



TARTU ÜLIKOO L

ORGAANILISE KEEMIA
PRAKTIKUMI ÜLDJUHEND

TARTU 1991

TARTU ÜLIKOOL
Orgaanilise keemia kateeder

ORGAANILISE KEEMIA PRAKTIKUMI
ÜLDJUHEND

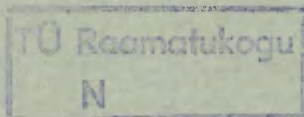
M. Hõrak, H. Timotheus,

A. Tuulmets

Teine trükk

TARTU 1991

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus
20. märtsil 1991.a.



© Tartu Ülikool. 1985

Sisukord

1. Praktikumi sisu ja struktuur	4
2. Füüsikaliste konstantide määramine	6
3. Solventide puhastamine ja kuivatamine	12
4. Sünteesi ettevalmistamine ja teostamine	25
5. Analüüsitöö põhimõtted	30
6. Õppevahendid	32

1. PRAKTIKUMI SISU JA STRUKTUUR

Orgaanilise keemia praktikumi eesmärk on süvendada ning kinnistada orgaanilise keemia kursuses antavaid teadmisi, eelkõige aga anda keemikule vajalikke oskusi ning kogemusi töös orgaanilise keemia laboratooriumis.

Praktikum toimub kahel semestril. Esimese semestri jooksul harjutatakse kvalitatiivset orgaanilist analüüsi ning õpitakse laboratooriumitehnikat, s.t. orgaaniliste ainete eraldamise ning puhastamise mitmesuguseid protseduure. Teine semester on pühendatud orgaanilisele sünteesile ning lõpeb hindelise literatuursünteesi tööga.

Esimese semestri programm on tavaliselt järgmine: 1. Füüsikaliste konstantide määramine. 2. Elementanalüüs. 3. Segu analüüs. 4. Individuaalse ühendi identifitseerimine. 5. Laboratoorse töö tehnika: aparatuuri koostamine, ümberkristalliseerimine, fraksioneeriv destillatsioon, vaakuumdestillatsioon, veeaurdestillatsioon, õhukese kihi kromatograafia. 6. Solventi puhastamine. 7. Segu lahutamine (kahekomponendilise tundmatu segu lahutamine koos ainete puhtuse kontrolliga).

Füüsikaliste konstantide määramine (pt. 2). Kuna kõigis sünteesitöödes identifitseeritakse produkt ning hinnatakse selle puhtus füüsikaliste konstantide alusel, on viimaste täpse määramise oskus väga oluline. Opeülesandeks on määrata tundmatu aine sulamistemperatuur ning tundmatu vedeliku tihedus ja murdmisnäitaja.

Analüüsitööd on kirjeldatud pt. 5. Esmased abimaterjalid on eestikeelsed /8,9/. Keskmine üliõpilane kulutab analüüsitöödele 3-4 praktikumi.

Laboratoorse töö tehnika õppimine algab teoreetiliste aluste omandamisega, milleks on olemas vastav materjal /3,4/. Selle kõrval võib kasutada ka lihtsamat, mittekeemikutele määratud väljaannet /5/. Tööde järjekord on suvaline ning sõltub sellest, millal aparaat vabaneb. Töötamise loa saamiseks tuleb iga üksiku töö eel siendada kollokvium. Töö protokollitakse ning töö tulemused, puhastatud ained ja nende rüh-

sikalised konstandid, esitatakse juhendajale töö arvestamiseks. Solvendi puhastamine (pt. 3). See on vajalik eeltöö sünteasidele ning viiakse läbi ja vormistatakse üldjoonetes nii nagu viimasedki (pt. 4).

Segu lahtutamine on esimese semestri lõputöö ning täieline kontroll üliõpilase tehnilistele oskustele ja tema võimele lahendada orgaanilise keemia lihtsamaid probleeme. Tuleb kindlaks teha, millistest ainetest segu koosneb, leida sobivad keemilised ja füüsikalised moodused ainete eraldamiseks ning koostatud tööplaan praktiliselt teostada.

Sünteesid. Praktikum teise semestri vältel tuleb teostada rida sünteesi. Konkreetsed sünteesid valib õppejõud selliselt, et üliõpilane saaks praktikumi vältel harjutada erinevaid laboratoorse töö võtteid ja sünteesimeetodeid. Ei tohi unustada, et sünteesitööde eesmärgiks pole paljalt töö tehnika õppimine, vaid üksiti ka teoreetiliste teadmiste süvendamine ja rakendamine. Seepärast tuleb kõigepealt tutvuda antud sünteesi teoreetilise tagapõhjaga (protsessi keemiline olemus, reaktsioonide mehhanismid, kõrvalreaktsioonid, analoogilised sünteesid) ja õiendada kollokvium, alles seejärel saadakse luba asuda praktilise töö juurde. Õppevahenditeks on õpikud ja nn. teoreetikum /6/, kuid sageli tuleb kasutada ka teatmaterjale, monograafiaid jm. Tööde ettevalmistamine, teostamine ja vormistamine on kirjeldatud pt. 4.

Literatuursüntees lõpetab orgaanilise keemia praktikumi. Selle sisuks on mingi orgaanilise ühendi valmistamine kirjandusest otsitud eeskirja järgi. Metoodiline juhend /10/ on trükitud. Tööülesanne antakse kätte praktikumi teise semestri algul. Kuna sünteesile eelneb kogu kättesaadava teatmekirjanduse läbitöötamine, tuleb literatuursünteesiga alustada kohe semestri algul. Tööks referatiivkirjandusega kulub 1,5 - 2 kuud, materjalide läbitöötamiseks peaks varuma ühe kuu ning vähemalt üks kuu semestri lõpust tuleb jätta praktiliseks tööks ning töö vormistamiseks.

Orgaanilise keemia praktikumi edukaks, tähtaegseks

sooritamiseks on kindlasti vaja juhendada alljärgnevatest nõuannetest.

Ärge jätke praktikume vahele ega hilinege tööle. Valmistuge korralikult igaks praktikumiks. Kogu teoreetiline ja ettevalmistav kirjalik töö tehke kodus või raamatukogus. Praktikumi aeg varuge praktiliseks tööks ja kasutage see maksimaalselt ära. Möödapääsmatu on hoida üheaegselt käigus vähemalt 2, isegi 3 tööd (sünteesi), nii võite kauakestvate, suhteliselt vähest tähelepanu nõudvate protsesside ajal (keetmised, destillatsioon jms.) panna üles järgmist sünteesi, määrata ainete füüsikalisi konstante jne. Kõike seda võimaldab põhjalik ettevalmistus, töö täpne planeerimine, läbimõeldud tegutsemine.

Suuremaks, kuid kahjuks sagedasemaks verks on pealiskaudne valmistumine praktikumiks. See toob kaasa eksimised töös, töö ebaõnnestumise ning sunnitud kordamise. Läbikukkumine kollektiviumil võtab ära õiguse järgmise töö juurde asumiseks ning toob seega kaasa suure ajakaotuse. Ärge unustage, et ühe praktikumi kestus on 6 - 7 tundi. Kui te selle kasutate väljaspool praktikumiette nähtud töö tegemiseks, on praktiliseks tööks vajaliku aja kaotus korvamatu.

2. FOOSIKALISTE KONSTANTIDE MÄÄRAMINE



2.1. Sulamistemperatuuri määramine

Sulamistemperatuur on väga oluline füüsikaline konstant tahkete ainete identifitseerimisel ja puhtuse hindamisel. Sulamistemperatuuriks nimetatakse temperatuuri (või temperatuurivahemikku), mille juures tahke ja vedel faas on tasakaalus. Ruhtad ained sulavad kindlal temperatuuril või kitsas temperatuurivahemikus, samuti on neil sulamistemperatuur üldiselt kõrgem kui vastavatel ebapuhastel ainetel. Seetõttu saab sageli hinnata aine puhtust, võrreldes tema sulamistemperatuuri kirjanduses antuga. Kui aine sulamistemperatuur ei muutu pärast korduvat ümberkristalliseerumist, võib seda ainet pidada puhtaks.

