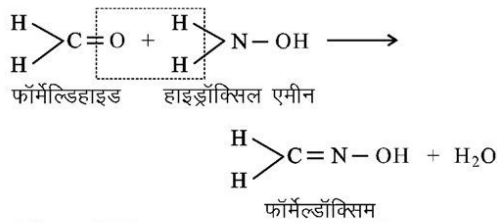


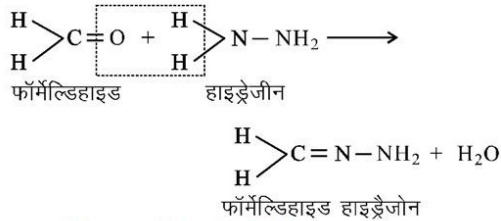
(योगात्मक यौगिक)

2. वे अभिक्रियाएं जिनमें कार्बोनिल समूह का ऑक्सीजन प्रतिस्थापित होता है -

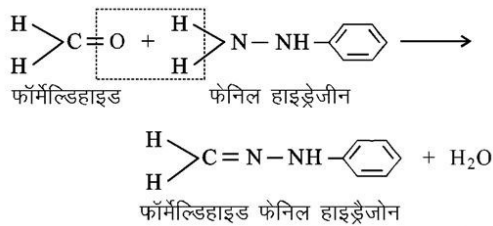
(i) हाइड्रॉक्सिल एमीन (NH₂OH) से : फॉर्मिलहाइड हाइड्रॉक्सिल एमीन से अभिक्रिया करके फॉर्मिलहाइडम बनाता है।



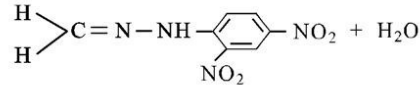
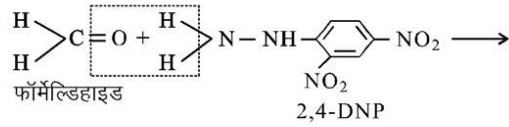
(ii) हाइड्रेजीन (NH₂-NH₂) से अभिक्रिया : उत्पाद फॉर्मिलहाइड हाइड्रेजीन बनता है।



(iii) फेनिल हाइड्रेजीन से अभिक्रिया : उत्पाद फॉर्मिलहाइड फेनिल हाइड्रेजीन बनता है।

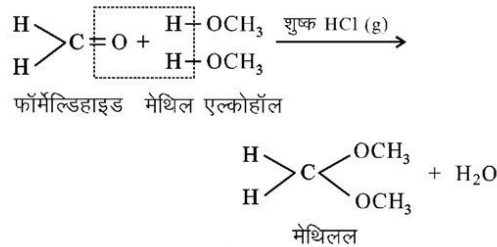


(iv) 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन से अभिक्रिया : फॉर्मिलहाइड 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन नारंगी/पीले रंग का क्रिस्टलीय पदार्थ का अवक्षेप प्राप्त होता है। अतः इस अभिक्रिया का उपयोग कार्बोनिल यौगिकों के परीक्षण में किया जाता है।

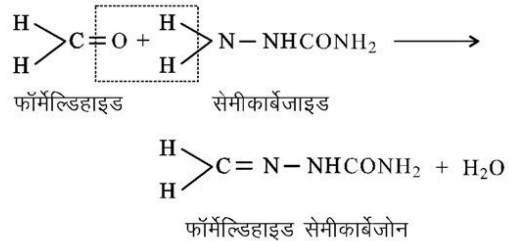


फॉर्मिलहाइड 2,4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन

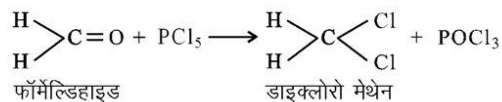
(v) मेथिल ऐल्कोहॉल (CH₃-OH) से अभिक्रिया : शुष्क HCl गैस की उपस्थिति में फॉर्मिलहाइड मेथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया करके मेथिलल उत्पाद बनाता है।



(vi) सेमी कार्बेजाइड (NH₂CONH-NH₂) से अभिक्रिया : फॉर्मिलहाइड सेमीकार्बेजाइड उत्पाद बनाता है।



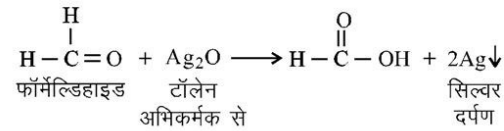
(vii) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (PCl₅) से अभिक्रिया : फॉर्मिलहाइड PCl₅ से अभिक्रिया करके डाइक्लोरो मेथेन बनाता है। इस अभिक्रिया में ऑक्सीजन परमाणु दो क्लोरीन परमाणुओं से विस्थापित होता है।



3. ऑक्सीकरण - ऐलिहाइड में कार्बोनिल समूह पर H परमाणु जुड़ा होने के कारण ऐलिहाइड सुगमता से संगत अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं। इसलिए ऐलिहाइड सामान्य ऑक्सीकारक (अम्लीय K₂Cr₂O₇) से ही नहीं अपितु दुर्बल ऑक्सीकारकों टॉलेन अभिकर्मक (अमोनियाम सिल्वर नाइट्रेट)

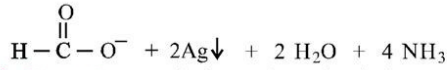
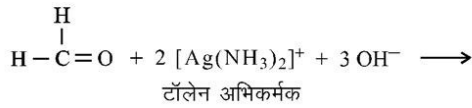
व फेहलिंग अभिकर्मक द्वारा भी ऑक्सीकृत हो जाते हैं। जबकि कीटोन दुर्बल ऑक्सीकारकों द्वारा ऑक्सीकृत नहीं होते। अतः इन अभिकर्मकों का उपयोग ऐलडिहाइडों को कीटोनों से विभेद के परीक्षण में किया जाता है।

(i) टॉलेन परीक्षण : अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन को टॉलेन अभिकर्मक कहते हैं। फॉर्मिलिहाइड को ताजा बने टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर फॉर्मिलिहाइड टॉलेन अभिकर्मक को सिल्वर धातु में अपचयित कर देता है जो परखनली की दीवार पर जमा होकर चमकदार सिल्वर दर्पण (Silver Mirror) बनाती है और फॉर्मिलिहाइड फॉर्मिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।

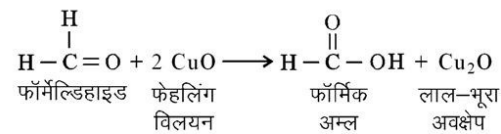


Note : यह परीक्षण क्षारकीय माध्यम में होता है अतः

फॉर्मिलिहाइड संगत फॉर्मेट $\left(\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ominus\right)$ में ऑक्सीकृत होता है।

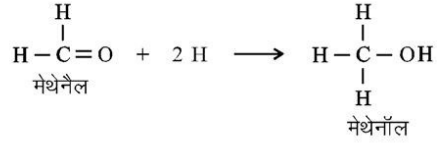


(ii) फेहलिंग परीक्षण : फेहलिंग परीक्षण में दो विलयन, फेहलिंग विलयन A व फेहलिंग विलयन B होते हैं। फेहलिंग विलयन A कॉपर सल्फेट का जलीय विलयन व फेहलिंग विलयन B रशेल लवण (सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट) होता है। दोनों विलयनों को समान मात्रा में मिलाकर फॉर्मिलिहाइड के साथ गर्म करने पर क्यूप्रस ऑक्साइड (Cu_2O) बनने के कारण लाल भूरा अवक्षेप प्राप्त होता है। फॉर्मिलिहाइड संगत फॉर्मिक अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाता है।

