}{X}$$

ऋणात्मक I प्रेरणिक प्रभाव निम्न क्रम में घटता है—

$—NO_2 > —CN > —COOH > —F > —Cl > —Br > —I$

(ii) यदि शृंखला के अन्त में इलेक्ट्रॉनदाता परमाणु जुड़ा होता है तथा धनात्मक I प्रेरणिक प्रभाव उत्पन्न होता है।

$$\overset{\delta\delta\delta-}{C} \leftarrow \overset{\delta\delta-}{C} \leftarrow \overset{-\delta}{C} \leftarrow \overset{+\delta}{CH_3}$$

यह प्रभाव निम्न क्रम में घटता है–

$$(CH_3)_3C— > (CH_3)_2CH— > CH_3—CH_2— > CH_3— > D > H$$

यह प्रभाव स्थाई है। इस प्रभाव के कारण अणुओं के उच्च क्वथनांक, गलनांक और द्विअघुर्ण ध्रुवण होता है।

(ख) इलेक्ट्रोमेरीक प्रभाव : यह एक अस्थायी प्रभाव है। केवल आक्रमणकारी अभिकारकों की उपस्थिति में यह प्रभाव बहुआबंध वाले कार्बनिक यौगिकों में प्रदर्शित होता है। इसमें आक्रमण करने वाले अभिकारक की माँग के कारण बहु-आबंध से बंधित परमाणुओं में एक सहभाजित π इलेक्ट्रॉन युग्म का पूर्ण विस्थापन होता है। यह प्रभाव भी भिन्न दो प्रकार का होता है—

धनात्मक E और ऋणात्मक E प्रभाव : यदि बहुआबंध के π-इलेक्ट्रानों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित होता है **धनात्मक E प्रभाव** कहलाता है। **उदाहरण—**

यदि बहुआबंध के π-इलेक्ट्रानों का स्थानांतरण उस परमाणु पर होता है, जिससे आक्रमणकारी अभिकर्मक बंधित नहीं होता है। **ऋणात्मक E प्रभाव** कहलाता है।

प्रश्न 12.18. प्रत्येक का एक उदाहरण देते हुए निम्नलिखित प्रक्रमों के सिद्धांतों का संक्षिप्त विवरण दीजिए :

(क) क्रिस्टलन **(ख) आसवन** **(ग) क्रोमेटोग्रैफी**

उत्तर—(क) क्रिस्टलन : यह ठोस कार्बनिक पदार्थों के शोधन की प्राय: प्रयुक्त विधि है। यह विधि कार्बनिक यौगिक तथा अशुद्धि की किसी उपयुक्त विलायक में इनकी विलेयताओं में निहित अंतर पर आधारित होती है। अशुद्ध यौगिक को किसी ऐसे विलायक में घोलते हैं, जिसमें यौगिक सामान्य ताप पर अल्प विलेय होता है, परंतु उच्चतर ताप पर यथेष्ट मात्रा में वह घुल जाता है। विलयन को सांद्रित कर संतृप्त किया जाता है। विलयन को ठंडा कर शुद्ध पदार्थ के रूप में क्रिस्टलित करते हैं। अशुद्ध चीनी का शुद्धीकरण इस विधि द्वारा होता है।

(ख) आसवन : इस विधि की सहायता से वाष्पशील द्रवों को अवाष्पशील अशुद्धियों एवं ऐसे द्रवों, जिनके क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर हो, को पृथक् कर सकते हैं। भिन्न क्वथनांकों वाले द्रव भिन्न ताप पर वाष्पित होते हैं। वाष्पों को ठंडा करने से प्राप्त द्रवों को अलग-अलग एकत्र कर लेते हैं।

(ग) क्रोमेटोग्रैफी या वर्णलेखन : वर्णलेखन शोधन की एक अत्यंत महत्त्वपूर्ण तकनीक है, जिनका उपयोग यौगिकों का शोधन करने में, किसी मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने तथा यौगिकों की शुद्धता की जाँच करने के लिए विस्तृत रूप से किया जाता है। वर्णलेखक दो प्रकार का है—(i) अधिशोषण वर्णलेखन, (ii) वितरण-वर्णलेखन।