Sulamistemperatuuri määratakse tavaliselt kapillaaris. Puhtast ja kuivast klaastorust (\varnothing 5 - 7 mm) tõmmatakse kapillaar läbimõõduga 1 - 1,5 mm. Kapillaarist lõigatakse mõnekümne mm pikkune tükk nii, et üks ots oleks laiem (hõlbus-
tab ainega täitmist). Teine, peenem ots sulatatakse kinni. Et uuritav aine oleks kapillaaris tihedalt, asetatakse lau-
le püsti, otsaga vastu lauda vähemalt 50 cm pikkune klaas-
toru, mille sees lastakse uuritava ainega täidetud kapil-
laari kukkuda (kinnijoodetud ots allpool) mitu korda, kuni
aine täidab tihedalt kapillaari kinnijoodetud otsa (mõne mm
pikkuselt). Täidetud kapillaar kinnitatakse kummirõnga või
vaskraadiga termomeetri alumise otsa külge nii, et uuritav
aine asuks Hg-reservuaari keskpäigas. Termomeeter koos ka-
pillaariga kinnitatakse kummikorgi abil katseklaasi, mis oma-
korda asetatakse vedelikuga täidetud seisukolbi (samuti kor-
gi abil), nii et termomeetri Hg-reservuaar asetseks võima-
likult vedeliku keskel. Korkidesse tuleb lõigata lõhed, et
seade ei oleks hermeetiline. Kui määratav sulamistemperatuur
on $< 95^\circ$, kasutatakse kolvis vedelikuna vett, üle 95° H_2SO_4 ,
glütseriini või läbipaistvat õli. Kolb kinnitatakse kapa abil
stativi külge, toetatakse alt rõnga ja asbestvõrguga ning
kuumutatakse alt gaasipõletiga. NB! Kolb kinnitada korrali-
kult, kuuma H_2SO_4 -ga täidetud kolvi ümberminek või purune-
mine võib põhjustada raskeid õnnetusi.

Temperatuuri võib tõsta algul kiiresti, $\sim 20^\circ$ allpool
oodatavat sulamistemperatuuri aga mitte kiiremini kui 1° /
min. Kui aine hakkab sulama, tuleb temperatuuri tõsta veel-
gi aeglasemalt ($0,2^\circ$ /min.). Fikseeritakse temperatuur, mil-
le juures vedel faas hakkab tekkima, ja temperatuur, mille
juures tahke faas kaob. Paljude puhaste ainete jaoks on see
vahemik väga kitsas ($\approx 0,5^\circ$). Seadet valgustatakse küljelt
lambiga ning aine sulamist kapillaaris jälgitakse luubi abil.

Viimasel ajal kasutatakse kolvi asemel sageli mitmesu-
guseid elektrilise küttega seadmeid, kus termomeeter koos
kapillaariga paigutatakse küttemähise sisse. Temperatuuri
tõusu kiirust reguleeritakse autotrafo abil. Elektrilise
küttega seadmed on mugavad ja käsitlemiseks ohutud.

Sulamistemperatuuri määramisel tuleb jälgida ka seda,

kas aine hakkab enne sulamist või sulades lagunema (värvu-
se tumenemine, gaaside eraldumine). Sel juhul tuleb tempe-
ratuuri tõsta võimalikult kiiresti, et aine ei jõuaks enne
sulamist laguneda.

2.2. Suhtelise tiheduse määramine

Tiheduseks nimetatakse mingi ainehulga massi ja ruum-
ala suhet (dimensioon SI süsteemis kg/m^3), erikaaluks ai-
nehulga kaalu ja ruumala suhet (dimensioon SI süsteemis
 N/m^3). Laboratooriumis määratakse tavaliselt suhteline ti-
hedus (suhteline erikaal). See kujutab endast uuritava ai-
ne ja standardaine (tavaliselt vesi) tiheduste (erikaalu-
de) suhet ning on dimensioonita suurus. Suhteline tihedus
ja suhteline erikaal on seega arvuliselt võrdsed. Tihedus
(erikaal) sõltub oluliselt temperatuurist (ainete ruumpai-
sumine), seetõttu tuleb tiheduse määramisel alati fiksee-
rida temperatuur.

Suhtelist tihedust määratakse enamasti vedelike jaoks,
ta on nende identifitseerimisel ning puhtuse hindamisel
tähtsaks kriteeriumiks.

2.2.1. Suhtelise tiheduse määramine püknomeetriga

Seda võtet kasutatakse laboratooriumis vedelike suh-
telise tiheduse määramisel kõige sagedamini. Püknomeeter ku-
jutab endast väikest mootkolbi, mis on varustatud lihvkor-
gi ja kaelal oleva mootkriipsuga. Püknomeetri ruumala on
tavaliselt 1, 2, 3, 5, 10 või 20 ml, kusjuures püknomeet-
rile märgitud ruumala on ainult orienteeriv.

Püknomeeter peab olema küllalt peene kaelaga, vastasel
juhul on vedeliku ruumala määramine ebatäpne (väike viga
vedeliku nivoo asupaiga hindamisel kriipsu suhtes toob kaa-
sa suhteliselt suure vea vedeliku ruumala määramisel). Pük-
nomeeter pestakse kroomseguga, destilleeritud veega ja lõ-
puks atsetooniga. Pesemise hõlbustamiseks ning püknomeetri
täitmiseks valmistatakse kapillaarpipetid. Pärast atsetoo-
niga pesemist püknomeeter kuivatatakse, pistes temasse ka-
pillaarpipeti, mis on ühendatud veejoapumbaga, ning tõmma-

tes läbi püknomeetri õhujoa. NB! Püknomeetrit ei tohi kuivatada kuivatuskapis (mõõtnõu)!

Kuiv püknomeeter kaalutakse analüütilistel kaaludel 0,1 mg täpsusega, täidetakse kapillaarpipeti abil destilleeritud veega (pisut üle mõõtkriipsu), riputatakse peene traadi otsas termostaati (kaelani vette) ja hoitakse seal määramistemperatuuril vähemalt 15 min. Seejärel, võttes püknomeetri ainult mõneks sekundiks termostaadist välja, viiakse nivoo püknomeetri kaelas täpselt mõõtkriipsuni, eemaldades üleliigse vedeliku väga peene otsaga kapillaarpipeti või filterpaberist lõigatud kitsa kiilukese abil. Tuleb jälgida, et püknomeetri kaela siseseinale ülalpool nivood ei jääks veetilku. Edasi kuivatatakse püknomeeter väljastpoolt ja kaalutakse uuesti, tühjendatakse veest, pestakse atsetooniga ja kuivatatakse nagu ülal kirjeldatud. Lõpuks täidetakse püknomeeter uuritava vedelikuga, termostateeritakse ja viiakse vedeliku nivoo mõõtkriipsuni täpselt nagu vee puhul kirjeldatud. Suhteline tihedus arvutatakse järgmiselt (täpsusega 4 kohta pärast koma):

$$d_t^t = \frac{P_x - P_0}{P - P_0}$$

kus: t - määramise temperatuur

P_0 - tühja püknomeetri kaal

P - veega täidetud püknomeetri kaal

P_x - uuritava vedelikuga täidetud püknomeetri kaal.

Sageli arvutatakse d_t^t ümber suhteliseks tiheduseks 4 °C juures oleva vee suhtes, mille absoluutne tihedus on 1,000:

$$d_4^t = d_t^t \cdot D_{t20}^{H_2O}$$

$D_{t20}^{H_2O}$ - vee absoluutne tihedus määramise temperatuuril. $D_{20}^{H_2O} =$

$$= 0,9982; D_{25}^{H_2O} = 0,9971.$$

2.2.2. Suhtelise tiheduse määramine areomeetriga

Areomeeter on ujuk, mille kael on varustatud suhtelise tiheduse skaalaga. Tiheduse määramine areomeetriga toimub

tavaliselt m^ootsilindris ning vedeliku hulk peab olema siin k^ullalt suur (v^ahemalt m^onik^ummend ml). Vedeliku tihedus loetakse areomeetri skaala sellelt kohalt, milleni ulatub vedeliku nivoo, kui areomeeter ujub vedelikus vabalt ning vertikaalasendis. Uks areomeeter on ette n^ahtud suhteliselt kitsa tiheduste piirkonna jaoks, areometreid kasutatakse tavaliselt komplektina (tiheduste piirkond 0,600 - 2,000). Tiheduse m^aaramise t^apsus areomeetri puhul on m^arksa v^aiksem kui p^uknomeetri puhul (kuni 3 kohta p^arast koma). Eeliseks on aga m^aaramise lihtsus ja kiirus; saab m^aarata ka v^aga viskoosete vedelike tihedust.

2.3. Murdumisn^aitaja m^aaramine

Murdumisn^aitaja, kui v^ord selle m^aaramine on v^aga kiire ja lihtne ning n^ouab ainult paar tilka vedelikku, on uks paremaid v^otteid vedelate orgaaniliste ainete identifitseerimiseks ja nende puhtuse hindamiseks, samuti vedela segu koostise muutumise j^algmiseks t^oo (destillatsioon, vedelik-kromatograafia) k^aigus.