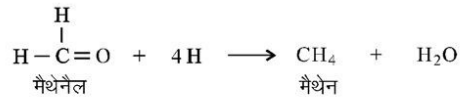


4. अपचयन (Reduction) -

(i) फॉर्मिलिहाइड $\text{Ni} + \text{H}_2$ द्वारा या $\text{Na-Hg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ या LiAlH_4 या NaBH_4 द्वारा अपचयित होकर मेथेनॉल बनाता है।



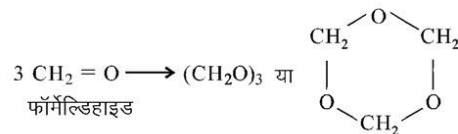
(ii) फॉर्मिलिहाइड का $\text{Zn-Hg} + \text{सान्द्र HCl}$ द्वारा अपचयन कराने पर उत्पाद मेथेन बनती है। (क्लीमेंसन अपचयन)



फॉर्मिलिहाइड की उपरोक्त अभिक्रियाओं के अलावा अन्य महत्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएं निम्नलिखित हैं -

1. बहुलकीकरण (Polymerisation) -

(i) जब फॉर्मिलिहाइड गैस को कमरे के ताप पर रखा जाता है तो वह धीरे-धीरे बहुलकीकृत होकर मेटाफॉर्मिलिहाइड बनाती है जिसे ट्राइऑक्सिमैथिलीन अथवा ट्राइऑक्सेन भी कहते हैं।



(सफेद टोस) मेटाफॉर्मिलिहाइड या ट्राइऑक्सिमैथिलीन या ट्राइऑक्सेन

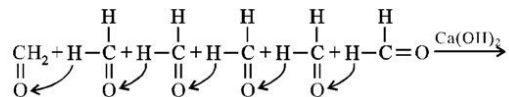
(ii) फॉर्मिलिहाइड के 40 प्रतिशत जलीय विलयन जिसे फॉर्मलीन कहते हैं, को शुष्क अवस्था तक वाष्पित करने पर सफेद क्रिस्टलीय टोस पदार्थ प्राप्त होता है जिसे पैराफॉर्मिलिहाइड कहते हैं।

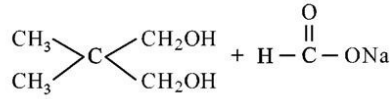
$n\text{HCHO} \xrightarrow{\text{वाष्पन}} (\text{HCHO})_n$ जहां $n = 6$ से 100 तक फॉर्मिलिहाइड पैराफॉर्मिलिहाइड

(iii) फॉर्मिलिहाइड विलयन की अभिक्रिया सान्द्र H_2SO_4 से कराने पर पॉलिऑक्सिमैथिलीन बनती है जो सफेद टोस पदार्थ है, जल में अविलेय तथा गर्म करने पर फॉर्मिलिहाइड देते हैं।

$n\text{HCHO} \xrightarrow{\text{वाष्पन}} (\text{HCHO})_n$ जहां $n > 100$ फॉर्मिलिहाइड पॉलिऑक्सिमैथिलीन

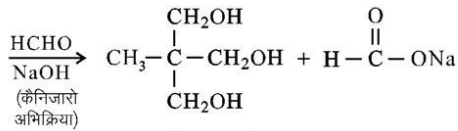
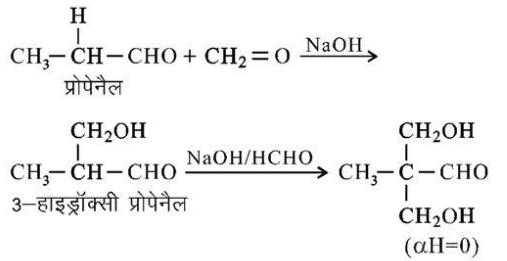
(iv) दुर्बल क्षारक जैसे $\text{Ca}(\text{OH})_2$ की उपस्थिति में फॉर्मिलिहाइड के 6 अणु षटलकीकृत होकर शर्करा का मिश्रण बनाता है। जिसे फार्मोस अथवा α -एक्रोस कहते हैं।



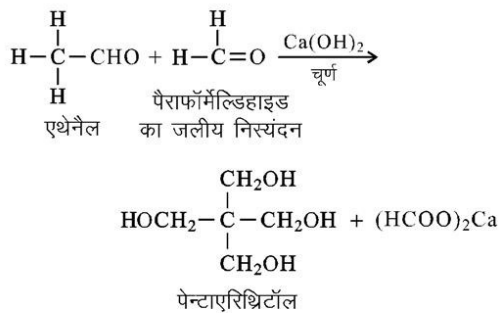


2,2-डाइ मेथिल प्रोपेन-1,3-डाइ ऑल
(प्रतिस्थापित ट्राइ मेथिलीन ग्लाइकोल)

(iii) दो α -H वाले ऐल्डिहाइडों के साथ - सान्द्र क्षारक विलयन की उपस्थिति में ऐसे ऐल्डिहाइड जिनमें दो α -H परमाणु होते हैं, फॉर्मिलिहाइड की अधिकता में अभिक्रिया करके पहले हाइड्रॉक्सी मेथिल, फिर बिस हाइड्रॉक्सी मेथिल यौगिक बनाते हैं जिसमें α -H अनुपस्थित होता है। ये फॉर्मिलिहाइड के साथ मिश्रित कैनिजारो अभिक्रिया द्वारा अन्त में ट्रिस हाइड्रॉक्सी मेथिल यौगिकों में बदल जाते हैं।



(iv) तीन α -H वाले ऐल्डिहाइडों के साथ - तीन α -H वाला ऐल्डिहाइड एथेनैल (CH_3CHO) है, यह $\text{Ca}(\text{OH})_2$ चूर्ण की उपस्थिति में पैराफॉर्मिलिहाइड के जलीय निरस्यंदन से अभिक्रिया करके टेट्राकिस हाइड्रॉक्सी मेथिल मेथेन बनाता है। इसे पेन्टाएरीथ्रिटॉल कहते हैं।



नोट :- पेन्टाएरीथ्रिटॉल का टेट्राहाइड्रो व्युत्पन्न एक शक्तिशाली विस्फोटक होता है।

12.1.3 उपयोग (Uses) -

फॉर्मलिन का उपयोग मृत जीव-जन्तुओं (जैविक) व शारीरिकीय प्रतिरूपों (Biological and anatomical specimens) के परिरक्षक (preservative) के रूप में होता है। अन्य उपयोग इस प्रकार हैं -

1. चमड़ा उद्योग में टैनिन (Tanin) के स्थान पर।
2. रोगाणुनाशी (antiseptic) व कीटनाशी के रूप में।
3. बैकेलाइट, यूरिया फॉर्मिलिहाइड जैसे प्लास्टिक बनाने में।
4. यूरोट्रोपिन (Urotropine) बनाने में, जिसका उपयोग मूत्र रोगों में किया जाता है।
5. पेन्टाएरीथ्रिटॉल बनाने में, जिसका टेट्रा नाइट्रो व्युत्पन्न एक शक्तिशाली विस्फोटक होता है।
6. रंजक निर्माण में (रोजेनिलीन)
7. फॉर्मिलिहाइड (लैक्टोस + फॉर्मिलिहाइड) बनाने में, यह गला रोग निवारण औषधि है।
8. फॉर्मिलिहाइड विषाणुओं (Viruses) को निष्क्रिय कर देता है तथा बैक्टीरिया के विषैले प्रभाव को भी नष्ट कर देता है। इसलिए यह टीकाकरण (Vaccine) में प्रयोग किया जाता है। (मुख्यतः पोलियो टीकाकरण)