प्रश्न 12.19. ऐसे दो यौगिकों, जिनकी विलेयताएँ विलायक S, में भिन्न है, को पृथक् करने की विधि की व्याख्या कीजिए।

उत्तर—दो यौगिक जिनकी घुलनशीलता अलग होती है, को प्रभाजी आसवन विधि द्वारा पृथक किया जाता है। ऐसे द्रवों के वाष्प इसी तप्त परास में बन जाते हैं तथा साथ-साथ संघनित हो जाते हैं। ऐसी अवस्था में प्रभाजी आसवन का उपयोग किया जाता है। जब गरम विलयन को ठंडा किया जाता है, तब कम घुलनशील पदार्थ क्रिस्टल के रूप में बाहर आ जाता है तथा अधिक घुलनशील द्रव में (विलयन) रह जाता है। पुन: गर्म करके दूसरे का क्रिस्टलन किया जाता है।

प्रश्न 12.20. आसवन, निम्न दाब पर आसवन तथा भाप आसवन में क्या अंतर है? विवेचना कीजिए।

उत्तर—आसवन विधि से वाष्पशील द्रवों की अवाष्पशील अशुद्धियाँ एवं ऐसे द्रवों, जिनके क्वथनांकों में पर्याप्त अंतर हो पृथक् कर सकते हैं। भिन्न क्वथनांकों वाले द्रव भिन्न ताप पर वाष्पित होते हैं। वाष्पों को ठंडा करने से प्राप्त द्रवों को अलग-अलग एकत्र कर लेते हैं।

निम्न दाब पर आसवन को उन द्रवों के शोधन के फिर प्रयुक्त करते हैं, जिनके क्वथनांक अति उच्च होते हैं या जो अपने क्वथनांक या उससे भी कम ताप पर अपघटित हो जाते हैं।

भाप आसवन विधि उन पदार्थों के शोधन के लिए प्रयुक्त की जाती है, जो भाप वाष्पशील हो; परंतु जल में अमिश्रणीय हो। भाप आसवन में अशुद्ध द्रव को फ्लास्क में गर्म करके भाप तथा वाष्पशील द्रव का मिश्रण संघनित कर एकत्र कर लिया जाता है, फिर द्रव तथा जल को पृथक्कारी कीप द्वारा अलग कर लेते हैं।

प्रश्न 12.21. लैंसे-परीक्षण का रसायन-सिद्धांत समझाइए।

उत्तर—लैंसे छानक बनाना : सोडियम धातु के छोटे से टुकड़े को गलित ट्यूब में गर्म करके पिघाला जाता है। थोड़ा-सा कार्बनिक यौगिक गलित ट्यूब में लेकर पुन: गर्म करते हैं। इसे सोडियम संगलन निष्कर्ष के रूप में तैयार करते हैं।

सोडियम संगलन निष्कर्ष का उपयोग N, S तथा हैलोजन के परीक्षण के लिए करते हैं।

नाइट्रोजन परीक्षण : $Na + C + N \xrightarrow{\text{गर्म}} NaCN$

अब सोडियम संगलन निष्कर्ष में ताजा तैयार $FeSO_4$ विलयन डालते हैं तथा साथ में सांद्र H_2SO_4 अम्ल की कुछ बूँद भी डालते हैं।

$$2NaCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

कुछ Fe^{2+} आयन ऑक्सीकृत होकर Fe^{3+} आयन में बदल जाते हैं।

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4Fe^{3+} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12Na^+$$

Fe^{3+} आयन के कारण प्रशियन ब्लू रंग उत्पन्न होता है, जो नाइट्रोजन की उपस्थिति दर्शाता है।

यदि N और S दोनों उपस्थित हों, तब

$$Na + C + N + S \xrightarrow{\text{गर्म}} NaSCN$$

$$Fe^{3+} + 3NaSCN \longrightarrow Fe(SCN)_3 + 3Na^+$$

$FeSO_4$ के साथ गर्म कर रक्त की भाँति लाल रंग उत्पन्न होने से N तथा S दोनों की उपस्थिति दर्शाता है।