Tavalised laboratoorsed seadmed murdumisn^aitaja m^aaramiseks (Abbe' t^uupi refraktomeetrid) annavad murdumisn^aitaja t^apsusega $\sim 0,0002$ uhikut. Selliste refraktomeetrite p^ohiosaks on 2 kiilukujulist prisma. Kumbki prisma on paigutatud termostateeritavasse kesta, mis on omavahel liikuvalt (hingede abil) uhendatud. Prismade pindadest, mis uksteisega kokku puutuvad, on uks matt, teine peegelsile. Murdumisn^aitaja m^aaramiseks uhendatakse prismade vees^argid voolikute abil termostaadiga ja lastakse termostaadil t^ootada kuni vajaliku konstantse temperatuuri saavutamiseni. Siis avatakse prismade vahe, uuritav vedelik (1 - 2 tilka) paigutatakse klaaspulga v^oi kapillaari abil (ettevaatlikult, mitte puutuda klaasiga vastu prisma pinda) alumise prisma pinna-le. Prismade vahe suletakse ning vaadatakse refraktomeetri vaateavasse, suunates valgusallika valguse kas otse v^oi vastava peegli abil prisma v^alimisest avast sisse. Okulaar fokuseeritakse nii, et skaala ja niitrist oleksid selgesti n^aha. Edasi p^oo^oratatakse nupu v^oi k^ae^apideme abil prismade s^us-

teemi, kuni vaatevälja ilmub heleda ja tumeda piirkonna vaheline piir. Kui piir on ebaterav ja värviline (punane või rohekassinine), keeratakse kompensatorit, mis on tavaliselt paigutatud vaatetoru külge, kuni piir muutub teravaks ja värvituks (halliks). Lõpuks seatakse piir prismade süsteemi ettevaatliku pööramise abil täpselt niitristi keskohta ja määratakse piiri või mõõtkriipsu asukoha järgi skaalal lugem (murdumismäitaja arvuline väärtus). Viimane numbriline koht määratakse silma järgi, jaotades skaala väikseima jaotuse mõttes 5 osaks.

Pärast määramist liigutatakse heleda ja tumeda piirkonna piir paigast ära (nii ühele kui teisele poole), viiakse niitrist keskele tagasi ja loetakse skaalalt uuesti murdumismäitaja väärtus. Saadud 3 - 5 tulemusest leitakse keskmine. Murdumismäitajat, nagu tihedustki, määratakse tavaliselt 20 või 25 °C juures. Ta sõltub temperatuurist üsna tunduvalt (temperatuuri tõustes 1 kraadi võrra väheneb murdumismäitaja ~ 0,0005 ühiku võrra).

Tavalise (päevavalguse või hõõglambi) valguse abil määratud murdumismäitajat tähistatakse n_D^t (ülemine indeks näitab määramistemperatuuri, alumine naatriumi D-joont, mis tavalise valguse spektris on kõige intensiivsem).

Aeg-ajalt tuleb refraktomeetrit täiendavalt justeerida. Selleks kasutatakse destilleeritud vett ($n_D^{20} = 1,3330$) või mõnda teist puhast ning tuntud murdumismäitajaga vedelikku, millega määratakse murdumismäitaja tavalisel viisil. Algul asetatakse mõõtkriips skaalal täpselt antud standardaine murdumismäitaja väärtusele vastavale kohale, seejärel kontrollitakse, kas heleda ja tumeda piirkonna piir satub täpselt niitristi keskohta. Kui see pole nii, nihutatakse piir täpselt niitristi keskohta spetsiaalse otsvõtme abil, mille kasutamishend on toodud refraktomeetri instruksioonis. Et samal põhimõttel töötavate refraktomeetrite konstruktsioonid võivad olla küllaltki erinevad, tuleb enne refraktomeetri kasutamist tingimata tutvuda tema instruksiooniga.

3. SOLVENTIDE PUHASTAMINE JA KUIVATAMINE

Puhtad ja kuivad aolendid omavad suurt tähtsust nii orgaanilises sünteesis kui ka reaktsioonide mehhanismi ja kiineetika probleemide lahendamisel. Olenevalt töö eesmärgist püstitatakse ka erinevad nõuded solvendi kuivuse- ja puhtusastme suhtes.

Käesolev peatükk ei vasta sisuliselt käsiraamatu mahule, vaid tuues ära mõningad võimalikud puhastusmeetodid, on käesoleva praktikumi konkreetseks tööjuhendiks.

Solventides leiduvad lisandid eemaldatakse võimaluse korral sobivate keemiliste reaktsioonide abil.

Vee sidumiseks lisatakse tavaliselt anorgaanilisi ühendeid (ca 3 % massist), mis seovad vee kas keemilise reaktsiooni tulemusena või moodustavad veega kristallhüdraadid.

Juhul, kui kuivatatavas solvendis on vett palju, võib kuivatava aine vesilahus moodustada eraldi kihi. See tuleb eraldada jaotuslehtri abil, valada lahustikiht kuiva kolbi ja lisada uus kogus kuivatavat ainet. Kuivatamine on tavaliselt aeganõudev protsess. Mõnikord on võimalik seda kiirendada, kuumutades solventi vastava kuivatava ainega püstjahutiga kolvis.

Reeglina peaks kuivatatav lahus seisma kuivataval agendil vähemalt ööpäev. Kui kuivatavat ainet on piisavalt olnud, siis hõljub see vabalt kolbi liigutades lahuses (ei ole pakkunud).

Enamik orgaanilisi solvente on väga tule- ja plahvatusohtlikud. Seepärast tuleb nendega töötamisel täpselt jälgida ohutust tagavaid võtteid. Kuivad lahustid on ka äärmiselt hõrkoopsed, seetõttu tuleb neid töödelda seadmeis, kuhu välisõhk pääseb ainult läbi CaCl_2 -toru. (Jälgida, et aparaat ei oleks umbne!).

Puhastamisel ja kuivatamisel on tihti solvente vaja töödelda metalse naatriumiga. Siin tuleb rangelt silmas pidada vajalikke ohutustehnika nõudeid. Metalset Na hoitakse petrooleumi all. Na puhastamiselära lõigatud metallitükikesed tuleb tagasi panna kas petrooleumisse või etüülalkoholi sisse, kus naatrium reageerib kahjutuks alkoholaadiks (ettevaatust lahutise tulega, eraldub vesinik!). Metalse naatriumiga kuumutamist tuleb teostada õlivannil (mitte vesivannil!), reguleeri-

des õlivanni temperatuuri vajalikule kõrgusele kontaktermomeetri abil.

Viimane etapp solvendi kuivatamisel on tema destilleerimine. Destillatsioon teostatakse reeglina fraktsioneeriva destillatsiooni seadmega. Tuleb rangelt jälgida, et kõik aparaaturiosad oleksid kuivad ning aparaatuur ühendatud välisõhuga CaCl_2 -toru kaudu, mis on kinnitatud alonzi külgharutoru külge.

Kui vee sidumine toimub kristallhüdraadi moodustamisega (näit. CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4), siis tuleb enne destilleerimist solvent filtreerida kuiva kurdifiltri abil destillatsioonikolbi. Kristallhüdraadid on ebapüsivad ühendid ning kõrgemal temperatuuril nad lagunevad vee eraldamisega.

Juhul kui kuivatava ainega (Na , CaO , BaO , P_2O_5) moodustub püsiv keemiline ühend, võib destilleerida kuivatava aine pealt.

Destilleerimisel reguleeritakse kuumutusseadme temperatuur kontaktermomeetri abil umbes $25\text{ }^\circ\text{C}$ kõrgemaks, kui on vedeliku keemistemperatuur.

Destilleerimisel tuleb võtta alati eeljooks eraldi vastuvõtjasse. Eeljooksu võetakse seni, kuni on saavutatud õige keemistemperatuur. Juhul, kui keemistemperatuur juba destillatsiooni algul vastab õigele väärtusele, võetakse ikkagi 10-15 ml eeljooksu, millega tagatakse n.õ. aparaatuuri läbipese mine.

Põhifraktsioon kogutakse kolbi, mis on eelnevalt koos korgiga kaalutud.

Destillatsiooni vältel märgitakse üles nii eeljooksu kui ka põhifraktsiooni keemistemperatuuri vahemik. Puhtal solvendil määratakse suhteline tihedus ja murdumisnäitaja.