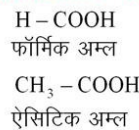
परीक्षण -

1. टॉलेन अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर सिल्वर दर्पण बनाता है।
2. फेहलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर लाल-भूरे रंग का अवक्षेप देता है।
3. शिफ अभिकर्मक के साथ गुलाबी रंग देता है।

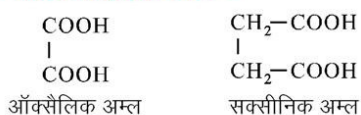
12.2 ऐसीटिक अम्ल (Acetic Acid)

कार्बोनिल समूह की एक मुक्त संयोजकता से -OH समूह जोड़ने पर प्राप्त होने वाला समूह कार्बोक्सिल (Carboxyl) समूह कहलाता है। वे कार्बनिक यौगिक जिनमें कार्बोक्सिल (-COOH) समूह पाया जाता है उन्हें कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल में कार्बोक्सिल समूहों की संख्या क्रमशः एक, दो, तीन होने पर उन्हें क्रमशः मोनो, डाइ, ट्राइ कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं।

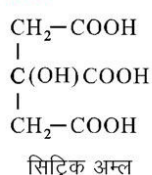
मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल -



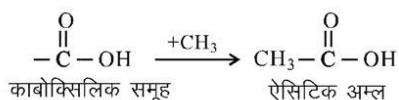
डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल -



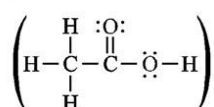
ट्राइ कार्बोक्सिलिक अम्ल -



वे मोनो कार्बोक्सिलिक अम्ल जिनमें COOH समूह H परमाणु या किसी ऐल्किल समूह से जुड़ा हो, ऐल्केनोइक अम्ल (Alkanoic Acid) कहलाते हैं। इस श्रेणी का द्वितीय सदस्य ऐसीटिक अम्ल (CH₃COOH) है जो -COOH समूह पर मेथिल (-CH₃) समूह जोड़ने पर प्राप्त होता है।



ऐसीटिक अम्ल प्राचीन काल से ही सिरके के मुख्य अवयव के रूप में ज्ञात है। इसका IUPAC नाम एथेनॉइक अम्ल (Ethanoic Acid) तथा संरचना निम्नलिखित है -



12.2.1 भौतिक गुण (Physical Properties) - यह रंगहीन, तीक्ष्ण सिरके की गन्ध वाला संक्षारक (Corrosive) द्रव है। ऐसीटिक अम्ल की उपस्थिति के कारण ही सिरके में तीक्ष्ण गन्ध आती है। इसका गलनांक 289.5 K तथा क्वथनांक 391 K है। शुद्ध व निर्जल ऐसीटिक अम्ल ठोस अवस्था में बर्फ के समान प्रतीत होता है इसलिए इसे ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल (Glacial Acetic Acid) भी कहते हैं। यह स्वाद में खट्टा व जल से भारी होता है। यह जल, ऐल्कोहॉल व ईथर में विलेय है।

12.2.2 रासायनिक गुण (Chemical Properties) - ऐसीटिक अम्ल की रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्नलिखित भागों में विभक्त कर सकते हैं -

(क) O-H आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (अम्लीय H की अभिक्रियाएं)

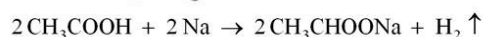
(ख) C-OH आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (हाइड्रॉक्सी समूह के प्रतिस्थापन की)

(ग) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं।

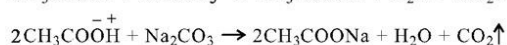
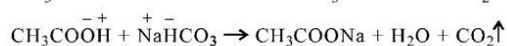
(घ) सम्पूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह (-COOH) की अभिक्रियाएं।
(च) मेथिल समूह की अभिक्रियाएं।

(क) O-H आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (अम्लीय H की अभिक्रियाएं) -

(i) धातुओं के साथ - ऐसीटिक अम्ल प्रबल विद्युत धनात्मक धातु जैसे Na, Al, Zn आदि से अभिक्रिया करके ऐसीटेट लवण बनाता है व हाइड्रोजन मुक्त होती है।



(ii) क्षारकों के साथ - ऐसीटिक अम्ल जल में आयनित होकर CH₃COO⁻ (ऐसीटेट आयन) व H⁺ धनायन देता है अतः क्षारकों के साथ अभिक्रिया द्वारा ऐसीटेट लवण बनाता है।



नोट :- अम्ल का H⁺ आयन NaHCO₃ या Na₂CO₃ के ऋणायनों HCO₃⁻ या CO₃²⁻ से संयुक्त होकर कार्बोनिक अम्ल H₂CO₃ बनाता है जो अम्लीय माध्यम में अपघटित होकर CO₂ व H₂O देता है।

(ख) C-OH आबन्ध विदलन की अभिक्रियाएं (हाइड्रॉक्सी समूह के प्रतिस्थापन की) - इन अभिक्रियाओं में अम्ल के -OH समूह का प्रतिस्थापन होकर अम्ल व्युत्पन्न यौगिक बनते हैं।

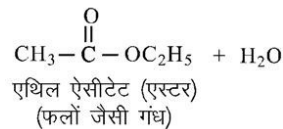
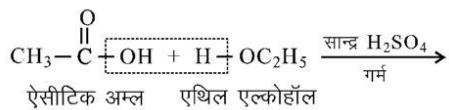
(1) PCI₅, PCI₃ या SOCl₂ के साथ - ऐसीटिक अम्ल फॉस्फोरस पेन्टा क्लोराइड, फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड या थायोनिल क्लोराइड (SOCl₂) के साथ अभिक्रिया कर ऐसीटिल क्लोराइड बनाता है। इन अभिक्रियाओं में -OH समूह का -Cl द्वारा प्रतिस्थापन होता है।



थायोनिल ऐसीटिल

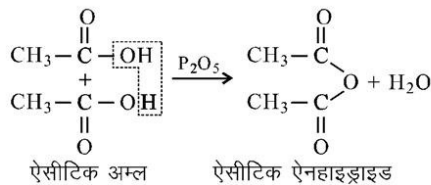
क्लोराइड क्लोराइड

(2) एस्टरीकरण (Esterification) - ऐसीटिक अम्ल को एथिल ऐल्कोहॉल के साथ सान्द्र H₂SO₄ की उपस्थिति में गर्म करने पर फलों जैसी मीठी गन्ध वाला यौगिक एस्टर (एथिल ऐसीटेट) व जल बनता है। यह अभिक्रिया **एस्टरीकरण** कहलाती है। यहां अम्ल का -OH समूह C₂H₅-O- समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है।

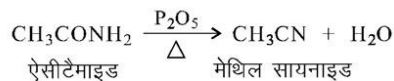
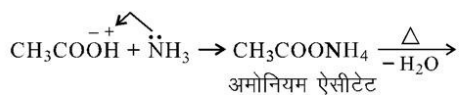