सल्फर का परीक्षण : $2Na + S \xrightarrow{\text{गर्म}} Na_2S$

जब लैड ऐसिटेट $Pb(CH_3COO)_2$ को थोड़ी-सी मात्रा में सोडियम संगलन निष्कर्ष के साथ मिलाया जाता है और उसे अम्लीकृत करते हैं, तब काले रंग के अवक्षेप (PbS) उत्पन्न होते हैं, जो सल्फर की उपस्थिति दर्शाते हैं।

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

हैलोजन का परीक्षण : $Na + X \longrightarrow NaX$

सोडियम संगलन निष्कर्ष को HNO_3 के साथ गर्म करके $AgNO_3$ डालने पर निम्न तथ्य सामने आते हैं—

(i) $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3$

यदि सफेद अवक्षेप बनते हैं, तब Cl उपस्थित है।

(ii) $NaBr + AgNO_3 \longrightarrow AgBr + NaNO_3$

पीला रंग उत्पन्न होने से Br की उपस्थिति होती है।

(iii) $NaI + AgNO_3 \longrightarrow AgI + NaNO_3$

पीले रंग के अवक्षेप आयोडीन की उपस्थिति दर्शाते हैं।

प्रश्न 10.22. किसी कार्बनिक यौगिक में नाइट्रोजन के आकलन की (i) ड्यूमा विधि तथा (ii) कैल्डॉल विधि के सिद्धांत की रूप-रेखा प्रस्तुत कीजिए।

उत्तर—ड्यूमा विधि से नाइट्रोजन का आकलन : इस विधि का उपयोग उन सभी कार्बनिक यौगिकों के लिए होता है, जो नाइट्रोजन तत्त्व रखते हैं। इस विधि में नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक यौगिक को कार्बन डाइऑक्साइड के वातावरण में कॉपर ऑक्साइड के साथ गर्म करने पर नाइट्रोजन मुक्त होती है। कार्बन तथा हाइड्रोजन क्रमशः कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल में परिवर्तित हो जाते हैं।

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

$$2H + CuO \xrightarrow{\text{गर्म}} H_2O + Cu$$

$$N + CuO \xrightarrow{\text{गर्म}} N_2 + \text{नाइट्रोजन ऑक्साइड}$$

$$\text{N-ऑक्साइड} + Cu \xrightarrow{\text{गर्म}} CuO + N_2$$

माना कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान = m

नाइट्रोजन का आयतन = V

कक्ष ताप = T, तब STP पर नाइट्रोजन का आयतन $= \dfrac{P_1V_1 \times 273}{760 \times T_1}$

$\because$ $22400\,mL\,N_2 = 28\,g\,N_2$

$\therefore$ $V\,mL\,N_2$ STP पर $= \dfrac{28 \times V}{22400}$

तथा नाइट्रोजन की प्रतिशतता $= \dfrac{28 \times V \times 100}{22400 \times m}$

(ii) कैल्डॉल विधि से नाइट्रोजन का आकलन : इस विधि में नाइट्रोजन युक्त यौगिक को सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किया जाता है। फलस्वरूप यौगिक की नाइट्रोजन अमोनियम सल्फेट में परिवर्तित हो जाती है, तब प्राप्त अम्लीय मिश्रण को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के आधिक्य के साथ गर्म करने पर अमोनिया मुक्त होती है। जिसे मानक सल्फ्यूरिक अम्ल विलयन के ज्ञात आयतन में अवशोषित कर लिया जाता है। इसके पश्चात् अवशिष्ट सल्फ्यूरिक अम्ल को क्षार के मानक विलयन द्वारा अनुमापित कर लिया जाता है। अम्ल की आरंभिक मात्रा और अभिक्रिया के पश्चात् शेष मात्रा के बीच अन्तर से अमोनिया के साथ अभिकृत अम्ल की मात्रा प्राप्त होती है।

$$\text{कार्बनिक यौगिक} + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{2NaOH} Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

सांद्रता समीकरण का उपयोग करके नाइट्रोजन का आकलन होता है।

$$\therefore \quad \text{नाइट्रोजन की प्रतिशतता} = \frac{14 \times M_1 \times 2\left(V - \frac{v}{2}\right) \times 100}{W \times 1000}$$

$$= \frac{14 \times H_2SO_4 \text{ की सांद्रता} \times H_2SO_4 \text{ आयतन का दो गुना}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}}$$