Destillatsioonikolbi ei tohi kuivaks aurustada. Destillatsiooni lõpetamise järel peale aparaatuuri jahtumist tuleb teha aktiivsed kuivatavad reagentid kahjutuks - mingil juhul ei tohi neid otseselt visata valamusse või prügikasti.

Metalse Na tükid viiakse tehnilisse etüülalkoholi, kus Na reageerib alkoholaadiks; CaH_2 valatakse üle alkoholi vesilahusega, LiAlH_4 tehakse kahjutuks etüülatsetaadi toimel. P_2O_5 -ga nõud lastakse mõned tunnid seista lahtiselt tõmbe all

ja siis valatakse üle suure hulga veega. CaO-le lisatakse vett (ettevaatust, tekib sööbiva toimega kustutatud lubi) ja valatakse õue prügikasti.

Järgnev tabel annab juhiseid selle kohta, milliseid kuivatavaid vahendeid võib kasutada kindlate ühendiklasside kuivatamiseks.

Üldreeglina peab arvestama seda, et väga aktiivseid reagente Na, CaH₂, LiAlH₄, H₂SO₄, P₂O₅ kasutatakse vee sidumiseks alles pärast seda, kui suurem osa vett on seotud näit, veevabade sooladega (CaCl₂, Na₂SO₄).

Kuivatavad vahendid ei ole universaalsed ning tuleb alati jälgida, et nad ei reageeriks kuivatatava solvendiga. Inertsed kuivatavad ained on MgSO₄, Na₂SO₄, molekulaarsõelad.

3.1. Kasutatavad kuivatusvahendid

Orgaanilise ühendi klass	Soovitav kuivatav vahend	Kuivatamiseks keelatud
Alkaanid, alkeenid, tsükloalkanid, aromaatsed s.v., eetrid	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Na, P ₂ O ₅ , LiAlH ₄ , CaH ₂	
Süsivesinike halogeenderivaadid	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , P ₂ O ₅	Na, LiAlH ₄ , CaH ₂
Alkoholid	K ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , BaO, CaO, CuSO ₄	CaCl ₂ , P ₂ O ₅
Aldehüüdid, ketoonid	Na ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , MgSO ₄	KOH, CaO, Na P ₂ O ₅
Estrid	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , K ₂ CO ₃	Na, CaO
Karboksüülhapped	Na ₂ SO ₄ , MgSO ₄	KOH, NaOH, CaO Na, K ₂ CO ₃
Aminid ja orgaanilised alused	KOH, NaOH, CaO, CaCO ₃ , K ₂ CO ₃ , BaO, Na (ainult tert.amiinid)	CaCl ₂ , P ₂ O ₅

3.1.1. Molekulaarsõelad

Sünteesilised tseoliidid (alumosilikaadid) on ained, mille pooride läbimõõdud võimaldavad selektiivselt adsorbeerida molekule ning neid kasutatakse tihti solventide puhastamiseks ja kuivatamiseks.

Pooride läbimõõt Å	Adsorbeeritavad molekulid
3	H ₂ O; NH ₃ ; efektiivne polaarsete solventide kuivatamisel
4	H ₂ O; EtOH; H ₂ S; CO ₂ ; SO ₂ ; C ₂ H ₆ ; O ₂ H ₆ jt. efektiivne mittepolaarsete vedelike ja gaaside kuivatamiseks
10	Väga efektiivne heksametüülfosforamiidi kuivatamisel (adsorbeerib dimetüülamiini)

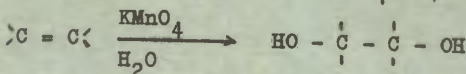
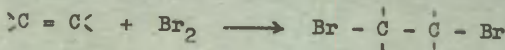
3.2. Solventide puhastamismeetodid

Petrooleeter, bensiin, ligroin

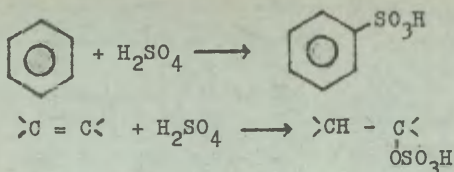
Kõik nimetatud solventid koosnevad alkaanide segust, liisandiks võivad olla alkeenid ja aromaatsed süsivesinikud.

Petrooleetri keemispriid: 30 - 70 °C, bensiinil 70 - 90 °C ja ligroinil 90 - 110 °C.

Küllastamatuse (alkeenide) kindlakstegemiseks tehakse proov 2 - 3 %-lise broomi lahusega tetrakloorisüsinikus ja 2% lise kaaliumpermanganaadi vesilahusega. Lahuste valastumine viitab alkeenide olemasolule:



Alkeenide ja aromaatsete süsivesinike eemaldamiseks kasutatakse kontsentreeritud väävelhapet, mille toimel moodustuvad kas vees lahustuvad sulfoonhapped (areenidest) või väävelhappe poolestrid (alkeenidest).



Petrooleetrit, bensliini või ligroiini loksutatakse jaotuslehttris kolm korda 1/10 ruumala kontsentreeritud väävelhappega. Alumine happe kiht eemaldatakse, orgaanilist kihti pestakse veega, 10%-lise naatriumkarbonaadi lahusega (ettevaatust, eraldub CO_2 !), veelkord veega ja kuivatatakse veevaba kaltsiumkloriidiga. Peale filtreerimist lisatakse solvendile Na-tükikesi või pressitakse Na-traati ja destilleeritakse sealt pealt.

Ettevaatust! Nimetatud solvendid on väga tule- ja plahvatusohtlikud.

Heksaan. Heptaan

Nii heksaan kui ka heptaan moodustavad veega aseptroopse segu:

heksaan 94 %	}	kt° 62 °C;	heptaan 87 %	}	kt° 79 °C
vesi 6 %		veesi 13 %			

Heksaani ja heptaani puhastatakse ja kuivatatakse analoogiliselt petrooleettrile.

Heksaan ja heptaan on tuleohtlikud!

Benseen. Tolueen

Moodustavad veega aseptroopsed segud:

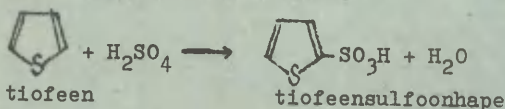
benseen 91 %	}	kt° 68 °C;	tolueen 80 %	}	kt° 85 °C
vesi 9 %		vesi 20 %			

Tehniline benseen sisaldab lisandina ca 0,05 % tiofeeni, tolueen α -metüültiofeeni, mida ei ole võimalik ka fraktsioneeriva destillatsiooni teel eraldada põhialele väga lähedaste keemistemperatuuride tõttu.

Tiofeeni esinemine tehakse kindlaks järgmise värvireaktsiooni abil: 3 ml benseeni või tolueeni loksutatakse läbi

mõne ml lahusega, mis sisaldab 10 mg isatiini 10 milliliitris kontsentreeritud väävelhappes ning jäetakse seisma 15 - 20 minutiks; väävelhappe kihi värvumine sinakasroheliseks viitab tiofeeni olemasolule.

Tiofeeni eemaldamiseks võib kasutada tema sulfoonimist kontsentreeritud väävelhappe toimel, sest tiofeen reageerib tunduvalt kergemini kui benseen:



Tehnilist benseeni loksutatakse ca poole tunni vältel (mehaanilisel loksutil või mehaanilise segajaga) kontsentreeritud väävelhappes, mida võetakse iga kord 1/10 benseeni mahust. Töötlemist väävelhappes jätkatakse seni, kuni happe kiht jääb värvusetuks või nõrgalt kollakaks (kontrollproov isatiiniga!) Peale happekihi eemaldamist pestakse benseen jaotuslehtis kaks korda veega, 10 %-lise naatriumhüdrosiidi lahusega happejääkide eemaldamiseks ja veel kord veega. Vee kihi eraldamise järel valatakse benseen kuiva kolbi, lisatakse sinna veevaba kaltsiumkloriid ning jäetakse seisma. CaCl_2 filtreeritakse, benseenile lisatakse oksiidikihist puhastatud metalse naatriumi tükikesi või pressitakse sisse Na-traati ning destilleeritakse sellelt.

Analüütiliselt puhas benseen ja toluen (чда, без тиофена) kuivatatakse kaltsiumkloriidiga ja destilleeritakse fraktsioneerivalt metalse naatriumi pealt.

Benseen ja toluen on tuleohtlikud!

Etanool

Etanooli rektifikaat on alkoholi ja vee aseptroopne segu, mis sisaldab 95,6 % etanooli ja 4,4 % vett.