नोट :- इस अभिक्रिया में सान्द्र H_2SO_4 उत्प्रेरक व निर्जलीकारक दोनों के रूप में कार्य करता है।

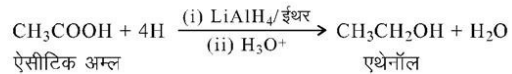
(3) निर्जलीकरण (Dehydration) - ऐसीटिक अम्ल को निर्जलीकारक जैसे P_2O_5 या सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में गर्म करने पर ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड बनता है। यहां अम्ल के दो अणुओं में से एक अणु जल का निकलता है। इस अभिक्रिया में अम्ल के $-\text{OH}$ समूह का CH_3COO^- द्वारा प्रतिस्थापन होता है।



(4) अमोनिया (NH_3) के साथ - ऐसीटिक अम्ल की क्षारक अमोनिया के साथ अभिक्रिया में बने अमोनियम ऐसीटेट लवण को गर्म करने पर ऐसीटैमाइड बनता है और जल का एक अणु निकल जाता है। यहां अम्ल के $-\text{OH}$ समूह का $-\text{NH}_2$ द्वारा प्रतिस्थापन होता है। ऐसीटैमाइड को निर्जलीकारक P_2O_5 की उपस्थिति में तीव्र गर्म करने पर एक अणु H_2O का निकल जाने से मेथिल सायनाइड प्राप्त होता है।



(ग) कार्बोनिल समूह की अभिक्रियाएं - अम्ल के कार्बोनिल समूह ($>\text{C}=\text{O}$) की अभिक्रिया में अम्ल का अपचयन है। ऐसीटिक अम्ल का अपचायक जैसे लीथियम ऐल्यूमिनियम हाइड्राइड (LiAlH_4) या डाइबोरेन (B_2H_6) द्वारा अपचयन करने पर एथेनॉल प्राप्त होता है।

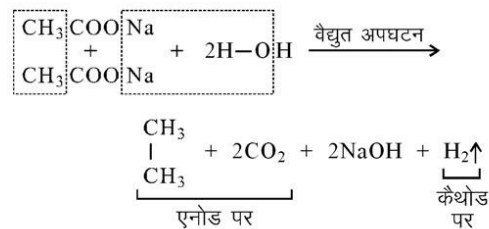


(घ) सम्पूर्ण कार्बोक्सिलिक समूह ($-\text{COOH}$) की अभिक्रियाएं - इन अभिक्रियाओं में अम्ल के $-\text{COOH}$ समूह का CO_2 या कार्बोनेट लवण के रूप में विस्थापन होता है -

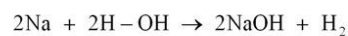
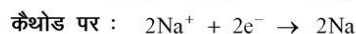
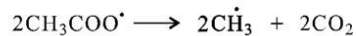
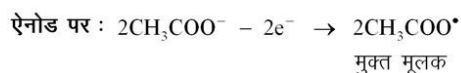
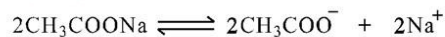
(i) विकार्वोक्सिलीकरण - ऐसीटिक अम्ल के सोडियम लवण को सोडा लाइम ($\text{NaOH} + \text{CaO}$ का 3 : 1 अनुपात) के साथ गर्म करने पर मेथेन बनती है।



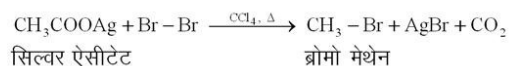
(ii) कोल्बे का वैद्युत अपघटनी संश्लेषण - ऐसीटिक अम्ल के सोडियम या पोटेशियम लवणों के सान्द्र जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन करने पर एनोड पर एथेन व CO_2 गैस मुक्त होती है तथा कैथोड पर H_2 गैस मुक्त होती है। यह अभिक्रिया कोल्बे संश्लेषण कहलाती है।



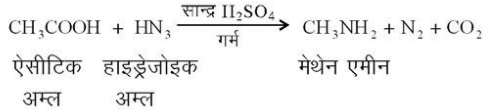
क्रियाविधि :



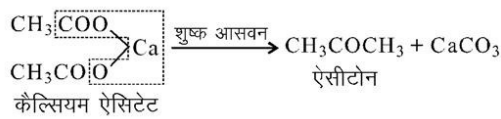
(iii) हुंसडीकर अभिक्रिया - सिल्वर ऐसीटेट (CH_3COOAg) का कार्बन टेट्रा क्लोराइड में विलयन लेकर ब्रोमीन डालकर गर्म करने पर ब्रोमो मेथेन बनती है। इस अभिक्रिया में अम्ल का कार्बोक्सिलिक समूह ब्रोमीन द्वारा विस्थापित होता है अतः यह विकार्वोक्सिलीकरण ब्रोमीनीकरण अभिक्रिया है।



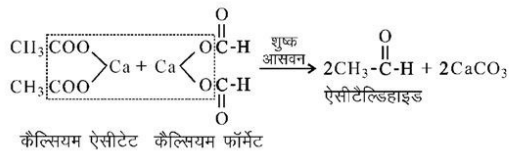
(iv) **श्मित अभिक्रिया** – सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में ऐसीटिक अम्ल हाइड्रोजेजोइक अम्ल से अभिक्रिया करके मेथेन ऐमीन (CH_3NH_2) बनाता है, इसे श्मित अभिक्रिया कहते हैं।



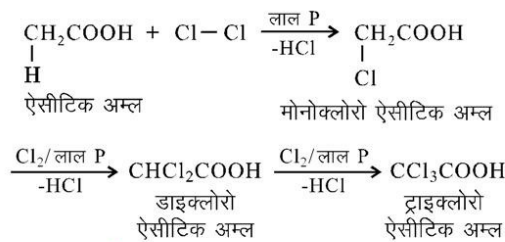
(v) कैल्सियम ऐसीटेट का शुष्क आसवन करने पर ऐसीटोन प्राप्त होती है।



(vi) कैल्सियम ऐसीटेट + कैल्सियम फॉर्मेट के मिश्रण का शुष्क आसवन कराने पर ऐसिटैलिडहाइड प्राप्त होती है।



(च) **मेथिल समूह के प्रतिस्थापन के कारण अभिक्रियाएं**— ऐसीटिक अम्ल की अल्प मात्रा में लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में क्लोरीन से अभिक्रिया कराने पर मेथिल समूह के परमाणु क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित होकर मोनोक्लोरो, डाइक्लोरो और अन्त में ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल बनाते हैं।



12.2.3 उपयोग (Uses) –

1. कृत्रिम सिरका के निर्माण में।
2. प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में।
3. रबड़ के स्कन्दन में।
4. सफेदा (लैड ऐसीटेट), ऐसीटोन, एस्टरों के निर्माण में।
5. कृत्रिम रेशे जैसे सैल्युलोज ऐसीटेट, पॉलिवाइनिल ऐसीटेट के निर्माण में।
6. कपड़ा उद्योग में रंगाई हेतु।

7. लैड टेट्रा ऐसीटेट बनाने में जो एक ऑक्सीकारक है।
8. ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल का उपयोग विलायक के रूप में किया जाता है।
9. कृषि में इसका उपयोग खरपतवार नाशी (Herbicide) के रूप में किया जाता है।