प्रश्न 10.23. किसी यौगिक में हैलोजन, सल्फर तथा फॉस्फोरस के आकलन के सिद्धांत की विवेचना कीजिए।

उत्तर—हैलोजन का आकलन : कार्बनिक यौगिक की निश्चित मात्रा को कैरिअस नली में लेकर सिल्वर नाइट्रेट की उपस्थिति में सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ भट्ठी में गर्म किया जाता है। यौगिक में उपस्थित कार्बन तथा हाइड्रोजन इन परिस्थितियों में क्रमश: कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं, जबकि हैलोजन संगत सिल्वर हैलाइड AgX में परिवर्तित हो जाता है।

माना यौगिक का द्रव्यमान $= m$, AgX का द्रव्यमान $= m_1$

$$1 \text{ mol AgX} = 1 \text{ mol X}$$

$$m_1 \text{ AgX में हैलोजन का द्रव्यमान} = \frac{X \text{ का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m_1}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान}}$$

$$\text{हैलोजन की प्रतिशतता} = \frac{X \text{ का परमाण्विक द्रव्यमान} \times m \times 100}{\text{AgX का आण्विक द्रव्यमान} \times m}$$

सल्फर का आकलन : कैरिअस विधि में s को H_2SO_4 में बदलकर अवक्षेप के रूप में बदलते हैं, जो $BaCl_2$ में संभव है।

$$C + 2O \longrightarrow CO_2$$

$$2H + O \longrightarrow H_2O$$

$$S + H_2O + 3O \longrightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

$BaSO_4$ अवक्षेप को धोकर सुखाते हैं और S का प्रतिशतता ज्ञात करते हैं।

$$S \text{ की प्रतिशतता} = \frac{S \text{ परमाणु द्रव्यमान}}{BaSO_4 \text{ का आण्विक द्रव्यमान}} \times \frac{x}{W} \times 100$$

$$= \frac{32}{137 + 32 + 4 + 16} \times \frac{x}{W} \times 100$$

$$= \frac{32}{189} \times \frac{x}{w} \times 100$$

फॉस्फोरस का आकलन : कार्बनिक यौगिक की एक ज्ञात मात्रा को सधूम नाइट्रिक अम्ल के साथ गर्म करने पर उसमें उपस्थित फॉस्फोरस, फॉस्फोरिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है। इसे अमोनिया तथा अमोनियम मॉलिब्डेट मिलाकर अमोनियम फॉस्फटोमॉलिब्डेट $(NH_4)_3PO_4M_2O_3$ के रूप में अवक्षेपित करते हैं या फास्फोरिक अम्ल में मैग्नीशियम मिश्रण मिलाकर $Mg\,NH_4PO_4$ के रूप में अवक्षेपित किया जा सकता है, जिसके ज्वलन से $Mg_2P_2O_7$ प्राप्त होता है।

$$\text{फॉस्फोरस की प्रतिशतता} = \frac{2 \times P \text{ का परमाणु द्रव्यमान}}{Mg_2P_2O_7 \text{ का आण्विक द्रव्यमान}} \times \frac{Mg_2P_2O_7 \text{ का द्रव्यमान}}{\text{कार्बनिक यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$$

$$= \frac{2 \times 31}{2 \times 24 + 2 \times 31 + 7 \times 16} \times \frac{x}{W} \times 100$$

$$= \frac{62}{222} \times \frac{x}{W} \times 100$$

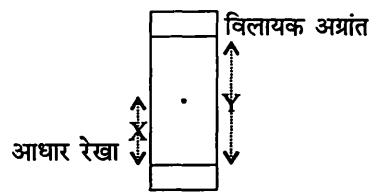
$$= \frac{31}{111} \times \frac{x}{W} \times 100$$