Etanooli absolutiseerimiseks kasutatakse kaltsiumoksiidi. Viimane seob alkoholist suurema osa vett ja saadakse ca 99,5 %-line nn. absoluutne etanool



Soovitav on kasutada värskelt valmistatud või värskelt kuumutatud kaltsiumoksiidi. Selleks kuumutatakse muhvelah-

tagada vee sisaldust mitte üle 0,005 %.

Etüülalkohol on kergestisüttiv vedelik!

Metanool

Metanool ei moodusta veega aseptroopset segu ning sünteetiline metanool sisaldab vett kuni 1 %.

Metanooli kuivatamiseks kasutatakse tavaliselt metallset magneesiumi. Metanooli ja magneesiumi vahelise reaktsiooni tulemusena moodustunud alkoholaat reageerib kohe alkoholis leiduva veega:



250 ml ümarkolbi pannakse 1 g magneesiumilaaste, joodikristallike katalüsaatoriks ja 30 ml metanooli. Kolb sulletakse püstjahutiga, mis on varustatud CaCl_2 -toruga. Reaktsioonisegu kuumutatakse vesivannil kuni joodi värvus on kadunud (kui vesinikku eraldub aeglaselt, lisatakse veel joodikristallike) ning jätkatakse kuumutamist, kuni kogu magneesium on reageerinud ning moodustunud valge sültjas alkoholaadi sade. Peale jahtumist lisatakse läbi jahuti veel 125 ml metanooli ja segu kuumutatakse 30 minuti vältel. Püstjahuti asendatakse deflegmaatoriga ja koostatakse fraktsioneeriva destillatsiooniseade.

Ettevaatust! Metanool on mürgine ja tuleohtlik!

Etüüleeter

Tehniline etüüleeter sisaldab tavaliselt lisandina vett, etanooli ja kergesti plahvatavaid peroksiide, mis tekivad eestrist õhu ja valguse juuresolekul ($\text{CH}_3\text{-CH-OCH}_2\text{-CH}_3$ -hüdriid, ... -CH-O-O- ...-polümeerne peroksiid).

Veega moodustab eeter aseptroobi, mis keeb 34 °C juures ning sisaldab 99 % eetrit ja 1 % vett.

Puhastamata eetri destilleerimisel, eriti selle lõpuosas, võivad toimuda ohtlikud plahvatused, mis on tingitud peroksiidide suurest kontsentratsioonist destillatsioonikolvis.

Peroksiidide tõestamine teostatakse järgmiselt: mõni ml eetrit loksutatakse sama ruumala 2 - 3 % kaaliumjodidi vesilahusega, mis on hapustatud lahjendatud soolhappega. Kui eetrikiht värvub pruuniks eralduva joodi tõttu, on peroksiidide sisaldus tõestatud. Kui reaktsioonisegule on lisatud tärgliselahust, näitab peroksiidide sisaldust sinise värvuse teke.

Üheks võimaluseks peroksiide eemaldada on eetri töötlemine leelistega. 500 ml eetrit loksutatakse kolvis mõni aeg 35 g kaaliumhüdroksiidiga (aeg-ajalt eemaldada kolviltp kork ülerõhu vältimiseks!) Peale hüdroksiidi settimist kontrollida peroksiidide sisaldust. Vajaduse korral töödeldakse eetrit veel kaaliumhüdroksiidiga. Peroksiididest puhastatud eetrist eemaldatakse järgnevalt alkoholi lisandid. Selleks loksutatakse eetrit jaotuslehtis esmalt veega (50 ml vett 500 ml eetri kohta) ja seejärel kaltsiumkloriidi küllastatud vesilahusega (100 ml 500 ml eetri kohta) - alkohol moodustab kaltsiumkloriidiga kompleksi, mis lahustub CaCl_2 küllastatud vesilahuses.

Puhastatud eetrikiht valatakse kuiva kolbi, lisatakse veevaba CaCl_2 ning jäetakse vähemalt ööpäevaks kuivama (soovitav, et kolvis ei leiduks õhuruumi ja seisemisel oleks kolb kaetud tumeda paberiga).

Eeter filtreeritakse läbi kurdfiltrit kuiva ümarkolbi (ettevaatust, läheduses ei tohi olla süüdatud gaasipõleteid ega sisselülitatud elektripliite!), sinna pannakse ca 3 g oksiidikihist puhastatud naatriumitükikesi (eelistatult pressitud Na-traat) 500 ml eetri kohta. Kolb suletakse korgiga, mida läbib CaCl_2 toru ning jäetakse seisma, kuni enam ei eraldu vesiniku mullikesi. Vajaduse korral lisatakse veel naatriumi ja seejärel destilleeritakse eeter naatriumi pealt.

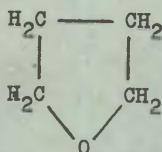
Etüüleeter on äärmiselt tule- ja plahvatusohtlik!

Butüüleeter

Kontrollida peroksiidide sisaldust (vt. etüüleeter); nende esinemise korral keeta butüületrit kaaliumhüdroksiidiga (35 g 500 ml eetri kohta) püstjahutiga varustatud kol-

vis. Peale peroksiidide eemaldamist kuivatatakse butüüleeter veevaba kaltsiumkloriidiga ning destilleeritakse fraktsioneerivalt metalse naatriumi (soovitav Na-traat) pealt.

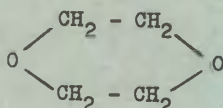
Tetrahydrofuraan



Tetrahydrofuraan seguneb veega igas vahekorras ja moodustab veega ka aseptroobi. Väga kergesti moodustuvad temas peroksiidid ning neid leidub seal tavaliselt suures kontsentratsioonis - kontrollida nende sisaldust; (vt. Etüüleeter). Peroksiidide eemaldamiseks lisatakse ~ 35 g KOH 500 ml tetrahydrofuraani kohta ning kuumutatakse püstjahutiga varustatud kolvis 6 tunni vältel. Sel moel seotakse ka suurem osa vett. Lõplikuks kuivatamiseks dekanteeritakse tetrahydrofuraan kuiva kolbi ning destilleeritakse kas metalse Na või kaltsiumhüdriidi pealt.

Tuleohtlik ja mürgine!

Dioksaan



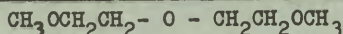
Dioksaan seguneb veega igas vahekorras ning sisaldab põhiliste lisanditena vett, äädikhapet ja peroksiide - kontrollida nende sisaldust; (vt. Etüüleeter). Peroksiidid moodustuvad kergesti ja nende kontsentratsioon on tavaliselt suur. Veega moodustab 88 °C juures keeva aseptroobi (18 % vett).

Peroksiidide ja äädikhappe eemaldamiseks keedetakse dioksaani kaaliumhüdrokksiidiga püstjahutiga kolvis 6 tunni vältel (~ 40 g KOH 500 ml dioksaani kohta). Nii seotakse ka suurem osa veest. Peale KOH pealt dekanteerimist keedetakse dioksaani metalse naatriumiga (soovitav Na-traat) kuni vesinikku enam ei eraldu ning seejärel destilleeritakse Na pealt.

Kuiva dioksaani on soovitav hoida tumedas pudelis ilma õhu juurdepääsuta, KOH graanulitel.

Tuleohtlik ja mürgine!

Dietüleenglükooli dimetüleeter (diglüm)



Lahustisse pannakse Na-tükikesi või pressitakse Na-traati, kuni intensiivne vesiniku eraldumine lakkab. Kuumutatakse püstjahutiga kolvis paari tunni vältel ja destilleeritakse värskelt lisatud metallselt naatriumilt.

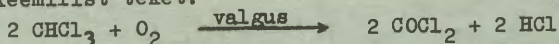
Kloroform (triklorometaan)

Kloroform sisaldab lisandina ca 1 % etüülalkoholi, mida lisatakse stabilisaatoriks.

Kloroform moodustab etüülalkoholiga aseptroobi, mis keeb 59,4 °C (alkoholi sisaldus 7 %), samuti annab ta aseptroobi veega - kt° 56 °C (vee sisaldus 3 %).

Alkoholi eemaldamiseks loksutatakse kloroformi poole ruumala veega mehaanilisel loksutajal. Vett vahetatakse 4 - 5 korda. Veekihi eraldamise järel loksutatakse kloroformi korduvalt kontsentreeritud väävelhappega (5 % mahust), kuni väävelhappe kiht enam ei värvu. Seejärel pestakse kloroformi veega jaotuslehttris loksutades. Kuivatatakse veevaba kaaliumkarbonaadiga (potas) ning destilleeritakse üle fosforhappeanhüdriidi.