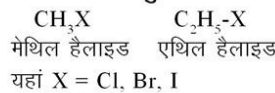
परीक्षण –

1. इसमें सिरके जैसी गन्ध आती है।
2. **लिटमस परीक्षण** : इसका जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल कर देता है।
3. **सोडियम बाइकार्बोनेट परीक्षण** : ऐसीटिक अम्ल में $NaHCO_3$ का जलीय विलयन डालने पर तीव्र बुदबुदाहट के साथ CO_2 गैस निकलती है। यह $-COOH$ समूह का परीक्षण है।
4. **एस्टर परीक्षण** : एथेनॉल को ऐसीटिक अम्ल में मिलाकर कुछ बूंदें सान्द्र H_2SO_4 की डालकर गर्म करने पर एथिल ऐसीटेट (एस्टर) बनने के कारण फलों जैसे मीठी गन्ध आती है।
5. **उदासीन फेरिक क्लोराइड परीक्षण** : ऐसीटिक अम्ल में उदासीन फेरिक क्लोराइड ($FeCl_3$) विलयन की कुछ बूंदें डालने पर विलयन का रंग लाल हो जाता है।

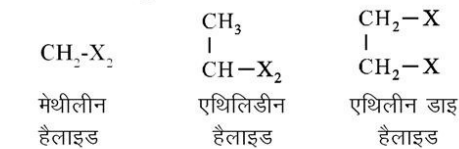
12.3 क्लोरोफॉर्म (Chloroform) ($CHCl_3$)

एल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का उतनी संख्या में हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन करने पर प्राप्त यौगिकों को 'एल्केन के हैलोजन व्युत्पन्न' कहते हैं। हैलोजन व्युत्पन्न यौगिकों में उपस्थित हैलोजन परमाणुओं की संख्या एक, दो, तीन या अधिक होने पर उन्हें मोनो, डाइ या पॉलिहैलोजन (ट्राइ, टेट्रा आदि) व्युत्पन्नों में विभाजित किया जा सकता है।

मोनो हैलोजन व्युत्पन्न :



डाइ हैलोजन व्युत्पन्न :



ट्राइ हैलोजन व्युत्पन्न : मेथेन के ट्राइहैलोजन व्युत्पन्नों को हैलोफॉर्म कहा जाता है। सामान्य सूत्र : CHX_3



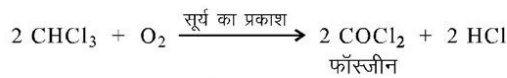
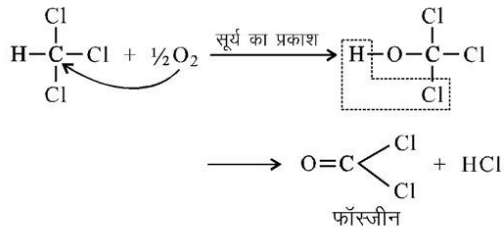
अतः CH₄ मेथेन के तीन H परमाणुओं का प्रतिस्थापन तीन क्लोरीन परमाणुओं द्वारा करने पर प्राप्त यौगिक को क्लोरोफॉर्म (ट्राइ क्लोरोमेथेन) कहते हैं। क्लोरोफॉर्म की खोज 1831 में लीबिग (Leibig) ने की थी। क्लोरोफॉर्म के निश्चेतक गुणों (Anesthetic Properties) की खोज सन् 1848 में सिम्पसन (Simpson) ने की थी। इसका IUPAC नाम ट्राइ क्लोरो मेथेन

(Trichloromethane) तथा संरचना $\begin{pmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{pmatrix}$ है।

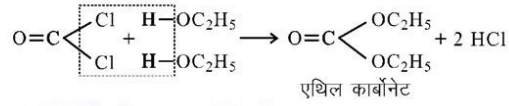
12.3.1 भौतिक गुण (Physical Properties) – क्लोरोफॉर्म रंगहीन, विशिष्ट मीठी गंध वाला द्रव है। जल में अल्प अविलेय किन्तु ऐल्कोहॉल व ईथर में विलेय है। यह स्वयं तेल, वसा, मोम आदि के लिए विलायक का कार्य करता है। यह जल से भारी है। इसका क्वथनांक 334 K है। इसकी वाष्प से चेतना समाप्त हो जाती है। यह सामान्य परिस्थितियों में वायु में नहीं जलता है किन्तु इसकी वाष्प को प्रज्वलित करने पर हरे किनारे की ज्वाला के साथ जलता है।

12.3.2 रासायनिक गुण (Chemical Properties) –

(1) ऑक्सीकरण (Oxidation) – वायु व प्रकाश में खुला छोड़ने पर यह धीरे-धीरे ऑक्सीकृत होकर विषाक्त गैस फॉस्जीन (कार्बोनिल क्लोराइड) बनाता है।

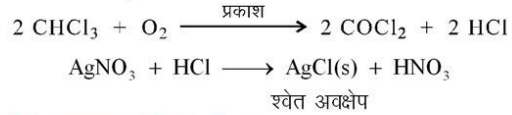


अतः क्लोरोफॉर्म के इस ऑक्सीकरण को रोकने के लिए इसे गहरे भूरे या नीले रंग की बोतलों में मुख तक भरकर डाट लगाकर अंधेरे में रखा जाता है क्योंकि रंगीन कांच सूर्य के प्रकाश को अवशोषित कर लेता है। इस प्रकार क्लोरोफॉर्म का वायु व प्रकाश से सम्पर्क कट जाता है। क्लोरोफॉर्म को और अधिक सुरक्षित रखने के लिए इसमें 2% ऐथेनॉल मिलाकर रखा जाता है जो सूक्ष्म मात्रा में बनी फॉस्जीन से अभिक्रिया करके एथिल कार्बोनेट बनाता है जो विषाक्त नहीं होता।



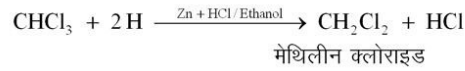
क्लोरोफॉर्म की शुद्धता की जांच – शुद्ध क्लोरोफॉर्म सिल्वर नाइट्रेट (AgNO₃) विलयन से श्वेत अवक्षेप नहीं देता है। जबकि अशुद्ध क्लोरोफॉर्म सिल्वर क्लोराइड (AgCl) का श्वेत अवक्षेप देता है।

कारण– अशुद्ध क्लोरोफॉर्म में ऑक्सीकरण क्रिया से उत्पन्न HCl, AgNO₃ से अभिक्रिया कर AgCl बनाता है।

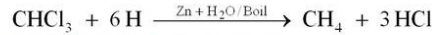


(2) अपचयन (Reduction) –

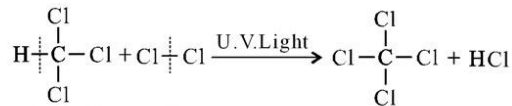
(i) क्लोरोफॉर्म द्वारा एथेनॉलिक विलयन में जिंक व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अपचयन कराने पर डाइक्लोरोमेथेन बनती है।



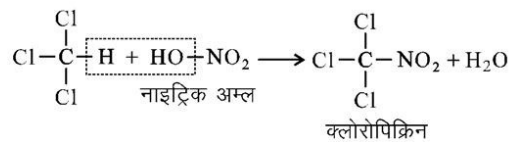
(ii) क्लोरोफॉर्म का अपचयन यशदरज व जल के द्वारा कराने पर मेथेन बनता है।



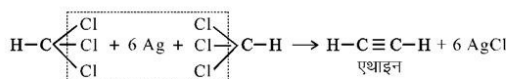
(3) क्लोरीनीकरण (Chlorination) – सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म क्लोरीन से अभिक्रिया कर कार्बन टेट्रा क्लोराइड बनाता है। इस क्रिया में क्लोरोफॉर्म का H परमाणु Cl परमाणु द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।