प्रश्न 12.24. पेपर क्रोमेटोग्रैफी के सिद्धांत को समझाइए।

उत्तर—पेपर क्रोमेटोग्रैफी में एक विशेष पेपर का प्रयोग होता है। इसमें एक अधिशोषक की पतली परत पर मिश्रण के अवयवों का पृथक्करण होता है। इस तकनीक में काँच की उपयुक्त आमाप की पतली परत फैला दी जाती है। मिश्रण के विलयन का छोटा-सा बिंदु प्लेट के एक सिरे से लगभग 2 cm ऊपर लगाते हैं। प्लेट को अब कुछ ऊँचाई तक विलायक से भरे एक बंद जार में खड़ा कर देते हैं। निक्षालक जैसे-जैसे प्लेट पर आगे बढ़ता है, वैसे-वैसे मिश्रण के अवयव भी निक्षालक के साथ-साथ प्लेट पर आगे बढ़ते हैं; परंतु अधिशोषण की तीव्रता के आधार पर ऊपर बढ़ने की उनकी गति भिन्न होती है। इस कारण वे पृथक् हो जाते हैं। विभिन्न यौगिकों के सापेक्ष अधिशोषण को धारण-गुणक अर्थात् R_f मान द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

R_f = आधार रेखा से यौगिक के बढ़ने की दूरी X

आधार रेखा से विलायक अग्रांत की दूरी Y



प्रश्न 12.25. 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' में हैलोजन के परीक्षण के लिए सिल्वर नाइट्रेट मिलाने से पूर्व नाइट्रिक अम्ल क्यों मिलाया जाता है?

उत्तर—कार्बनिक यौगिक में उपस्थित हैलोजन परीक्षण के लिए सोडियम संगलन निष्कर्षण में HNO_3 डालते हैं, जिससे H_2S और HCN गैस मुक्त हो जाए।

$$NaCN + HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + HCN$$

$$Na_2S + 2HNO_3 \longrightarrow 2NaNO_3 + H_2S$$

यदि सायनाइड और सल्फाइड को मुक्त नहीं किया जाता, तब ये $AgNO_3$ से क्रिया करते हैं।

$$NaCN + AgNO_3 \longrightarrow AgCN + NaNO_3$$

$$Na_2S + 2AgNO_3 \longrightarrow Ag_2S + 2NaNO_3$$

प्रश्न 12.26. नाइट्रोजन, सल्फर तथा फॉस्फोरस के परीक्षण के लिए सोडियम के साथ कार्बनिक यौगिक का संगलन क्यों किया जाता है?

उत्तर—नाइट्रोजन, सल्फर तथा फॉस्फोरस के परीक्षण से पहले कार्बनिक यौगिक को सोडियम के साथ गर्म कर फ्यूज किया जाता है; क्योंकि कार्बनिक यौगिक में उपस्थित नाइट्रोजन, सल्फर तथा फॉस्फोरस आदि तत्त्व सोडियम धातु से क्रिया करके यूरिया NH_2CONH_2 या थियोयूरिया (NH_2CSNH_2) आदि। यौगिक से NaCN या Na_2S या NaX यौगिक बनाते हैं, इनसे आयनिक यौगिक बनते हैं, जो आसानी से परीक्षण दिखाते हैं।

प्रश्न 12.27. कैल्सियम सल्फेट तथा कपूर के मिश्रण के अवयवों को पृथक् करने के लिए एक उपयुक्त तकनीक बताइए।

उत्तर—कैल्सियम सल्फेट एक अकार्बनिक यौगिक है और यह ऊर्ध्वपातन नहीं होता है। कपूर एक कार्बनिक यौगिक है और यह ऊर्ध्वपातित हो जाता है। ऊर्ध्वपातन के ठोस पदार्थ सीधा गैसीय अवस्था में बदल जाता है।

कपूर ऊर्ध्वपातित होकर कीप पर जमा हो जाता है और $CuSO_4$ नीचे रह जाता है। अत: दोनों यौगिक अलग हो जाते हैं।

प्रश्न 12.28. भाप-आसवन करने पर एक कार्बनिक द्रव अपने क्वथनांक से निम्न ताप पर वाष्पीकृत क्यों हो जाता है?