Kloroform on valgustundlik ning puhastatud preparaati tuleb hoida tumedas pudelis, vältimaks mürgise fosgeeni fotokeemilist teket:



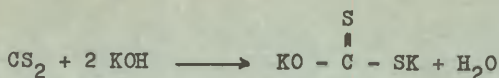
Kloroformi ei tohi kuivatada metalse naatriumiga - plahvatusoht!

Kloroform on narkootilise toimega ja füsioloogiliselt aktiivne ühend.

Tetrakloorsüsinik (tetraklorometaan)

Tetrakloorsüsinik moodustab veega aseptroobi (sisaldab 4 % vett), mis keeb 66 °C juures.

Tehniline tetrakloorsüsinik sisaldab lisandina kuni 4 % väävelsüsinikku (CS₂). Sellest vabanemiseks töödeldakse preparaati kaaliumhüdrosiidiga, mille tulemusena moodustub ditiosüsihappe kaaliumisool:



1 l kolbi valatakse 500 ml tetrakloorsüsinikku ja lisatakse lahus, mis on valmistatud 57 g kaaliumhüdroksiidist, 57 ml veest ja 50 ml etüülalkoholist. Kolb varustatakse püstjahu-tiga, mida läbib mehaaniline segur. Energiliselt segades kuu-mutatakse reaktsioonisegu 50 - 60 °C juures poole tunni väl-tel.

Peale jahtumist eraldatakse jaotuslehttris leelisekiht; tetrakloorsüsiniku kihti pestakse veega ja korratakse kuu-mutamist poole hulga kaaliumhüdroksiidi vesi-etanoollahuse-ga.

Tetrakloorsüsinikku pestakse uuesti veega ja seejärel kontsentreeritud väävelhappega (5 % ruumalast), kuni happe kiht jääb värvusetuks. Peale veega pesemist kuivatatakse kalt-siumkloriidiga ning destilleeritakse.

Tetrakloorsüsinik on narkootilise toimega ja füsioloogiliselt aktiivne ühend.

Atsetoon (propanoon)

Tehniline atsetoon võib sisaldada lisandina vett, me-tüülalkoholi ja äädikhapet (etaanhapet). Moodustab veega aseotroobi (12 % vett), mis keeb 56 °C.

Atsetoon segatakse veega vahekorras 3 : 1 ja destillee-ritakse fraktsioneeriva destillatsioon seadmega (defleg-maatori pikkus 25 - 30 cm), kogudes fraktsiooni, mis keeb kuni 70 °C. Saadud destillaat viiakse ümarkolbi, mis on va-rustatud efektiivse püstjahutiga ning lisatakse ~ 2 g kaa-liumpermanganaati (500 ml atsetooni kohta). Segu kuumutatakse vesivannil 4 - 5 tundi kuni lilla värvuse kadumiseni. See-järel lisatakse veel kaaliumpermanganaati ~ 1 g ja kuumuta-takse 1 tunni vältel. Kui lahuse lilla värvus jääb püsima, siis asendatakse püstjahuti destillatsioonijahutiga ning at-setoon destilleeritakse. Selliselt töödeldud atsetoon ei si-salda enam äädikhapet ega metüülalkoholi.

Vee eemaldamiseks valatakse saadud atsetoon kuiva ümar-kolbi, lisatakse ~ 50 g veevaba kaltsiumkloriidi ja kolb

suletakse püstjagutiga, mis on varustatud CaCl_2 -toruga. Kuumutatakse vesivannil mõni tund, jahtunud atsetoon valatakse kiiresti teise ümarkolbi uue portsjoni veevaba kaltsiumkloriidipeale ning destilleeritakse sealt fraktsioneeriva destillatsiooniga seadmega.

Atsetooni kuivatamiseks võib kasutada ka veevaba kaaliumkarbonaati (potas) või magneesiumsulfaati.

Ettevaatust! Atsetoon on väga tuleohtlik.

Etüülatsetaat (etüületanaat)

Etüülatsetaat sisaldab lisandina vett, etanooli jaetaanhapet (äädikhape). Moodustab aseptroobi nii vee kui ka etanooliga (vt. järgnev tabel).

Süsteemi komponent	Segu protsentuaalne koosseis, keemistemperatuuridega			
	70,3°	70,45°	71,8°	78,15°
Etüületanaat (kt° 77,15°)	83,2	91,5	69,4	-
Etanool (kt° 78,3°)	9,0	-	30,6	95,56
Vesi (kt° 100,0°)	7,8	8,5	-	4,43

Happeliste lisandite eemaldamiseks loksutatakse etüületsetaati võrdse ruumala 5 %-lise naatriumkarbonaadi lahusega (ettevaatust, eraldub CO_2 !).

Etüülalkoholi eemaldamiseks pestakse kaltsiumkloriidi küllastatud vesilahusega. Alkohol annab kaltsiumkloriidiga vees lahustuva ühendi.

Jaotuslehtriiga eraldatakse pealmine etüületsetaadi kiht, kuivatatakse veevaba naatrium- või magneesiumsulfaadiga ning peale filtreerimist destilleeritakse fraktsioneerivalt.

Etüületsetaati võib destilleerida ka P_2O_5 pealt.

Etüületsetaat on tuleohtlik!

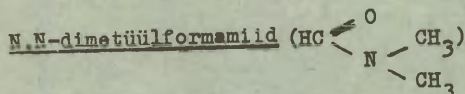
Dimetüülsulfoksiid $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

Sisaldab lisandina peale vee ka dimetüülsulfiidi või -sulfooni.

Puhastamiseks hoitakse esmalt 12 tundi BaO või NaOH

graamlitel. Seejärel destilleeritakse vaakumis (normaalrõhul laguneb) NaOH graanulite pealt. Soovitav hoida molekulaarsõeltel (4 Å).

Dimetüülsulfoksiidi võib kuivatada ka kaltsiumhüdriidiga (20 g 1 l kohta). Peale CaH₂ pealt dekanteerimist destilleerida vaakumis.



Sisaldab lisandina vett ja sipelghapet (metaanhape). Ia-hustit loksutatakse tahke kaaliumhüdroksiidiga, võib seejärel veel kuivatada molekulaarsõeltega (4 Å). Destilleeritakse CaO või BaO pealt, soovitav vaakumis.

Soovitav kirjandus solventide puhastamiseks ja kuivatamiseks:

- D.D. Perkin, W.L. Armarego, D.R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press Ltd., 1980.
A. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители. М., "Иностр. Лит.", 1958.
А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика. М., "Мир", 1976.
Д.К. Дрьев, Практические работы по органической химии I-II. Изд. МГУ, 1964.

4. SONTEESI ETTEVALMISTAMINE JA TEOSTAMINE

Nii praktikumis kui ka keemik-sünteesi kutsetöös koostatakse orgaanilise ühendi süntees alati järgmistest põhiastmetest:

- töö teoreetiline ettevalmistamine ning planeerimine;
- lähteainete puhastamine (kui vajalik);
- sünteesi läbiviimine;
- saaduste eraldamine reaktsioonisegust ja nende puhastamine;

e) ainete identifitseerimine ja nende puhtuse kontroll. Toodud skeem on aluseks ka praktikumi tööde sooritamisel.

Kõigepealt tuleb põhjalikult läbi töötada ning omandada antud teema (reaktsioonitüübi) kohta käiv teoreetiline materjal, kasutades praktikumi teoretikumi /6/, loengukonспекти, õpikuid jt. vahendeid. Praktilise töö juurde lubatakse ainult pärast teoreetilise kollokviumi sooritamist.

Konkreetses tööülesandes (sünteesi) eeskiri õppejõu poolt juhutatud allikast (need ja lühendid vt. pt. 6) kirjutatakse ümber töövihikusse. Hilisemate arusaamatuste vältimiseks tuleb originaal täpselt üle kanda. Vajaduse korral võib teha samas ka eestikeelse tõlke.

Seejärel asutakse sünteesi ettevalmistamise juurde, kasutades juhendis antud eeskirja ning omandatud teoreetilisi teadmisi. Tuleb selgitada, milline on reaktsiooni mehhanism, millised kõrvalreaktsioonid võivad kulgeda antud tingimustes, millised on eeskirjas soovitatud reaktsioonitingimused (temperatuur, kestus jne.) ning millised tagajärjed võivad olla neist tingimustest kõrvalekaldumisel.

Kõik tööoperatsioonid tuleb hoolikalt läbi mõelda ning selgitada nende sisu. Näiteks selgitatagu, millises vormis on aine järjekordse töötlemise järel (sool, vaba hape, fenool vms.), millisesse vedelikukihti peab ta minema ekstraheerimisel (veekiht, orgaanilise solvendi kiht; ülemine või alumine kiht) jne. Selliste näiliselt pisiasjade tähelepanuta jätmine lõpeb sageli sünteesiprodukti kaotamisega, kui teadmatusest visatakse ära just see fraktsioon, mis sisaldab vajalikku aine.

Sünteesitöö läbimõtlemlisel osutuvad vajalikuks lähteainete, vaheproduktide, lõppsaaduste ning võimalike kõrvalproduktide füüsikalised konstandid (tihedused, sulamis- ja keemistemperatuurid, lahustuvused jne.). Nende andmete poole tuleb sageli pöörduda ka töö teostamise ajal. Seepärast koostatakse töö ettevalmistamise käigus füüsikaliste konstantide tabel, mille vorm on toodud allpool.

On vaja läbi mõelda tööks kasutatava aparatuuri koostamine, töövõtted ning ohutustehnika nõuded töö teostamisel.

Soovitav oleks uuesti läbi lugeda protseduuride kirjeldused laboratoorse tehnika õppevahendites (destillatsioonid, ümberkristalliseerimine jms.). Hädavajalik on selgitada, millised võimalikud ohud kaasnevad iga töö teostamisega, kuidas neid vältida ning kuidas toimida siis, kui õnnetus ikkagi on juhtunud.

Seejärel kavandatakse tööplaan. Selleks jagatakse kogu töö etappideks. Iga etapi jaoks selgitatakse välja, millised nõud või aparatuuridetailid ja reaktiivid on selles vajalikud, millised tööoperatsioonid tuleb teha, ning hinnatakse etapi kestus. Samuti selgitatakse, kas mingi etapi järel võib tööd vajaduse korral katkestada või mitte (ainete lagunemine seisumisel, reaktsiooni ebasoovitatav kulgemine). Etapiks võib olla näiteks aparatuuri koostamine, lahuse valmistamine, keetmine, destillatsioon, ekstraheerimine jne.

Enne tööle asumist kannab üliõpilane töövihikusse protokolliga pea, konstantide tabeli ja tööplaani (nii nagu allpool selgitatud) ning arutab siis töö juhendajaga läbi.

Järgmiselt on toodud protokolliga koostamise ja praktilise töö teostamise üldskeem, mida nõutakse orgaanilise keemias praktikumis.

Protokolliga pea vormistatakse järgmiselt:

- Töö nr. ...
- Töö nimetus (näiteks: nitrobenseeni süntees)
- Töö alustatud ...
- Töö lõpetatud ...
- Eeskirja allikas (autorid, pealkiri, väljaandmise aeg, lk. nr.)
- Reaktsioonivõrrandid. Siin tuakse ära ka vaheastmete ning võimalike kõrvalreaktsioonide võrrandid, kui need on teada, samuti reaktsiooni mehhanism.
- Töö teostamiseks vajalike reaktiivide hulgad.
- Teoreetiline saagis (reaktsiooni brutovõrrandi põhjal antud lähteainete hulkade järgi).

Konstantide tabel sisaldab lähte- ja lõppainete (vajaduse korral ka vaheproduktide) ning solventide füüsikalisi konstante (üldjuhul orgaaniliste ühendite kohta). Vajalikud andmed saadakse käsiraamatust "Справочник химика" (II ja

IV osa), "Свойства органических соединений" (1984) või "Handbook of Chemistry and Physics". Andmed esitatakse järgmise tabeli kujul.

Ühendi nimetus ja valem	Molaar-mass	st°	kt°	d_t^t	n_D^t	Lahustuvus g/100 g vees alkoholis teistes solv.
-------------------------	-------------	------------	------------	---------	---------	---

Sünteesiplaan koostatakse sünteesieeskirjast lähtudes. Selles kirjeldatakse detailselt kõiki operatsioone ajalises järjestuses (kaasa arvatud vajalike lahuste valmistamine jne.), näidates ära reaktiivide hulgad, vajalikud nõud ja nende suurused. Operatsioonide kohta, mis nõuavad aparatuuri (sünteesiaparaat, destillatsioon- või kristallisatsiooniseade jm.), tehakse joonised. Samuti on nõutav märkida iga operatsiooni juurde, millisel temperatuuril protsess kulgeb, kui kaua mingi operatsioon vältab ja milliste tunnuste alusel jälgitakse reaktsiooni kulgu (lõppemist).

Detailselt näidatakse ära ka produkti reaktsioonisegust eraldamise ja selle puhastamise ning identifitseerimise moodused.

Sünteesiplaan erineb oluliselt sünteesieeskirjast. Kui plaan kujuneb tavaliselt eeskirjast pikemaks ja põhjalikumaks, peab ta olema hästi liigendatud ning võimaldama igal ajahetkel kiiresti otsustada, mida järgmisena teha või kuidas toimida.

Vormistatud protokollipea ja sünteesiplaani alusel tuleb töökaik õppejõuga läbi arutada. Kui viimane leiab, et üliõpilane on töö teostamise käigust põhimõtteliselt õigesti aru saanud, annab ta oma allkirja nõudelehele, mille alusel üliõpilane saab praktikumi vanemlaborandilt vajalikud aparatuuri koostisosad ja reaktiivid.

Nõudeleht vormistatakse eraldi lehel järgmiselt:

Töö teostaja nimi

Sünteesi nimetus

Vajalikud reaktiivid ja nende

Aparatuuri koostisosad

hulgad grammides

(nõudel näidata maht)

.....

.....

Nõudelehele ei märgita laboratooriumis välja pandud reaktiive - broomi, kontsentreeritud mineraalhappeid, K- ja Na-hüdroksiidi, vett siduvaid mineraalsoolasid. Nimetatud ained kaalub või mõõdab üliõpilane ise, samuti valmistab ta ise kõik vajaminevad lahused.

Kui üliõpilane on kätte saanud tööks vajalikud vahendid ning koostanud aparatuuri, laseb ta enne sünteesi alustamist selle üle vaadata kas praktikumi juhendajal või vanemlaborandil.

Protokollimine. Töö teostamise kohta peetakse lühidalt protokollki kuupäevade kaupa. Selleks ei ole vaja uuesti ümber kirjutada tööplaani, kuid tingimata on vaja üles märkida andmed, mis iseloomustavad töö tegelikku kulgemist: destillatsioonil kogutud fraktsioonide keemistemperatuurid ja nende hulk (NB: vastuvõtja kaalume tühjalt enne destillatsiooni alustamist!), vaakumdestillatsiooni puhul ka rõhk.

Protokollki tuleb märkida ka need juhtumid, kus ei suudetud kinni pidada eeskirjas ettenähtud nõuetest (näit. temperatuuri, rõhu ja ajarežiimi järgimisel), samuti eeskirjas tähendamata nähtused (vahutamine, värvuse muutumine, sademe teke jms.). Üksikasjalik protokoll võimaldab töö ebaõnnestumise korral analüüsida tehtud vigu ning neid vältida töö korramise juures.

Kui soovitav aine on reaktsioonisegust eraldatud ja puhastatud, tuleb tahketel ainetel määrata sulamistemperatuur, vedelikel suhteline tihedus ja murdumisnäitaja.

Tingimata on vaja üles märkida kaalutiste suurused tiheduse määramisel, samuti temperatuur, millisel on määratud murdumisnäitaja ja tihedus.

Tahkete ainete puhul märkida saadud aine kogus enne ja pärast ümberkristallisatsiooni, samuti sulamistemperatuur enne ja pärast seda.

Kõik arvutused ja kaalumised märgitakse ainult protokollivihikusse. Protokollki mustandite pidamine ja paberilehekesele kaalutiste märkimine ja arvutuste tegemine on rangelt keelatud.

Pärast töö lõpetamist antakse protokollis tabel sünteesitud aine(te) füüsikaliste konstantide ja saagise kohta:

Aine nimetus ja valem	st°	kt° *	d_t^t	n_D^t	Saagis		
					g	% teoreetilisest	% literatuursest

* Keemistemperatuurina märgitakse see temperatuurivahemik, mille juures mingit fraktsiooni destillatsioonil koguti.

Töö üleandmiseks joodetakse vedelikud ampullidesse, tahked ained pannakse väikestesse pudelitesse. Nõud varustatakse valgest paberist, kaäridega lõigatud etiketiga, millele on musta tindiga kantud saadud ainet iseloomustavad andmed:

vedelikud:

tahked ained:

Aine nimetus	Aine nimetus
kaal ... g $kt^{\circ} = \dots$ (rõhk)	kaal ... g $st^{\circ} = \dots$
$n_D^t = \dots$ $d_t^t = \dots$	Nimi kursus kuupäev
Nimi kursus kuupäev	

Sellisel vormistatud töö (protokoll + sünteesitud ained) esitatakse õppejõule, kes vajaduse korral esitab küsimusi töö teostamise kohta, ning saanud rahuldavad vastused, tõestab töö arvestamist oma allkirjaga protokollil lõpus.

5. ANALUOSITUU POHIMOTTED

Analüüsitöö eesmärgiks on kinnistada teadmisi ühendiklasside omadustest ning anda mõningaid elementaarseid keemilise orgaaniliste ühendite funktsionaal- ja derivatiivanahüüsi.

Põhiliseks abivahendiks on "Orgaanilise keemia väike praktikum" /8/, kust kõigepealt tuleks läbi lugeda IX ning X pt., seejärel siirduda teiste osade kasutamisele vastavalt

töö plaanile. Kuna nimetatud õppevahend on mõeldud eeskätt mittekeemikutele, on väga soovitatav kasutada ka tõsisemaid allikaid. Mõned neist on viidatud raamatus /8/, vt. ka /9/.

Töö koosneb kahest osast:

- a) segu analüüs (funktsionaalanalüüs);
- b) individuaalse aine identifitseerimine (derivatiivanalüüs).

Tundmatus segus määratakse ainult ühenditüübid ja funktsionaalsed rühmad. Individuaalsete ühendite identifitseerimine, isegi nende arvu kindlakstegemine pole üldjuhul nõutav, küll aga peavad olema tõestatud kõik funktsionaalsed rühmad.

Käesoleva praktikumi tingimustes on võimalik eristada järgmisi funktsioone:

küllastamatus, aromaatsus, halogeniid (soolatüüpi, anhüdriid, alifaatne, aromaatne), alkohol, diool, fenool, aldehüüd, ketoon, karboksüülhape, sulfohape, karboksüülhappe derivaadid, amiin (primaarne alifaatne, primaarne aromaatne, sekundaarne, tertsiaarne), amiid, aminohape, nitroühend (alifaatne, aromaatne), nitrosoühend.

Töös võib kasutada igasuguseid kättesaadavaid meetodeid ja vahendeid, kaasaarvatud kromatograafilised, spektroskoopilised jm. meetodid. On lubatud, isegi soovitatav, segu lahutamine komponentideks ja nende uurimine eraldi. Igal juhul on aga nõutav keemilise tõestuse olemasolu.

Derivatiivanalüüsi puhul eelneb derivaadi valmistamisele eelpool tooduga analoogiline funktsionaalanalüüs aine klassi kindlakstegemiseks.

Analüüsitöö kiireks ning edukaks sooritamiseks tuleb silmas pidada alljärgnevat nõuandeid.

NB! Iga tunnusreaktsiooni tuleb algul teostada ühe, parem aga mitme erineva tuntud ainega. Alles siis, kui olakse veendunud, et osatakse reaktsiooni täie kindlusega läbi viia ning antud funktsiooni ära tunda, teha katsed tundmatu ainega.

Ebamäärase tulemusega katset tuleb korrata seni, kuni võib kindlalt öelda, kas reaktsioon on positiivne või negatiivne.

Mitte kunagi piirduda ühe tõestusreaktsiooniga. Vaid mitme erineva tõestuskatse positiivne tulemus saab olla aluseks oletustele vastava funktsionaalse rühma esinemisest.

Kõik katsed tuleb otsekohe ja väga hoolikalt protokollda. Analüüsi eeskirjade ümberkirjutamisel pole mõtet, küll aga peab selgelt tähistama katse või reaktsiooni ning täpselt näitama tulemuse (värv, sade jms. asjaolud). Eba piisav on märkida tulemusi plussi või miinusega. Pika rea katsete puhul on hiljem raske meenutada, mille põhjal loeti katse positiivseks või negatiivseks.

Katsetulemuste (protokolli andmete) loogiline analüüs võimaldab teha esialgsed oletused, määrab täiendavad või korduskatsed ning lõpuks selgitab vastuse.

Töö lõpptulemus formuleeritakse protokolli lõpus ning esitatakse siis õppejõule. Arusaamatuste vältimiseks tuleks võimalust mõõda säilitada olulisemate tunnusreaktsioonide produktid (värvilised lahused, sademed).

Töö arvestamiseks tuleb töö tulemust ("pakkumist") kaitsta, argumenteerides seda protokollitud faktidega. Arutelu peab olema sisuline: üliõpilane peab tundma katsete keemilist olemust ning suutma kirjutada vastavaid reaktsioonivõrrandeid. Õppejõud võib kontrollida üliõpilase teoreetilisi teadmisi ka enne analüüsitöö alustamist. Olulised vead töö "pakkumisel" või arutelu käigus toovad kaasa töö mitteametamise ning uue töö saamise.

6. OPPEVAHENDID

Õpikud

1. I. Grandberg, Orgaaniline keemia. Tallinn, "Valgus", 1979.
2. Б.А. Пальм, Введение в теоретическую органическую химию. М., 1974.

Õppematerjalid

3. H. Timotheus, Laboratooriumitehnika orgaanilises keemias. Teine trükk. TRÜ, Tartu, 1982.

4. H. Timotheus, Spetsiaalsed töövõtted orgaanilises keemias. TRÜ, Tartu, 1977.
5. H. Timotheus, A. Tuulmets, Orgaanilise sünteesi praktikumi laboratooriumitehnika. TRÜ, Tartu, 1983.
6. M. Hõrak, H. Timotheus, A. Tuulmets, Orgaanilise sünteesi praktikum. TRÜ, Tartu, 1982.
7. A. Talvik, H. Timotheus, A. Tuulmets, Harjutusi orgaanilises keemias. TRÜ, Tartu, 1981.
8. A. Tuulmets, M. Hõrak, Orgaanilise keemia väike praktikum. Teine trükk. TRÜ, Tartu, 1980.
9. M. Soots, A. Kõrgesaar, M. Hõrak, Laboratoorsed tööd orgaanilises keemias. TRÜ, Tartu, 1966.
10. A. Tuulmets, H. Timotheus, M. Hõrak, Literatuursüntees. TRÜ, Tartu, 1984.

Peamised sünteesiteeskirjade allikad (koos praktikumis käibel olevate lühenditega)

AGR, Agronomov	- A.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров, Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е. М., Химия, 1974.
GIN, Ginsburg	- Лабораторные работы по органической химии. Изд. 2-е. Под ред. О.Ф. Гинзбурга, и А.А. Петрова. М., Высшая школа, 1969.
GOL, Golodnikov	- Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам, Практикум по органическому синтезу. Изд. Ленинского университета, 1976.
JUR, Jurjev	- Ю.К. Дрьев, Практические работы по органической химии. Вып. I-У. Изд. Московского университета.
ORG, Organikum	- Общий практикум по органической химии. Перевод с немецкого. Под ред. А.Н. Коста. М., Мир, 1965. - Органикум. Практикум по органической химии. I - II. М., Мир, 1979.
PREP, Preparatiivne	- Препаративная органическая химия. Перевод с польского. Под ред. Н.С. Вульфсона. М., ГХИ, 1959.

- PRJAN, Prjanišnikov - Н.Д. Прянишников, Практикум по органической химии, М., ГХИ, 1956.
- SP, Sünteesipraktikum - Orgaanilise keemia sünteesipraktikum. Koostanud M. Hõrak jt. Teine trükk. Tartu, TRÜ, 1984.

ОБЩЕЕ РУКОВОДСТВО ПРАКТИКУМОМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
Изд. 2-е.
Составители Малл Хырак и др.
На эстонском языке.
Тартуский университет.
ЭР, 202400, г.Тарту, ул.Юликооли, 18.
Vastutav toimetaja A. Talvik.
Paljundamisele antud 22.03.1991.
Formaat 60x84/16.
Rotaatoripaber.
Masinakiri. Rotaprint.
Tingtrükipoognaid 2,09.
Arvestuspoognaid 2,0. Trükipoognaid 2,25.
Trükiarv 200.
Tell. nr. 132.
Hind rbl. 1.
TÜ trükikoda. EV, 202400 Tartu, Tiigi t. 78.