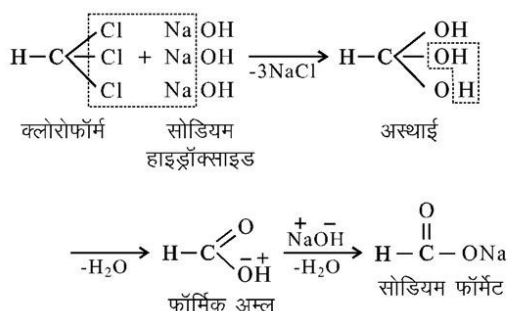
(4) नाइट्रीकरण (Nitration) – क्लोरोफॉर्म पर सान्द्र HNO₃ अम्ल की अभिक्रिया कराने पर नाइट्रोक्लोरोफॉर्म बनता है जिसे क्लोरोपिक्रिन (Chloropicrin) कहते हैं। इसका उपयोग युद्ध में विषैली गैस के रूप में तथा कृमिनाशी (insecticide) के रूप में किया जाता है।



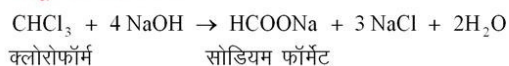
(5) सिल्वर चूर्ण के साथ – क्लोरोफॉर्म को सिल्वर चूर्ण के साथ गर्म करने पर ऐसीटिलीन गैस बनती है।



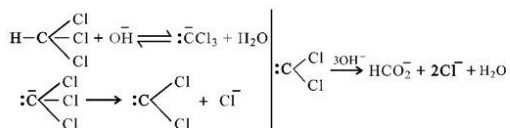
(6) जल अपघटन (Hydrolysis) – क्लोरोफॉर्म को प्रबल क्षारक जैसे NaOH या KOH के सान्द्र जलीय या ऐल्कोहॉलिक विलयन के साथ उबालने पर जल अपघटित होकर सोडियम या पोटैशियम फॉर्मेट बनाता है।



सम्पूर्ण अभिक्रिया –

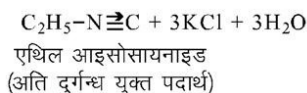
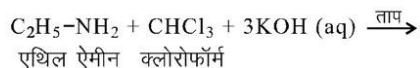
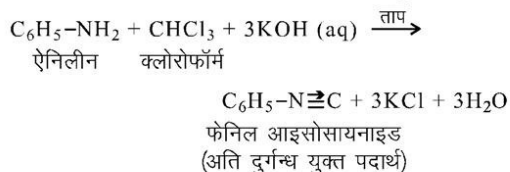


क्रियाविधि – हाइन (Hine) ने निम्नलिखित क्रियाविधि प्रस्तावित की जो डाइक्लोरो मेथिलीन (डाइ क्लोरो कार्बोन) मध्यवर्ती बनाकर सम्पादित होती है। इसे α -विलोपन क्रियाविधि कहते हैं।

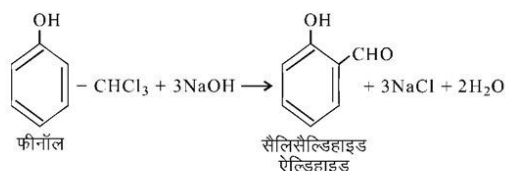


(7) कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया या आइसोसायनाइड परीक्षण (Carbylamine Reaction or Isocyanide Test) –

क्लोरोफॉर्म को ऐलिफेटिक या ऐरोमेटिक प्राथमिक ऐमीन व ऐथेनॉलिक पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म किया जाता है तो अति दुर्गन्ध युक्त पदार्थ आइसोसायनाइड अथवा कार्बिल ऐमीन बनता है। इस अभिक्रिया को कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया अथवा आइसोसायनाइड परीक्षण कहते हैं तथा यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीन तथा क्लोरोफॉर्म के परीक्षण में प्रयुक्त होती है।

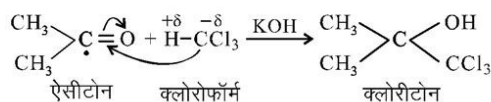


(8) राइमर-टीमन अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction) – जब क्लोरोफॉर्म को फीनॉल तथा सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म किया जाता है तो -CHO समूह बेन्जीन वलय की ऑर्थो स्थिति पर प्रवेश कर जाता है और सैलिसिलिकहाइड्रड बनाता है।



नोट– अभिक्रिया 7 व 8 की क्रियाविधि में 6 के समान ही मध्यवर्ती डाइक्लोरोमेथिलीन $\text{:C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ बनती है।

(9) ऐसीटोन के साथ अभिक्रिया (Reaction with Acetone) – क्लोरोफॉर्म पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड (KOH) की उपस्थिति में ऐसीटोन के साथ संघनित होकर क्लोरीटोन बनाता है। यह एक निद्राकारी औषधि के रूप में प्रयुक्त की जाती है।



12.3.3 उपयोग (Uses) –

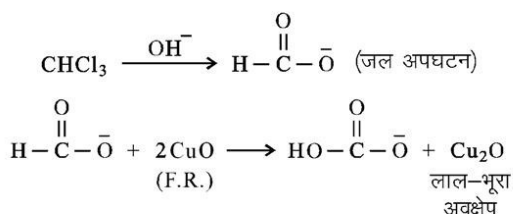
1. प्रयोगशाला में अभिकर्मक के रूप में, विशेषकर Br^- , I^- के परत परीक्षण में।
2. वसा, मोम, तेल, रबड़ आदि के विलायक के रूप में।
3. उपयोगी कार्बनिक यौगिक जैसे कार्बन टेट्रा क्लोराइड, क्लोरीटोन, क्लोरोपिक्रिन आदि के निर्माण में।
4. शरीर की रचना सम्बन्धी प्रादर्शों के (Anatomical Specimens) के परिरक्षण में।
5. कुछ समय पूर्व में (क्लोरोफॉर्म + ईथर) का उपयोग शल्य क्रिया (Surgery) में निश्चेतक के रूप में किया जाता था किन्तु हृदय पर दुष्प्रभाव के कारण आजकल नहीं करते हैं।
6. कीटनाशक के रूप में।
7. पीड़कनाशी बनाने में।

परीक्षण (Tests) –

1. **ऐनिलीन** : ऐनिलीन (C₆H₅NH₂) तथा पोटेशियम हाइड्रॉक्साइड (एथेनॉलिक) को साथ गर्म करने पर अति दुर्गन्धयुक्त फेनिल आइसोसायनाइड बनाता है। (आइसोसायनाइड परीक्षण)

2. **फेलिंग परीक्षण** : क्लोरोफॉर्म को फेलिंग अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर Cu₂O क्यूप्रस ऑक्साइड का लाल-भूरा अवक्षेप आता है।

कारण : फेलिंग विलयन में उपस्थित क्षारक क्लोरोफॉर्म को जल अपघटित करके फॉर्मेट आयन जिसमें -CHO समूह उपस्थित होने के कारण फेलिंग अभिकर्मक के Cu²⁺ को अपचयित कर देता है।



महत्वपूर्ण बिन्दु

- फॉर्मिलिहाइड ऐल्केनल श्रेणी का प्रथम सदस्य है। यह सामान्य ताप पर गैस है। इसका 40% विलयन फॉर्मलिन कहलाता है।
- फॉर्मिलिहाइड पर 2, 4-डाइनाइट्रोफेनिल हाइड्रेजीन की अभिक्रिया कराने पर पीले या नारंगी रंग का अवक्षेप प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया कार्बोनिल समूह की उपस्थिति का परीक्षण है।
- टॉलेन परीक्षण व फेलिंग परीक्षण ऐलिहाइड देते हैं, कीटोन नहीं देते अतः ऐलिहाइड व कीटोन में विभेद करने में प्रयुक्त होते हैं।
- फॉर्मिलिहाइड पर अमोनिया की अभिक्रिया से यूरोट्रोपिन (मूत्र रोग औषधि) तथा तनु क्षारक की उपस्थिति में फीनॉल के साथ अभिक्रिया से बैकैलाइट प्लास्टिक प्राप्त होती है। (लैडरर मानेसे अभिक्रिया)
- मेटाफॉर्मिलिहाइड (ट्राइऑक्सेन), पैरा फॉर्मिलिहाइड, फॉर्मिलिहाइड के बहुलक हैं जो ठोस अवस्था में होते हैं।
- फॉर्मिलिहाइड का उपयोग टीकाकरण मुख्यतः पोलियो टीका में, चमड़ा उद्योग में, कीटनाशी व रोगाणुनाशी के रूप में किया जाता है।
- कार्बोक्सिलिक (-COOH) समूह युक्त कार्बनिक यौगिक कार्बोक्सिलिक अम्ल कहलाते हैं। ऐसीटिक अम्ल मोनो कार्बोक्सिलिक, ऑक्सैलिक अम्ल डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल

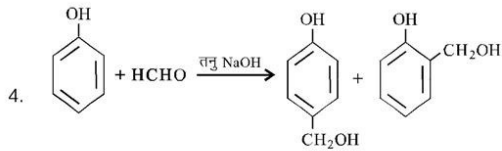
व सिट्रिक अम्ल ट्राइकार्बोक्सिलिक अम्ल है।

- ऐसीटिक अम्ल में सिरके जैसी गन्ध आती है, ऐसीटिक अम्ल में सोडियम बाइकार्बोनेट (NaHCO₃) का जलीय विलयन मिलाने पर झाग के साथ CO₂ गैस निकलती है, यह -COOH समूह तथा फीनॉल में विभेद का परीक्षण है।
- ऐसीटिक अम्ल पर थायोनिल क्लोराइड (SOCl₂), PCl₅ या PCl₃ की अभिक्रिया से ऐसीटिल क्लोराइड, CH₃COCl सान्द्र H₂SO₄ की उपस्थिति में, ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से एस्टर (CH₃COOR), P₂O₅ द्वारा निर्जलीकरण से ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (CH₃CO)₂O प्राप्त होते हैं। इन अभिक्रियाओं में ऐसीटिक अम्ल का -OH समूह प्रतिस्थापित होता है।
- अमोनियम ऐसीटेट (CH₃COONH₄) को गर्म करने पर ऐसीटैमाइड (CH₃CONH₂) प्राप्त होता है जबकि कैल्सियम ऐसीटेट (CH₃COO)₂Ca को गर्म करने पर ऐसीटोन प्राप्त होता है।
- ऐसीटिक अम्ल की लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में या सूर्य के प्रकाश में क्लोरीन से अभिक्रिया में मेथिल समूह के हाइड्रोजन परमाणु क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं।
- ऐसीटिक अम्ल का मुख्यतः उपयोग खरपतवारनाशी (Herbicide), कृत्रिम सिरका निर्माण में, कृत्रिम रेशे निर्माण में किया जाता है।
- ऐल्केन के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का हैलोजन परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन करने पर प्राप्त यौगिकों को ऐल्केनों के हैलोजन व्युत्पन्न कहते हैं। जैसे - CH₃X, CH₂-X, CH₂-X, CHX₃
- मेथेन के ट्राइहैलो व्युत्पन्न (CHX₃) हैलोफॉर्म कहलाते हैं।
- क्लोरोफॉर्म की सान्द्र HNO₃ से अभिक्रिया द्वारा क्लोरोपिक्रिन (युद्ध गैस व कीटनाशी) तथा ऐसीटोन के साथ संघनन से क्लोरीटोन (निद्राकारी औषधि) प्राप्त होते हैं।
- आइसोसायनाइड परीक्षण द्वारा क्लोरोफॉर्म की पहचान की जाती है। यह फेलिंग अभिकर्मक के साथ गर्म करने पर Cu₂O का लाल अवक्षेप देता है।
- क्लोरोफॉर्म के जल अपघटन, राइमर टीमन अभिक्रिया तथा कार्बिल ऐमीन अभिक्रियाओं से डाइक्लोरोमेथिलीन (:CCl₂) मध्यवर्ती स्पीशीज बनती हैं। (α-विलोपन अभिक्रिया)
- क्लोरोफॉर्म का उपयोग कीटनाशी (Insecticide), कृषि पीड़कनाशी (Agriculture Pesticides) बनाने व विलायक के रूप में किया जाता है।

अभ्यासार्थ प्रश्न

वस्तुनिष्ठ प्रश्न :-

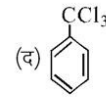
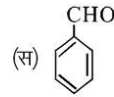
- कमरे के ताप पर फॉर्मिलिहाइड है -
(अ) गैस (ब) द्रव
(स) ठोस (द) इनमें से कोई नहीं
- किसके प्रयोग द्वारा ऐलिहाइडों और कीटोनों में विभेद किया जा सकता है -
(अ) टॉलेन अभिकर्मक (ब) सान्द्र H_2SO_4
(स) ऐसिड ऐनहाइड्राइड (द) कार्बोक्सिलिक अम्ल
- फॉर्मिलिहाइड की अमोनिया से अभिक्रिया का उत्पाद है -
(अ) फॉर्मिलिहाइड अमोनिया
(ब) हैक्सा-मेथिलीन-टेट्रा ऐमीन (यूरोट्रॉपिन)
(स) फॉर्मिलिहाइड
(द) मेथिल ऐमीन



- यह अभिक्रिया कहलाती है -
(अ) फ्रीस पुनर्विन्यास
(ब) लेडरर मानेसे अभिक्रिया
(स) कैनिजारो अभिक्रिया
(द) ऐल्डोल संघनन
- जब फॉर्मिलिहाइड को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिक्रित किया जाता है तो मेथेनॉल और सोडियम फॉर्मेट बनते हैं। यह अभिक्रिया कहलाती है -
(अ) पर्किन अभिक्रिया (ब) क्लेजिन अभिक्रिया
(स) कैनिजारो अभिक्रिया (द) ऐल्डोल संघनन
 - थायोनिल क्लोराइड है -
(अ) $SOCl_2$ (ब) S_2Cl_2
(स) SO_2Cl_2 (द) $CISO_3H$
 - ऐसीटिक अम्ल की किसके साथ अभिक्रिया कराने से ऐसीटिल क्लोराइड प्राप्त नहीं होता है -
(अ) $CHCl_3$ (ब) $SOCl_2$
(स) PCl_3 (द) PCl_5
 - $LiAlH_4$ द्वारा ऐसीटिक अम्ल को निम्न में परिवर्तित किया जाता है -
(अ) मेथेन (ब) मेथिल ऐल्कोहॉल
(स) ऐसीटिलिहाइड (द) एथिल ऐल्कोहॉल
 - ऐसीटिक अम्ल के कैल्सियम लवण के शुष्क आसवन से प्राप्त होता है -

- (अ) ऐसीटोन (ब) ऐसीटिलिहाइड
(स) एथेन (द) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

- $CH_3COOAg + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3 - Br + CO_2 + AgBr$
यह अभिक्रिया कहलाती है -
(अ) हुंसडीकर अभिक्रिया (ब) क्लोमैन्सन ऑक्सीकरण
(स) कैनिजारो अभिक्रिया (द) कोल्बे अभिक्रिया
- हैलोफॉर्म किसके ट्राइ हैलोजन व्युत्पन्न हैं -
(अ) एथेन के (ब) मेथेन के
(स) प्रोपेन के (द) बेंजीन के
- प्रकाश की उपस्थिति में वायु द्वारा क्लोरोफॉर्म के धीमे ऑक्सीकरण से निम्नलिखित यौगिक बनता है -
(अ) फॉर्मिल क्लोराइड (ब) फॉस्जीन
(स) ट्राइ क्लोरो ऐसीटिक अम्ल (द) फॉर्मिक अम्ल
- क्लोरोफॉर्म के एक नमूने को निश्चेतक के रूप में प्रयोग करने से पहले किससे परीक्षण किया जाता है -
(अ) $AgNO_3$ विलयन (ब) अमोनिकल $CuCl$
(स) शिफ अभिकर्मक (द) ल्यूकास अभिकर्मक
- जब ऐनिलीन विलायक के रूप में ऐल्कोहॉल का प्रयोग करने पर KOH की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म के साथ अभिक्रिया करती है तब एक कौनसा दुर्गन्धयुक्त यौगिक प्राप्त होता है -



- क्लोरोफॉर्म को सिल्वर चूर्ण के साथ गर्म करने पर प्राप्त होता है -
(अ) CH_4 (ब) CO_2
(स) C_2H_4 (द) C_2H_2

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न :-

- फॉर्मिलिहाइड का IUPAC नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए।
- फॉर्मिलिहाइड की PCl_5 से अभिक्रिया के उत्पाद का नाम लिखिए।
- मेटा फॉर्मिलिहाइड का संरचना सूत्र लिखिए।
- चिकित्सा के क्षेत्र में फॉर्मिलिहाइड के दो उपयोग लिखिए।
- $H-\overset{H}{\underset{|}{C}}=O + 2H \xrightarrow[\text{सान्द्र HCl}]{ZnHg^+} X + H_2O$ अभिक्रिया का नाम एवं उत्पाद X का सूत्र लिखिए।

21. ग्लेशियल ऐसीटिक अम्ल किसे कहते हैं?
22. ऐसीटिक अम्ल का IUPAC नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए।
23. ऐसीटिक अम्ल को NaHCO_3 से अभिक्रिया कराने पर कौनसी गैस निष्कासित होती है?
24. ऐसीटिक अम्ल का कृषि के क्षेत्र में उपयोग लिखिए।
25. ऐसीटिक अम्ल के निर्जलीकरण के उत्पाद का नाम एवं सूत्र लिखिए।
26. क्लोरोफॉर्म का IUPAC नाम एवं संरचना सूत्र लिखिए।
27. क्लोरोफॉर्म की शुद्धता की जांच कैसे की जाती है?
28. क्लोरोफॉर्म का रासायनिक सूत्र व उपयोग लिखिए।
29. क्लोरोफॉर्म का कृषि के क्षेत्र में उपयोग लिखिए।
30. क्लोरोफॉर्म की क्लोरीन से अभिक्रिया के उत्पाद का सूत्र व नाम लिखिए।
31. क्लोरीटोन का संरचना सूत्र एवं उपयोग लिखिए।

लघूत्तरात्मक प्रश्न :-

32. फॉर्मिलिहाइड के भौतिक गुण लिखिए।
33. फॉर्मिलिहाइड का टॉलेन परीक्षण क्या है? समझाइए।
34. फॉर्मिलिहाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए – (1) HCN (2) मेथिल ऐल्कोहॉल
35. फॉर्मिलिहाइड की अमोनिया से अभिक्रिया का समीकरण लिखकर उत्पाद का संरचना सूत्र लिखिए।
36. कैनिजारो अभिक्रिया को समझाइए।
37. कोल्बे संश्लेषण को समझाइए।
38. ऐसिटिक अम्ल के भौतिक गुण एवं दो मुख्य उपयोग लिखिए।
39. हुंसडीकर अभिक्रिया समझाइए।
40. एस्टरीकरण को उपयुक्त उदाहरण सहित समझाइए।
41. शिमट अभिक्रिया समझाइए।
42. विकाबोक्सिलीकरण क्रिया को प्रदर्शित करने के लिए उपयुक्त समीकरण लिखिए।
43. क्लोरोफॉर्म के भौतिक गुणधर्म लिखिए।
44. क्लोरोफॉर्म को गहरे रंग की बोतलों में क्यों रखा जाता है?

45. क्लोरोफॉर्म के जल अपघटन की अभिक्रिया को समझाइए।
46. कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया लिखिए।
47. राइमर-टीमन अभिक्रिया समझाइए।
48. क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित से अभिक्रियाओं के समीकरण लिखिए –
(1) सान्द्र HNO_3 (2) सूर्य के प्रकाश में Cl_2 से।
49. क्लोरोफॉर्म के मुख्य उपयोग लिखिए।

निबन्धात्मक प्रश्न :-

50. फॉर्मिलिहाइड की निम्नलिखित के साथ अभिक्रियाएं लिखिए—
(1) CH_3MgBr (2) NH_4OH (3) 2, 4-डाइ नाइट्रो फेनिल हाइड्रोजीन (4) फेलिंग अभिकर्मक से (5) PCl_5 (6) सेमीकार्बेजाइड
51. निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए –
(1) फॉर्मिलिहाइड का बहुलकीकरण (2) मिश्रित कैनिजारो (3) लेडरर मानेसे अभिक्रिया (4) दो α -H वाले ऐलिहाइडों के साथ संघनन अभिक्रिया।
52. ऐसीटिक अम्ल की निम्न के साथ अभिक्रियाएं लिखिए –
(1) SOCl_2 (2) NH_3 (3) PCl_5 (4) NaHCO_3 (5) Cl_2
53. निम्नलिखित को कैसे प्राप्त करेंगे –
(1) ऐसीटिक अम्ल से ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (2) कैल्सियम ऐसीटेट से ऐसीटोन (3) ऐसीटिक अम्ल से एथेनॉल (4) ऐसीटिक अम्ल से मेथिल ऐसीटेट
54. क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित के साथ अभिक्रियाएं दीजिए –
(1) ऐसीटोन (2) सिल्वर चूर्ण (3) सूर्य के प्रकाश में Cl_2 (4) क्षारक की उपस्थिति में फीनॉल से।
55. (a) क्लोरोफॉर्म की निम्नलिखित अभिक्रियाओं को समझाइए—
(1) ऑक्सीकरण (2) अपचयन
(b) क्लोरोफॉर्म के उपयोग तथा परीक्षण लिखिए।

उत्तरमाला

1. (अ) 2. (अ) 3. (ब) 4. (ब) 5. (स) 6. (अ) 7. (अ)
8. (द) 9. (अ) 10. (अ) 11. (ब) 12. (ब) 13. (अ) 14. (ब)
15. (द)