उत्तर—जब जल और कार्बनिक यौगिक का वाष्प दाब, वायुमंडलीय दाब के बराबर हो जाता है, तब भाप-आसवन विधि में मिश्रण उबलता है। अत: जल का वाष्प दाब, कार्बनिक द्रव से अधिक होता है; इसलिए कार्बनिक द्रव अपने सामान्य क्वथनांक से कम ताप पर उबलता है।

प्रश्न 12.29. क्या CCl_4 सिल्वर नाइट्रेट के साथ गर्म करने पर AgCl का श्वेत अवक्षेप देगा? अपने उत्तर को कारण सहित समझाइए।

उत्तर—$CCl_4, AgNO_3$ से मिलकर श्वेत अवक्षेप नहीं बनाता है; क्योंकि CCl_4 एक सहसंयोजी यौगिक है और यह Cl^- आयन नहीं बनाता है।

प्रश्न 12.30. किसी कार्बनिक यौगिक में कार्बन का आकलन करते समय उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड को अवशोषित करने के लिए पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का उपयोग क्यों किया जाता है?

उत्तर—कार्बन डाइऑक्साइड गैस अम्लीय प्रकृति की होती है और KOH क्षार प्रकृति का होता है। अत: CO_2 गैस KOH से अभिक्रिया करके K_2CO_3 बनाती है।

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O(l)$$

प्रश्न 12.31. सल्फर के लेड ऐसीटेट द्वारा परीक्षण में 'सोडियम संगलन निष्कर्ष' को ऐसीटिक अम्ल द्वारा उदासीन किया जाता है, न कि सल्फ्यूरिक अम्ल द्वारा, क्यों?

उत्तर—सल्फर परीक्षण के लिए सोडियम संगलन निष्कर्ष को ऐसीटिक अम्ल में उदासीन करते हैं, क्योंकि लैड ऐसीटेट घुलनशील है। यदि H_2SO_4 का प्रयोग होता है, तब लैड ऐसीटेट से $PbSO_4$ के श्वेत अवशेष बनते हैं।

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4\downarrow + 2CH_3COOH$$

$PbSO_4$ के अवक्षेप परीक्षण में बाधा उत्पन्न करते हैं।

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

प्रश्न 12.32. एक कार्बनिक यौगिक में 69% कार्बन, 4.8% हाइड्रोजन तथा शेष ऑक्सीजन है। इस यौगिक के 0.20 g के पूर्ण दहन के फलस्वरूप उत्पन्न कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल की मात्राओं की गणना कीजिए।

हल : $\because$ कार्बन की प्रतिशतता $= \frac{12}{14} \times \frac{CO_2 \text{ का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$

$\therefore$ $69 = \frac{12}{44} \times \frac{CO_2 \text{ का द्रव्यमान}}{0.2g} \times 100$

$\therefore$ CO_2 का द्रव्यमान $= \frac{69 \times 44 \times 0.2}{12 \times 100}\ g = 0.506\ g$

$\because$ हाइड्रोजन की प्रतिशतता $= \frac{2}{18} \times \frac{H_2O \text{ का द्रव्यमान}}{\text{यौगिक का द्रव्यमान}} \times 100$

$4.8 = \frac{2}{18} \times \frac{H_2O \text{ का द्रव्यमान}}{0.2} \times 100$

या H_2O का द्रव्यमान $= \frac{4.8 \times 18 \times 0.2}{2 \times 100}\ g = 0.0864\ g$

अत: **विरचित कार्बन डाइऑक्साइड का द्रव्यमान = 0.506 g**

तथा विरचित जल का द्रव्यमान = 0.0864 g **उत्तर**

प्रश्न 12.33. 0.50 g कार्बनिक यौगिक को कैल्डॉल विधि के अनुसार उपचारित करने पर प्राप्त अमोनिया को 0.5 M H_2SO_4 के 50 mL में अवशोषित किया गया है। अवशिष्ट अम्ल के उदासीनीकरण के लिए 0.5 M NaOH के 50 mL की आवश्यकता हुई। यौगिक में नाइट्रोजन प्रतिशतता की गणना कीजिए।

हल : H_2SO_4 का आयतन ज्ञात करने के लिए :

उपयोग अम्ल का आयतन $= 50\,mL\ 0.5\ M\ H_2SO_4$

$= 25\,mL\ 1.0\ M\ H_2SO_4$

उदासीन प्रक्रम के लिए NaOH का आयतन $= 60\,mL\ 0.5\ M\ NaOH$

$= 30\ mL\ 1.0\ M\ NaOH$

$\because$ 1 mol H_2SO_4 2 mol NaOH को उदासीन करता है।

तथा $2NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

$\therefore$ $30\ mL\ 1\ M\ NaOH = 15\ mL\ 1M\ H_2SO_4$

$\therefore$ अमोनिया द्वारा प्रयोग अम्ल का आयतन $= 25\,mL - 10\,mL = 10\,mL$

यौगिक में नाइट्रोजन की प्रतिशतता :

1 mol H_2SO_4 2 mol NH_3 को उदासीन करता है।

$\therefore$ $10\ mL\ 1\ M\ H_2SO_4 = 20\,mL\ 1\ M\ NH_3$

$\because$ 1000 mL 1 M NH_3 में 14 g नाइट्रोजन होता है।

$\therefore$ $20\,mL\ 1\ M\ NH_3 = \frac{14}{1000} \times 20$

$\therefore$ नाइट्रोजन की प्रतिशतता $= \frac{14}{1000} \times \frac{20}{0.5} \times 100$

$= 56$

अत: **नाइट्रोजन की प्रतिशतता = 56%** उत्तर

प्रश्न 12.34. कैरिअस आकलन में 0.3780 g कार्बनिक क्लोरो यौगिक से 0.5740 g सिल्वर क्लोराइड प्राप्त हुआ। यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

हल : क्लोरीन का प्रतिशतता $= \frac{35.5}{143.5} \times \frac{\text{AgCl का द्रव्यमान}}{\text{कार्बनिक यौगिक का भार}} \times 100$

$= \frac{35.5}{143.5} \times \frac{0.574}{0.378} \times 100$

$= 37.57$

अत: **यौगिक में क्लोरीन की प्रतिशतता = 37.57%** उत्तर

प्रश्न 12.35. कैरिअस विधि द्वारा सल्फर के आकलन में 0.468 g सल्फरयुक्त कार्बनिक यौगिक से 0.668 g बेरियस सल्फेट प्राप्त हुआ। दिए गए कार्बन यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता की गणना कीजिए।

हल : सल्फर की प्रतिशतता $= \frac{32}{233} \times \frac{BaSO_4 \text{ का द्रव्यमान}}{\text{कार्बनिक यौगिक का भार}} \times 100$

$= \frac{32}{233} \times \frac{0.668}{0.468} \times 100$

$= 19.60$

अत: **यौगिक में सल्फर की प्रतिशतता = 19.60%** उत्तर

प्रश्न 12.36. $CH_2=CH-CH_2-CH_2-C\equiv CH$, कार्बनिक यौगिक में C_2-C_3 आबंध किन संकरित कक्षकों के युग्म से निर्मित होता है?

(क) $sp - sp^2$ (ख) $sp - sp^3$

(ग) $sp^2 - sp^3$ (घ) $sp^3 - sp^3$

उत्तर—(ग) $sp^2 - sp^3$।

प्रश्न 12.37. किसी कार्बनिक यौगिक में लैंसे-परीक्षण द्वारा नाइट्रोजन की जाँच में प्रशियन ब्लू रंग निम्न में से किसके कारण प्राप्त होता है?

(क) $Na_4[Fe(CN)_6]$ (ख) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

(ग) $Fe_2[Fe(CN)_6]$ (घ) $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$

उत्तर—(ख) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

प्रश्न 12.38. निम्न कार्बधनायनों में से कौन-सा सबसे अधिक स्थायी है?

(क) $(CH_3)_3\cdot\overset{+}{C}H_2$ (ख) $(CH_3)_3\overset{+}{C}$

(ग) $CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2$ (घ) $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$

उत्तर—(ख) $(CH_3)_3\overset{+}{C}$

प्रश्न 12.39. कार्बनिक यौगिकों के पृथक्करण और शोधन की सर्वोत्तम तथा आधुनिकतम तकनीक कौन-सी है?

(क) क्रिस्टलन (ख) आसवन

(ग) ऊर्ध्वपातन (घ) क्रोमेटोग्रैफी

उत्तर—(घ) क्रोमेटोग्रैफी

प्रश्न 12.40. $CH_3CH_2I + KOH(aq) \longrightarrow CH_3CH_2OH + KI$ अभिक्रिया को नीचे दिए गए प्रकार में वर्गीकृत कीजिए :

(क) इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन (ख) नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन

(ग) विलोपन (घ) संकलन

उत्तर—(ख) नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन।