JUHENDEID
orgaanilise sünteesi praktikumiks

Tallinn
1970

A-30907

TALLINNA POLÜTEHNILINE INSTITUUT
Orgaanilise keemia kateeder

JUHENDEID ORGAANILISE SÜNTEESI PRAKTIKUMIKS

ARHIIVKOGU

Tallinn
1970

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра органической химии

Методические указания к практикуму по синтезу органических препаратов

На эстонском языке

2

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
77493

ARHIIVKOGU

Koostaja V.Mihkelson

Vastutav toimetaja M. Mikkal

Trükkimisele antud 11.III 70. Paber 60x84/16.
Trükipg. 6,0. Tingpg. 5,58. Tiraaž 500.
MB-02961. TPI rotaprint, Tallinn, Koskla 2/9.
Tell.89

Hind 17 kop.

Sisukord

Sissejuhatus 5
Klaas 6
Mõningat klaasi töötlusest 7
Lihtsamaid tööoperatsioone klaasiga 8
Klaasnõud. Detaile seadmete koostamiseks. 12
Keeduklaasid. 12
Kolvid. 12
Tilk- ja lahutuslehtrid 13
Pealised. 14
Termomeetrid. 14
Kinnitusdetaile 15
Tähtsamad operatsioonid sünteesidel. 16
Soojendamine. 16
Jahutamine. 18
Segamine. 20
Orgaanilise sünteesi põhistaadiumid. 23
Sünteesi ettevalmistus. 23
Sünteesiaparatuur. 24
Kommunikatsioonid 24
Ühendused 25
Aparatuuri koostamine 29
Sünteesi käik. 31
Ainete eraldamine reaktsioonisegust ja puhastamine 31
Destillatsioon ja rektifikatsioon 32
Lihtdetillatsioon. 33
Rektifikatsioon. 36
Vaakuumdestillatsioon. 43
Veeaurudestillatsioon. 48
Ekstraktsioon 51
Kuivatamine 55
Adsorptsioon ja kromatograafia 58
Adsorptsiooniline puhastamine 60
Kromatograafia 61

Kristallimine. 64
Lahusti valikust. 64
Kristallimise tehnika 65
Protokollimisest. 68
Klaasnõude puhastamine ja kuivatamine 73
Kirjandus 75
Joonised. 78
Aineregister. 92

Sissejuhatus

Orgaaniliste ainete saamisel tarvitatavat sõna "süntees" ei tule võtta tema otseses tähenduses. Siin kasutatakse seda kõikidel juhtudel, kui ühtedest ühenditest saadakse teisi, sõltumata sellest, kas nad on lähteainetest keerukama või lihtsama ehitusega.

Sünteesi praktikumi eesmärkideks on teoreetiliste teadmiste süvendamine ja nende praktilise kasutamisoskuse omandamine, keemiaalase kirjanduse kasutamisoskuse omandamine, laboratoorse töö kogemuste saamine ja tähelepanekute ülesmärkimise oskuse omandamine. Peale selle tutvub üliõpilane praktikumi käigus paljude ainete omadustega ja orgaaniliste ainete reaktsioonide omapäraga.

Käesolev juhend tutvustab üliõpilast sünteesilaboratooriumi peamiste seadmetega ja olulisemate töövõtetega.

KLAAS

Olulise koha kindlustasid klaasile laboratooriumis tema keemiline vastupidavus, läbipaistvus ja kättesaadavus. Hoolimata klaasi mõningatest puudustest (rabedus, suhteliselt raske töötlus, mõnede sortide puudulik kuumuskindlus), valmistatakse temast põhiline osa laboratoorseid nõusid, aparatuuri detaile ja üsnagi keerukaid seadmeid.

Tuntakse paljusid klaasisorte, kuid sünteesilaboratooriumi seisukohalt omavad tähtsust vähesed. Tuleb kohe märkida, et soojendatavad nõud ja klaasseadmed orgaanilise sünteesi laboratooriumis peavad olema kuumakindlast klaasist. Tavaline klaas on siin vähe kohane, kuna klaasi purunemine sünteesi käigus kutsub esile terve ahela teisi õnnetusi: tulekahju, mürgitused jne. Molübdeenklaas ei ole samuti kuigi sobiv, kuna korrosiooni tulemusena tuhmub ta pind kiiresti.

Meie maal valmistab kuumakindlat klaasi peamiselt tehas "Pobeda truda". Ta tähistab kolvid ja keeduklaasid mattsõõriga, mille kohal on "T" ja all "ПТ".

Kui sünteesilaboratooriumi tarbeks hangitakse tundmatust klaasisordist klaasesemeid, tuleb kõigepealt tähelepanu pöörata nende kuumakindlusele. Keemiline vastupidavus, erinevalt analüütikute nõuetest, on siin väiksema tähtsusega.

Siinkohal märgime veel, et tavalisest klaasist soojendatavad klaasesemed valmistatakse kuumuskindluse suurendamiseks üsnagi õhukeseseinalistena. Kuumakindlast klaasist esemed on märksa paksuseinalisemad, järelikult on nad mehaaniliselt tugevamad - see on veel üks nende eelis.

Paksuseinalised esemed (pudelid, eksikaatorid, kausid) on valmistatud üldiselt tavalisest klaasist ja purunevad kuumutamisel (algajad keemikud unustavad mõnikord selle!). Kui ikkagi on vajadus paksuseinalist klaaseset kuumutada, siis tehtagu seda nii: klaasese paigutatagu külma vanni või termostaati ning kuumutatagu kõiki koos.

Kõrgemate temperatuuride juures (500°C ja enam) toimub töö kvarts- või portselanaparatuuris.

Kõik klaasisordid (eriti kergesti kvarts!) muutuvad kõlbmatuks juba lühiajalisel kuumutamisel kontsentreeritud leelislahuste toimel.

Mõningat klaasi töötlusest

Vaatleme eraldi klaasi kuum- ja külmtöötlust. Külmalt saab peenemat klaastoru lõigata (murda), kohendada purunenud klaasesemete servi ja otsi.

Kuumtöötlus toimub puhkpõletil. Muutes gaasi ja õhu vahekorda ja hulka, võib puhkpõleti abil saada mitmesuguse struktuuri ja suurusega leeki: väikest ja suurt teravat, pehmet või tahmavat. Kuumakindla klaasi töötlemiseks kasutatakse põletis õhu ja hapniku segu, kvartsi korral puhast hapnikku ja kõrgekalorilist gaasi. Eriti hõlbus on töödelda kvartsi atsetüleeniga töötaval keevituspõletil.

Peale põleti on lihtsamateks klaasitöödeks vajalikud veel nuga klaasi lõikamiseks, vasksed kolmnurgad eri koonilisusega ning koonuseks treitud grafiitpulgad otste viimistlemiseks. On hea, kui klaasi jahutamiseks on töökoha juures alused.

Peamised nõuded klaasi kuumtöötlemisel on järgmised.

1. Igale kuumtöötlusele eelnegu klaasi ettevaatlik eelsoojendus pehmel leegil. Seda on tarvis teha seda kannatlikumalt, mida keerukam on soojendatav detail jootekohas ja selle naabruses, mida suuremate mõõtmetega ja seina paksusega on ese. Järsk soojendus teraval leegil kutsub peaaegu alati esile klaasi mõranemise. Kuumakindel klaas on järsule kuumutamisele vähem tundlik ja kvarts üldse mitte.

2. Pärast kuumtöötlemist klaasesemed lõõmutatakse. Selleks soojendatakse töötluse naabruses olevaid detaili osi suurel pehmel leegil kuni pehmenemise alguseni (naatriumi värvus) ja lastakse aeglaselt jahtuda, vältides tuuletõmbust ja kuuma klaasi kokkupuudet külmade esemetega. Keerukamaid seadmeid lõõmutatakse spetsiaalsetes lõõmutusahjudes. Lõõmutamata klaas võib sisepingete toimel kergesti puruneda kas

kohe pärast jahtumist või mõne aja pärast (mõne tunni, päeva, kuu pärast).

3. Kokku joodetagu vaid klaase, millede termilised paisumistegurid ühtivad, s.o. sama sorti klaase. Eri sorti klaaside jootekohta jääb pinge, mis paratamatult kutsub esile klaasi purunemise. Selle nõude hülgamine on olnud paljude ebaõnnestumiste põhjuseks. Klaasitöökodades toimub eri sorti klaaside kokkujootmine üleminekurõngaste abil.

4. Kuumas pehmenenud klaasi tuleb kaitsta juhuslike deformatsioonide eest; seda saavutatakse käte koordinatsioonioharjutuste ja vilumusega. Tõik, et ühtlase soojenemise tagamiseks tuleb klaasi leegil pidevalt pöörata, teeb ülesande keerukamaks.

5. Klaasi kuumutatakse umbes $\frac{2}{3}$ leegi kõrgusel - siin on leek kõige ühtlasem ja kuumem. Terava leegi korral on leek selge struktuuriga; sobiv kõrgus soojenduseks on tumedast koonusest pisut kõrgemal.

Lihtsamaid töö-operatsioone klaasiga

1. Teravad klaastorude otsad ja purunenud esemete servad tuleb tingimata kohendada. Selleks on mitmeid võtteid:

a) ettevaatlik lihvimine luisu abil;

b) otste ettevaatlik sulatamine leegil annab kindlamaid tulemusi, kuid on aeganõudvam, eelsoojenduse ja lõõmutuse vajadusest tingitult;

c) terava serva võib "maha lõigata" klaasinoa või viili abil.

2. Klaastoru lõikamine. Väikese läbimõõduga (kuni 10 mm) klaastoru lõigatakse nii:

a) klaasile tehakse lühike kriimustus klaasinoa (või viili) abil. Niisutatakse pisut kriimustust, võetakse klaas mõlemasse kätte, toetatakse põialdega toru kriimustuse vastaspoolelt, samaaegselt venitatakse klaasi kätega vastassuunaliselt ja painutatakse suureneva vibreeruva koormusega põialdel, kuni klaas murdub;

b) tehakse klaasile väike kriimustus. Moodustatakse mitte eriti peene klaaskapillaari otsa sula klaasitilk ja otseko-

he puudutatakse sellega kriimustust klaasil - tekib mõra risti klaastoru. Selle töövõtte sooritamine nõuab mõningat vilumust.

Kirjeldatud võte on kasutatav kuni 20 mm läbimõõduga klaasi lõikamiseks. Ta on eriti kohane lühikeste otste mahalõikamiseks, kus võte 2a ei ole kasutatav. Kuumakindla klaasi lõikamiseks soojendatakse tilk hapniku leegil;

c) tehakse klaasile ringkriimustus. Klaasi läbimõõdu järgi painutatud raudtraadi (Ø 2 mm) aas soojendatakse tugeval leegil punase hõõgeni. Puudutatakse aasaga klaastoru lõikekohal ja pööratakse aeglaselt klaasi kuumas aasas - piki lõiget levib mõra. Võte on sobiv 20-50 mm läbimõõduga torude lõikamiseks.

Teises variandis lõigatakse küttetraadist (Ø 0,5 mm) moodustatud aasas, mida soojendatakse elektrivooluga transformaatori abil. See on kindlaim lõikamisviis ja on kasutatav igasuguse läbimõõduga klaastoru lõikamiseks;

d) tehakse klaasile ringkriimustus. Ümbritsetakse see kahelt poolt märja paberi, nööri või asbestiga,nii et lõike kohale jääks ühtlane 3-5 mm laiune pilu. Soojendatakse pilu väikesel teraval leegil, pöörates aeglaselt klaasi. Tekib mõra ja see levib täpselt piki lõiget. Võte on kasutatav igasuguse läbimõõduga klaasi lõikamiseks suure kindlusega;

f) jootmistöödeks võetakse klaasi leegil, nagu on näidatud joonisel 13-4. Lähtetoru (a) soojendatakse sobivas kohas pehmenemiseni, võetakse leegist ja venitatakse kiirustamata välja pikk kaelus (b). Kaelus sulatatakse leegis läbi (c). Moodustunud otstest on hõlbus klaasi hoida jootmise ajal.Need otsad kõrvaldatakse eseme valmimisel.

3. Painutamine. Võetakse veidi pikem torulõik kui tulevase detaili jaoks vaja. Üks ots suletakse. Soojendatakse tulevast paindekohta võimalikult pikalt, kuid mitte eriti tugevalt, võetakse leegist ja painutatakse aeglaselt, samaaegselt kergelt puhudes, et vältida klaasi kokkuvajumist. Kui klaas ometi vajus kokku, siis soojendatakse põlve sisekülge pehmenemiseni, võetakse leegist ja puhutakse, kuni toru läbimõõt ühtlustub. Vilumuse puudumisel on esialgu parem painutada võrd-

lemisi pakuseinalist toru, sest sel juhul on sissevajumise tõenäosus väiksem. Suurema läbimõõduga toru on parem küllalt võimsa põleti puudumisel painutada järk-järgult.

4. Jootmine. Kokkujootmiseks sobivad vaid samast sordist klaasid. Klaasisorte võib eristada värvuse järgi otsvaates - eri sorti klaasidel on tavaliselt eri värvus. Kindlam on klaaside kokkujoodetavust määrata lihtsa katsega. Uuritavatest klaasidest tõmmatakse sulas olekus niidid (Ø 0,5 mm), mis pannakse rööbiti kokku ja soojendatakse, kuni moodustub kahest klaasist tilk. See võetakse leegist välja ja tõmmatakse peeneks niidiks. Kui niit jahtudes jääb sirgeks, on klaasid kokkujoodetavad, kui kõverdub - ei ole.

Sama läbimõõduga torude kokkujootmine toimub nii. Suletakse kokkujoodetavate detailide kõik avad, välja arvatud kolm: kaks kokkujoodetavat ja üks puhumiseks. Soojendatakse klaasiotsad teraval ja tugeval leegil täieliku pehmenemiseni ning väljaspool leeki surutakse nad otsekohe kokku. Jootekohta masseeritakse mõnda aega vibreerivate liigutustega edasi-tagasi, viimane liigutus on suruv, siis puhutakse ettevaatlikult, kuni toru läbimõõt jootekohal muutub esialgsest pisut suuremaks, ja venitatakse kergelt, kuni taastub esialgne läbimõõt. Kui ühe soojendusega volti jootekohalt kõrvaldada ei õnnestunud, soojendatakse jootekohta uuesti pehmenemiseni ja korratakse kirjeldatud operatsiooni, kuni volt on kõrvaldatud. Keerukamate detailide korral võib jootekohas klaasi seina paksust ühtlustada osade kaupa: soojendatakse osa jootekohast teraval väiksel leegil, kuni klaas vajub pisut sisse, ja leegist väljas puhutakse esialgse või pisut suurema läbimõõduni. Nii töödeldakse järk-järgult kogu jootekoht läbi. Lõpuks järgneb lõõmutamine nagu ülal kirjeldatud. Siinkohal märgime, et klaasi seina paksuse ühtlustamine jootekohal ei toimu ainult esteetilistel kaalutlustel, vaid ebaühtlase paksuse korral mõraneb klaas jahtudes (meenutagem "Tugevusõpetusest": läbimõõdu järskudel muutekohtadel kontsentreeruvad pinged!). Teist laadi lihtsamad jooted toimuvad analoogiliselt, tuleb vaid hoolitseda, et enne jootmist oleksid joodetavate otste läbimõõdud ühtlustatud.

5. Ava serva tugevdamine. Ava serva soojendatakse võimalikult lühidalt teraval ja võimsal leegil, kuni klaas vajub mõningal määral kokku (pindpinevus tõmbab serval klaasi paksemaks), siis pööratakse kolmnurga abil ava serv pisut välja. Soojendatakse uuesti, kuni otsa läbimõõt jääb ainult natuke suuremaks toru läbimõõdust. Mõnikord on vaja operatsiooni korrata mitu korda. Lõpuks lõõmutatakse.

6. Katseklaasi põhi. Klaasi soojendatakse tulevase põhja piirkonnas pehmenemiseni ja väljaspool leeki tõmmatakse kaelus ning sulatatakse see pooleks, nagu joonisel 13-4 b ja c. Soojendatakse kaelust vahetult toru lähedal teraval leegil ja tõmmatakse uuesti välja, sulatatakse "nõel" ära, saadakse õhuke korrapäratu katseklaasi põhi, tilk keskel. Soojendatakse tilka tugeval teraval leegil, kuni ta vajub tasapinnaliseks, ja väljaspool leeki puhutakse ettevaatlikult põhi poolkumeraks. Kui tilk ei hävinud, korratakse operatsiooni üks või mitu korda tilga kadumiseni. Lõpuks lõõmutatakse.

7. Kapillaar sulamistäpi määramiseks valmistatakse hoolikalt pestud ja kuivatatud torust Ø 10-15 mm. Soojendatakse toru maksimaalselt suurel ja võimsal leegil (põlemisgaasid ei tohi sattuda torru) pehmenemiseni ja väljaspool leeki tõmmatakse kiirustamata pikk õhukeseseinaline kapillaar Ø 1,5-2 mm. Kapillaari läbimõõtu on kerge reguleerida tõmbamise kiirusega. Väikese terava leegi abil tükeldatakse saadud kapillaar lõikudeks pikkusega 120-150 mm ja sulatatakse otsad põhjadeks. Sulamistäpi määramisel lõigatakse valmistatud toorik pooleks ja saadakse kohe kaks kapillaari. Niimoodi valmistatud kapillaaride toorikuid võib säilitada varuks kui kaua tahes, kartmata, et nad saastuksid.

8. Kapillaar vaakuumdestillatsiooniks. Valmistamise staadiumid on esitatud joonisel 13-3. Toru (a) soojendatakse pehmenemiseni ja veel mõnda aega. Pindpinevuse toimel moodustub paksuseinaline toru (b), väljaspool leeki tõmmatakse sellest paksuseinaline kapillaar (c) Ø 1,5-2 mm. Viimast soojendatakse teraval väiksel leegil ja tulest väljas tõmmatakse sellest juuspeen elastne kapillaar, mis murtakse sobiva pikkuseni (d).

Kui õnnestunud kapillaar paigutada eetrisse ja puhuda sellesse, siis ilmuvad üksikud mullid. Kokkukleepunud mullide jada vihjab sellele, et kapillaar on liiga jäme. Kui aga mulle üldse ei tule, on kapillaar umbne. Sel juhul tõmmatakse uus juuskapillaar, milleks ei kulu minutitki.

Klaasiga töötamisel tuleb olla tähelepanelik ja ettevaatlik, kiirustamine ei ole siin asjale kasuks. Hooletu töö korral võib esineda mitmesuguseid õnnetusi: põletusi kuuma klaasiga ja leegil, torkeid teravate klaasiotstega, lõikeid teravate murdunud klaasiservadega. Eriti tuleb kaitsta silmi. Väga hea on klaasitöödel kasutada tavalisi lihtklaasidega prille. Kinnised kaitseprillid ei ole siin kohased, sest nad muudavad töötaja liiga kohmakaks niisuguse peene töö jaoks, nagu seda on klaasi töötlemine.

Klaasnõud. Detaile seadmete koostamiseks

Siin käsitletakse vaid kõige tavalisemaid seadmete koostamiseks tarvitatavaid esemeid. Käsitletakse samuti nõude vahetut otstarvet, sest segiajamised siin on olnud paljude õnnetusjuhtumite põhjuseks. Orgaanilise keemia laboratooriumi soojendatav klaas peab olema kuumakindel.

Keeduklaasid Keeduklaase (joon.1-1) toodetakse kahte liiki: suhteliselt kõrgeid ja kitsaid ning madalamaid ja laiemaid mitmesugustes suurustes (alates 25 ml kuni mõne liitrini). Keeduklaasid on mõeldud töötamiseks peamiselt vesilahustega ja mittelenduvate orgaaniliste ainetega. Kitsaid klaase tarvitatakse tööde puhul, mille juures on vajalik ka mõõdukas soojendamine. Madalad klaasid sobivad aurutamiseks, samuti reaktsioonide jaoks, kus segu on paks, väheliikuv,ning soojendus- ja jahutusvannideks.

Lubamatu on keeduklaaside kasutamine lenduvate orgaaniliste ainete säilitamiseks. Näiteks keeduklaasi kasutamine vastuvõtjana destillatsioonil on tõsine viga.

Kolvid Erlenmeyeri (koonilised) ja seisukolbe (joon. 1-2 ja 3) kasutatakse peamiselt vedelate reagentide ajutiseks

säilitamiseks sünteeside käigus, samuti vastuvõtjatena destillatsiooni- ja muudes seadmetes (kuid mitte vaakuumis!). Kristallimist orgaanilistest lahustitest on hõlbus teha Erlenmeyeri kolvis. Samuti on need kolvid sobivad lihtsate reaktsioonide puhul, kus reagendid segatakse loksutades ning reaktsiooni kestus on lühike ega esine lenduvaid aure. Üldtuntud on Erlenmeyeri kolbide kasutamine tiitrimisel.

Ümarkolvid. Lühikese kaelaga ümarkolbe (joon.1-5) kasutatakse reaktsiooninõudena ja keetjatena destillatsiooniseadmetes.

Laiakaelalisi ümarkolbe (joon.1-5 a) kasutatakse peamiselt lahtise aparatuuri koostamiseks, samuti juhtudel kui reaktsioonisprodukt on viskoosne ja võib esineda raskusi selle eemaldamisel kolvist.

Mitmekaelalised (sagedamini kolmekaelalised) ümarkolvid on eriti mugavad reaktsiooniaparatuuri koostamiseks (näit. joon.6-1). Kuid mitmekaelaliste kolbide kasutamine destillatsioonil keetjana on üldjuhul viga.

Pikakaelaliste ümarkolbide (joon.1-4) kasutusalad on piiratud. Nad on kohased aparatuurides, kus reagendi kokkupuude korgiga ei ole soovitatav, samuti aparatuurides, kus soojendamine toimub keeduklaasist moodustatud vedelikuvanni abil.

Fraktsioneerimiskolbe (joon.1-6, 6 a) kasutatakse lihtdestillatsiooniaparatuuri koostamisel. Viimasel ajal valmistatakse sobivama kujuga fraktsioneerimiskolbe (joon.1-7).

Ülemise toruga kolbe kasutatakse madala keemistemperatuuriga (k.-t. alla 100°C) ainete destillatsiooniks, alumise toruga kolbe - kõrge keemistemperatuuriga ainete puhul.

Töötamisel väikeste ainehulkadega on ülemise äravooluga fraktsioneerimiskolb mõnel juhul kasutatav reaktorina (joon.5-2).

Tilk- ja lahutuslehtrid. Tilklehtreid kasutatakse aparatuuri osana, kui töö käigus esineb vajadus vedela reagendi lisamiseks reaktsioonisegusse (vt. joonised 6 ja 7). Tilklehtrit võib siin edukalt asendada ka väikesemõõduline lahutuslehter, nagu on näidatud joonisel 6-1.

Lahutuslehtri abil eraldatakse mittesegunevate vedelike kihte.

Tilk- ja lahutuslehtritel on nõrgaks lüliks kraan, mille leke võib põhjustada sõõbivate reagentide sattumist kätele. On nõutav, et enne tarvitamist kontrollitakse lahutus- ja tilklehtri kraani kvaliteeti ning määritakse kraan värskelt sobiva määrdega (vt. kraanid, hooldamine).

Pealised Piipu (joon.1-8) kasutatakse destillatsiooniaparatuurides aurustumise vältimiseks jahuti otsast (näiteks joon.8-1,2). Kinniste aparatuuride koostamiseks kasutatakse külgtoruga piipe (joon.13-2).

Mitme detaili ühendamiseks reaktsioonikolviga kasutatakse väga mitmesuguseid pealiseid. Joonisel 1-9 ja 1-10 on esitatud näitena kahe- ja kolmeharulised pealised. Joonistel 9-1 ja 9-2 on aparatuuride näited destillatsioonipealistega.

Termomeetrid Laboratoorsetes seadmetes kasutatakse temperatuuri mõõtmiseks tavaliselt elavhõbetermomeetreid (lühidalt: termomeetreid). Eriseadmetes kasutatakse ka termopaare ja takistustermomeetreid.

Üldtöödeks on kasutusel kahte tüüpi termomeetrid: laboratoorsed (joon.2-4A) ja tehnilised (joon.2-4B). Mõlemad esinevad skaala eri piirkondadega. Valides termomeetrit konkreetseks tööks, tuleb pöörata tähelepanu sellele, et tal oleks sobiv skaalapiirkond (varuga), ning et näiteks kork ei kataks skaala olulist piirkonda.

Laboratoorseid termomeetreid (joon. 2-4A) gradueeritakse tingimustes, kus kogu termomeeter on mõõdetava temperatuuri juures. Reaalsetes kasutustingimustes tavaliselt osa elavhõbedasammast on toatemperatuuril. Täpsetel mõõtmistel, näiteks rektifikatsioonil, korrigeeritakse seepärast termomeetri näitu nii gradueerimise ebatäpsustele (märgitud passis) kui ka elavhõbedasamba temperatuuri vahele. Üldtöödes rahuldutakse termomeetri näitudega ilma parandusteta.

Tehnilisi termomeetreid kaliibritakse tingimustes, kus mõõtetemperatuuril on vaid termomeetri saba, seepärast siin parandust väljaulatuvale elavhõbedasambale ei ole vaja. Tehniliste termomeetrite täpsus on väiksem laboratoorsete omast.

Tehnilised termomeetrid on reaktsiooniaparatuurides laboratoorsetest mugavamad.

Kinnitusdetaile Laboratoorne aparatuur koostatakse statiividel ristmuhvide ja kinnitusklambrite (kolvi-, jahuti- ja büretihoidjad) abil. Kolvi- ja büretihoidjate klambrid on kaetud nahast või korgist kaitsekihiga. Neid võib kasutada mitmesuguste detailide kinnitamiseks. Jahutihoidjaid, millel on kummist kaitsekiht, kasutatakse vaid mittesoojenevate klaasdetailide kinnitamiseks (jahutid, tilklehtrid) - kuumenemisel kummi pehmeneks ja kinnituskvaliteet halveneks.

Toetusdetailidena kasutatakse aparatuuride koostamisel peamiselt eri mõõtmetega rõngaid.

TÄHTSAMAD OPERATSIOONID SÜNTEESIDEL

Sünteesi käigus mõjustatakse reaktsioonisegu mitmeti, näiteks soojendatakse, jahutatakse, segatakse. Vaatleme lühidalt neid mõjutusvahendeid.

Soojendamine

Laboratooriumides kasutatakse soojendamiseks peamiselt gaasi ja elektrit. Neil mõlemal on oma eelised ja puudused.

Soojendamine gaasiga on inertsivaba ja see on tema olulisemaks eeliseks. Peale selle on gaasipõleti töökindel, ehituselt lihtne ja mugavalt käsitatav.

Joonisel 13-5 on esitatud laboratooriumis sagedamini kasutatav gaasipõleti. Ta koosneb alusest (a), juurdevoolu torust (b), lisaõhu regulaatorist (c) ja korstnast (d). Ka kõik teised põletitüübid omavad samaotstarbelisi detaile, mõnikord ka veel kraani leegi suuruse reguleerimiseks ja sõela korstnal ühtlasemaks soojendamiseks.

Lisaõhu kogusest olenevalt võib põletileek olla erinev: terav särisev, pehme värvitu või tahmav. Teravat leeki kasutatakse kuumutamiseks, soojendamiseks on sobiv pehme värvitu leek, tahmavat heledat leeki ei kasutata. Leegi suurust on lihtne reguleerida kraani abil, mis asub gaasitorustikul või põletil, reguleerides vajaduse järgi samuti lisaõhu hulka. Kui lisaõhku antakse palju, võib leek kustuda või tõmbuda põletisse. Viimasel juhul tuleb põleti kustutada, jahutada ja alles seejärel uuesti süüdata.

Õhuvann (Babo lehter) on sagedasti kasutatav soojendaja. Tema tähtsamad detailid on esitatud joonisel 4-4: a - põleti; b - Babo lehter, b1 - asbestiriba, b2 - kaitseketas; c - soojendatav kolb. Õhuvanni häireteta tööks on oluline, et põlemisgaasidel oleks vaba läbipääs lehtrist. Väikseid kolbe

(260 ml ja alla selle) võib soojendada asbestvõrgul või ümbritseda kolb asbestrõngaga (joon. 4-5 d) ja katta ta asbestiga (e).

Ühtlasema soojendamise tagavad vedelikuvannid. Joonistel 4-7 ja 4-8 on esitatud vedelikuvannide näiteid: 7 - tavaline veevann (rõngaskomplektiga - c); 8 - vann madalast keeduklaasist asbestvõrgul. Vannivedelikeks sobivad hästi vesi (kuni 100°C), glütseriin (kuni 130°), masinaõli (kuni 200°), silikoonõli (kuni 250°) ja kergesti sulavate metallide sulamid (kuni 400°).

On lubamatu soojendada klaasnõudes orgaanilisi aineid sula lämmastik- ja lämmastikushapete sooladega täidetud vannidel (kuigi mõnedes juhendites seda soovitatakse). Need soolad segus orgaaniliste ainetega (klaasnõu purunemise korral) moodustavad jõuliselt plahvatava segu.

Liivavannid on samuti kasutusel laboratooriumides. Nende eeliseks on lai temperatuuri intervall (praktiliselt piiramatu), puuduseks aga suhteliselt halb soojajuhtivus ja siit ebaühtlane temperatuur. Peab veel silmas pidama, et liiv on väga kõva materjal ja kriimustab klaasi, mis võib olla klaasnõude purunemise põhjuseks. Selle tõttu tuleb võimaluste piires hoiduda klaasesemete soojendamisest liivavannis. Kui seda siiski tehakse, tuleb vannist liiv eemaldada, paigaldada klaasnõu ja liiv tagasi valada. Seevastu nõu toppimine liivasse kutsub esile eriti tugevaid kriimustusi. Liivavann on kohane portselan- ja metallnõude soojendamiseks. Tuleb aga hoolitseda, et vanni ja tiigli põhja vahele jääks küllaldane liivakiht ja et termomeeter asuks soojendatavale esemele võimalikult lähedal (joon. 4-6).

Elegantne on väheste ainehulkade soojendamine ebulliostaadil (joon. 4-9), kus soojendatav aine asub katseklaasis (b). Kui valida ebulliostaati sobiva keemistemperatuuriga vedelik, samuti varieerida rõhuga, on siin kerge saavutada nõutavat temperatuuri.

Vannide kasutamine võimaldab vältida kohalikke ülekuumenemisi ja kõrbemist. Vannide kasutamine on obligatoorne, kui kohalikud ülekuumenemised võivad põhjustada õnnetusjuhtumeid, näiteks plahvatusi.

Teatud ettevaatusabinõusid rakendades on võimalik väheviskoosseid sademeteta vedelikke soojendada ka vahetult põletil: kolb peab olema kuumakindlast klaasist, põleti leek peab olema pehme, ei tohi lubada, et leek puutuks kokku vedelikuga märgamata klaasanuma osaga. Seda soojendusviisi saab soovitada ainult vesilahuste soojendamiseks.

Soojendamine elektriga. Sagedamini esinevateks elektrisoojenditeks on pliidid, kolvisoojendid (koonilised) ja veening liivavannid. Suhteliselt väikese võimsusega on infrapunased soojendid ja mitut tüüpi soojendusmantlid. Eeliseks on siin tule puudumine ja automatiseerimise võimalused. Kuid valiku puudumine soojendite kujus ja võimsuses piirab selle mugava soojusallika rakendamist igapäevastes muutuva iseloomuga töödes.

Ka siin võib soojendada vahetult soojendajaga, kuid ka vannide vahendusel, nagu ülal kirjeldatud.

Jahutamine

Vaatleme eraldi reaktsioonisegu jahutamist ja auru jahutamist (kondenseerimist).

Reaktsioonisegu jahutamine — Kõige sagedamini jahutatakse reaktsioonisegu vannide abil, kuhu paigutatakse jahutussegu.

Kõige kättesaadavamaks jahutusvahendiks on kraanivesi, mille abil on võimalik säilitada reaktoris umbes toatemperatuuri. Parem on vann läbivoolava veega, kuid väikeste kogustega töötamisel võib kasutada tavalist veevanni ja vajaduse järgi selles vett vahetada. Madalamat temperatuuri võimaldab jäävann, milles jää on segus veega ("puhas" jäävann on väheefektiivne halva soojusülekande tõttu). Veelgi madalamaid temperatuure võimaldavad jää-vee-soolavannid (keedusoolaga, kuni $-21^{\circ}C$). Jää- ja jää-soolavanne on otstarbekohane valmistada paksuseinalistes klaasnõudes, mis on isoleeritud kas ajutiselt, näiteks käterätiku abil, või siis alaliselt vildi või poroplasti abil.

Sügavjahutus saavutatakse süsihappelume ja piirituse seguga, või veel madalam temperatuur vedela lämmastiku abil.

Neid reaktsioonisegusid, kus lahjendamine veega ei oma tähtsust, on väga hõlbus jahutada jäätükkide vahetu sisseviimisega reaktsioonisegusse.

Aurude kondensatsioon — Selleks otstarbeks on kasutusel mitmeid jahutitüüpe. Sagedamini esinevad jahutid on esitatud joonisel 2.

Liebigi jahutit (otsejahutit, joon.2-1) kasutatakse peamiselt destillatsiooniaparatuurides kaldasendis. Selle jahuti puuduseks on suhteliselt väike jahutuspind. Seepärast tuleb kergesti lenduvate vedelike kiirel destillatsioonil kasutada pikka jahutit. Otsejahuti on edukalt kasutatav püstjahutina väikesemõõdulises aparatuuris ja töötamisel kõrge keemistemperatuuriga vedelikega.

Kuuljahutit (joon.2-2) kasutatakse peamiselt püstjahutina. Võrreldes eelmisega on tal sama pikkuse juures tunduvalt suurem jahutuspind. Kuuljahutit võib kasutada ka destillatsiooniaparatuuri koostamiseks, kuid teda peab paigaldama sedavõrd vertikaalselt, et kuulidesse ei jääks kondensaadi "loike".

Sõrmjahuti (joon.2-3) on mugav töötamiseks väikeste ainehulkadega. Joonisel 5-2 on esitatud näitena lihtne reaktsiooniseade sõrmjahutiga, joonisel 8-3 - destillatsiooniseade.

Nagu teisedki jahutiliigid, võib sõrmjahuti omada erinevaid mõõtmeid.

Jääjahuti (joon.13-1) on vägagi kasulik, kui on vajalik sügavam jahutamine. Jahuti ehitus on selge jooniselt. Töö ajal täidetakse jahuti jää ja vee seguga, külgtoru ühendatakse kanalisatsiooniga. Vastavalt jää sulamisele lisatakse uut jääd, jahutist väljatõrjutud vesi voolab kanalisatsiooni. Kasutades jahutis jää asemel jahutussegusid, on võimalik temas saavutada ka madalamaid temperatuure.

Segamine

Reaktsioonikeskkonda tuleb segada, kui ta on heterogeenne, kui lisatava reagendi kohalik kontsentratsioon ei ole lubatav, kui on vaja soodustada soojusvahetust.

Segada võib loksutades mõla või pulga abil. Pikema aja vältel toimuvate reaktsioonide ja protsesside korral kasutatakse mehaanilist loksutamist ja segamist. Reaktsioonisegu keemine või sellest gaasivoolu läbijuhtimine annavad samuti mõningat segamisefekti.

Loksutamist käsitsi rakendatakse lühiajaliste protsesside ja reaktsioonide korral lihtsas aparatuuris, näiteks Erlenmeyeri kolvis, mis võib olla varustatud ka õhkjahutiga.

Pulgaga (mõlaga) segamine osutub vajalikuks viskoossete reaktsioonisegude korral. Segada tuleb ettevaatlikult, vältides anuma siseseina kriimustusi ja läbitorkeid. Veel parem, kui segamist teha paksuseinalistes nõudes, kasutades võimaluse korral klaaspulga asemel plastmassist, puust või mõnest muust pehmest materjalist pulka.

Mehaaniline segamine

Mehaanilist segamist rakendatakse pikemaajalisete protsesside korral.

On kirjeldatud mitmeid segurite tüüpe. Meie laboratooriumis kasutatakse edukalt peamiselt turbiinsegureid (joon.2-5A). Üldjuhul turbiinsegur tuleb monteerida võimalikult kolvi põhja lähedale.

Vedeliku piserdamiseks gaasifaasis sobib tsentrifugaalpihusti (joon.2-5B). See tuleb monteerida nii, et reaktsioonisegusse ulatub vaid seguri kooniline ots.

Segur rakendatakse tööle elektrimootori abil. Juhul kui mootor on kohandatud töötamiseks vertikaalasendis, võib seguri kinnitada vahetult mootori võllile kummivooliku lõigu abil, kollektormootori kiirust on seejuures hõlbus reguleerida reostaadi abil. Siinkohal aga tuletame meelde, et lahtist tüüpi kollektormootoreid ei tohi kasutada töötamisel tuleohtlike ainetega (sädelemine kollektoril!).

Meie laboratooriumis kasutatakse segamiseks ventilaatorimootoreid, mis ei ole kohandatud vertikaalasendis tööta-

miseks. Neid võib ühendada mootoriga näiteks painduva võlli abil (joon.4-3). Painduvaks võlliks väikeste pöördemomentide korral sobib hästi paksuseinaline vaakuumvoolik. Kiiruse reguleerimise võimalusi siin ei ole, segamise intensiivsust saab valida, kasutades sobiva suurusega segurit.

Kiiruse reguleerimise võimalusi pakub astmelise seibiga ajami kasutamine (joon.4-2: A - eestvaade, B - pealtvaade). Segur kinnitatakse ajami külge kummivooliku lõigu abil (e), rihma (c) ülesannet täidab hästi auto sisekummist lõigatud rõngas. Juhime tähelepanu sellele, et ristvõllidega rihmajamid töötavad häireteta vaid siis, kui seibile jooksev rihmaharu on vastava teljega risti (joonisel 4-2 on näidatud - 90°).

Vajadus segurilaagri tihendamiseks esineb küllalt sageli. Klassikaliseks vahendiks selleks otstarbeks loetakse elavhõbeda tõket. Klaastoru lõikudest ja korkidest koostatud tõke on esitatud joonisel 3-7. Mürgisuse tõttu ei ole massiline elavhõbeda kasutamine laboratooriumis soovitatav. Tõke väiksema erikaaluga vedelikuga ei talu kuigi suurt ala- ja ülerõhku.

Ehituselt märksa lihtsam on kummitoru lõigust tihend (joon.3-8A). Selleks sobib elastsest kummist vaakuumvoolik. Tihend valmistatakse nii. Terava noaga lõigatakse vooliku-lõik pikkusega 15-20 mm (vooliku ava peab olema seguri varrest pisut väiksem). Voolikulõik määritakse seest glütseriiniga või kastoorõliga ja surutakse segurilaagri otsa, jälgides, et tihendi telg ühtiks laagri teljega ja et tihendi serv vaid kergelt puudutaks seguri vart.

Töö algul ja käigus määritakse tihend kastoorõliga. Kui tihend kuumeneb, tuleb tihendi serv sõrmega hetkeks võllist veidi eemale painutada, et määre vahele pääseks. Tihend valmistatakse enne kasutamist, sest pikaajalisel seismisel kummi "väsib" ja tihend halveneb.

Hästi valmistatud kummitihend on täiesti töökindel, on kasutatav vaakuumtöödes, kuid ei talu kuigi suurt ülerõhku aparatuuris ja rikneb kiiresti paljude orgaaniliste ainete toimel (süsivesinikud, fenoolid, alkoholid, ketoonid jms.). Joonisel 3-8B on näidatud mõnedes juhendites soovitatud ti-

hendi ebaõnnestunud variant. Niisuguse tihendi vahele ei pääse määre, ta kuumeneb ja lakkab lühikese aja pärast täitmast oma ülesandeid.

Kõige rangematele nõuetele vastab segurjahuti (joon. 3-9), milles kummitihend on aurutsoonist välja viidud. Joonisel 7-3 on esitatud aparatuuri näide, kus kasutatakse tihendatud segurilaagriga segurjahutit.

ORGAANILISE SÜNTEESI PÕHISTAADIUMID

Asudes sünteesima mingit ainet, tuleb kõigepealt süntees ette valmistada: valida sobivaim sünteesimeetod; selgitada lähtereagentide, põhi- ja kõrvalreaktsioonide tulemusena moodustunud ühendite füüsikalis-keemilised omadused; valida sünteesiaparatuur ja kavandada sihtaine eraldamise ja puhastamise skeemid.

Vaatleme neid staadiume lähemalt.

Sünteesi ettevalmistus

Kõigepealt selgitatakse sünteesitava aine füüsikalis-keemilised omadused. Algul pöördutakse lihtsamate käsiraamatute poole [1, 2, 3], andmete puudumisel aga täiuslikuma teatmiku poole [4]. Viimane sisaldab ka lühireferaate sünteesimeetoditest ja viiteid originaalkirjandusele.

Valitakse sünteesimeetod. Tavaliste ainete jaoks leidub valmis eeskirju orgaanilist sünteesi käsitlevates raamatutes [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Haruldasemate ainete jaoks tuleb andmeid sünteesimeetodite kohta otsida Beilsteini teatmiku [4] ja referatiivsete ajakirjade [16, 17, 18] abil originaalkirjandusest. Juhiseid originaalkirjanduse kasutamise kohta võib leida näiteks [1a], I köide; [10], lk. 109. Teistel juhtudel on võimalik kohandada samalaadse ühendi sünteesi eeskirja analoogia alusel, arvestades konkreetsete ühendite omaduste erinevusi.

Sünteesimeetodi valiku ajal tuleb orgaanilise keemia teoreetiliste kursuste abil värskendada mälus sünteesi käigus esinevate ainete rühmade üldisi omadusi ja reaktsioonide iseloomu. Konkreetse sünteesiviisi valikul arvestatakse erinevate meetodite aparatuurset vormistust, aja kulu, töö mugavust ja ohutust, reagentide kättesaadavust ja hinda, aine

eraldamise lihtsust ja saadava aine puhtust. Läbitöötatud materjali põhjal koostatakse eeskiri tööks, kavandatakse aparatuur, aine eraldamise ja puhastamise metoodika. Seejuures ei tarvitse sugugi täht-tähelt kopeerida originaaleeskirja, kui see oli olemas, vaid tuleb koostada võimalikult optimaalne eeskiri.

Enamiku vajalikest andmetest töö ettevalmistamisel võib leida käsiraamatust [1] ja [1a]:

1) orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete füüsikalis-keemilised omadused, II köide;

2) lahuste erikaalud ja kontsentratsioonid, III köide;

3) ainete aururõhu sõltuvus temperatuurist [1a], I köide.

Sünteesiaparatuur

Ainete mõjutamiseks vajalikes tingimusis (kõrgemal või madalamal temperatuuril, rõhu all või vaakuumis jne.) koostatakse vastav sünteesiaparatuur. Mõnda reaktsiooni on võimalik läbi viia segades reagente kolvis või katseklaasis, teiste jaoks aga vajatakse üsnagi keerukat seadet. Joonistel 5, 6 ja 7 on esitatud sagedasti kasutatavate aparatuuride skeemid.

Aparatuur tuleb koostada võimalikult lihtne, kuid niisugune, mis võimaldab ohutult ja edukalt läbi viia kõik sünteesiskeemis ette nähtud operatsioonid. Näiteks sünteesi käigus on vajalik segamine, aparatuur aga koostati ilma segurita. Siin lihtsustus seguri ärajätmise näol ei ole ilmselt kohane, sest reaktsiooni tulemus võib olla halvem segamise puudumise tõttu, või kui segati käsitsi, siis ajakulu oli veelgi suurem, kui oleks olnud seguriga seadme koostamisel.

Sünteesiaparatuur koostatakse põhiliselt klaas- ja kinnitusdetailidest - ühtne seade saadakse kommunikatsiooni- ja ühendusdetailide abil.

Kommunikatsioonid — Kõik seadmeosi ühendavad torud, mis puutuvad kokku orgaaniliste ainetega, peavad olema klaasist (harvem metallist). Kommunikatsioonideks tuleb kasutada torusid Ø 10 mm ja enam, seda peamiselt mehaa-

nilise tugevuse huvides. Paljudel juhtudel aparatuuridetailid on ise kommunikatsioonideks (pealised, jahutid).

Korkühendustes ulatugu klaastoru otsad korgist läbi 5-10 mm, et vältida orgaaniliste ainete kokkupuudet korkidega.

Kummivoolikuid kasutatakse vaid vee ja kummile kahjutute gaaside juhtmeteks madalatel rõhkudel.

Ühendused Aparatuuridetaile ühendatakse peamiselt kas korkide või lihvide abil. Täiuslikumad on lihvühendused, elastsemad korkühendused on kaasajal samuti kasutusel.

Laboratooriumides on kasutusel korgipuukoorest korgid ja kummikorgid.

Korgipuukoorest korgid (lühidalt puukorgid). Neid on kasutusel kolme liiki: pikipooridega, ristipooridega ja korgipurust liimitud korgid. Liimitud purukorgid on aparatuuri koostamiseks kõlbmatud. Puukorgid on küllalt vastupidavad paljude orgaaniliste ainete suhtes, kuid lagunevad kergesti kontsentreeritud hapete ja aluste toimel. Korkide vastupidavust on võimalik tõsta pinna kerge söestamisega (põletil) või parafiinis immutamisega. Töödeldakse pärast seda, kui kork on kohale sobitatud ja vajalikud avad puuritud. Puukorgid ei kõlba vaakuumaparatuuri koostamiseks.

Ühendus korgi abil valmistatakse nii. Valitakse sobiv kork (nii et ta napilt ei mahu koonilise otsaga ühendusavasse) või sobitatakse mõõt suuremast korgist noa ja viili abil. Muljutakse korki hoolega vastava pressi abil, kuni ta muutub pehmeks. Puuritakse vajalikud avad (puuri määrdeks vaseliin). Paigutatakse avadesse vajalikud detailid ja pannakse kork kohale. Kõik ühenduskohad määritakse kergelt vaseliiniga.

Pikipooridega korgid ei ole vajaliku tihedusega, mistõttu neid tihendatakse. Selleks kaetakse ühenduskohale paigutatud kork väljastpoolt sobiva lakiga (näiteks atsetüültselluloosi atsetooni lahusega) ja lastakse kuivada. Vajaduse järgi kantakse korgile pärast laki kuivamist veel kord lakikiht.

Kummikorgid on kaasajal enamkasutatavad. Nad on elastsed ja tihedad, kõlbavad vaakuumaparatuuri koostamiseks, ei ole

tundlikud hapete ega aluste toimele, kuid punduvad kergesti paljude orgaaniliste ühendite toimel.

Seepärast ei sobi kummikorgid lenduvaid orgaanilisi aineid sisaldavate pudelite sulgemiseks.

Kummikorke toodetakse numbrite järgi. Number korgil näitab tema peenema otsa läbimõõtu millimeetrites. Kummikorgid ei ole väljastpoolt praktiliselt töödeldavad, nii et laboratooriumis peab olema varuks eri mõõtmetega korke. Vähestes piirides saab korgi suurust siiski muuta, varieerides sissepuuritava ava suurust. Paras kork peab istuma suletavas avas 1/4 - 1/2 oma pikkusest (joon.4-1a), seevastu ühendus (4-1c) on ebaõnnestunud: kork on sügaval, aparatuuri lahtimonteerimine on raskendatud, suur korgipind on kokkupuutes orgaaniliste ainete aurudega. Ühendus (4-1b) on samuti halb: kork on vaevu sees ja pundumise tagajärjel võib kergesti välja tulla; ühendatav toru ei ulatu korgist läbi - orgaaniline vedelik puutub vahetult kokku kummiga.

Kummikorkidega ühenduste tegemisel kasutatakse määrdeainena kastoorõli või glütseriini. Glütseriin on heaks määrdeks ka kummivooliku ühendamisel. Vaseliin ei ole siin kohane, ta lahustub kummis ja teeb selle kleepuvaks, mistõttu ühenduse lahtivõtmine muutub raskeks või võimatuks.

Korkide puurimine on vastutusrikas operatsioon ühenduste tegemisel. Puurimine toimub järgmiselt.

1. Valitakse sobiva läbimõõduga puur. Kui puuri tera on marraskil või laiaks litsutud (joon.13-6C), tuleb puuri ots maha viilida, kuni ta on täiesti silindriline.

Puur teritatakse: asetatakse ta teritaja koonuse otsa, nagu joonisel 13-6A; vajutatakse pöidlaga nuga vastu puuri ja pööratakse viimast nii, et nuga lõikaks puuri seina. Teritamisel ei tohi puuri vastu teritaja koonust suruda!

2. Asetatakse kork lauaservale, peenem ots ülespoole, niisutatakse puuritera ohtralt glütseriiniga ja paigutatakse puur korgile, tulevase ava kohale. Kerge vajutuse juures pööratakse puuri - ta lõikub kummisse. Edaspidi pööratakse käte vahel samaaegselt puuri ja korki eri suundades. Puurimist jätkatakse, vajutades käega puuri vaid mõõdukalt vastu korki.

Aeg-ajalt kergitatakse puuri, et määre pääseks pilusse. Puurimise lõpetamisel pannakse puuritava korgi alla teine kork, et vältida mööbli ja puuritera rikkumist. Puurimise lõpetamine käes võib lõppeda lõikehaavaga!

Vahetult pärast puurimist kõrvaldatakse puurist väljapuuritud korgiosa vastava tõukuri või väiksema puuri abil.

Puurimisel ei esine mingeid raskusi, kui puuritakse terava, hästi korrastatud puuriga (joon. 13-6B), kui puurimisel ei vajutata puuri tugevalt piki telge, vaid pööratakse intensiivselt, kui aeg-ajalt puuri kergitatakse, et võimaldada määrdele pääsu pilusse.

Lihvühendused moodustatakse kokkulihvitud koonuse ja muhvi abil. Eristatakse lihvipaare ja normaallihve.

Lihvipaarides on konkreetne koonus kokku lihvitud konkreetse muhviga. Ühe paari koonus siin ei anna teise paari muhviga tihedat ühendust. Laboratooriumis tavaliselt on lihvipaarideks lihvkorkpudelid, lihvkorgiga lahutuslehtrid, kraanid.

Normaallihvid valmistatakse standardmõõtmetega. Iga lihvi suurus tähistatakse numbriga (näiteks 14, 19, 24). Siin annavad kõik koonused sama numbriga tähistatud muhvidega tiheda ühenduse. Normaallihvide numbritele vastavad lihvikoonuste läbimõõdud millimeetrites kõige laiemas kohas.

Normaallihvidega varustatakse kolvid ja teised detailid. Niisugustest detailidest on hõlbus koostada kõikvõimalikke aparatuure. Korkide puudumise tõttu lihvaparatuuris saadakse puhtamad produktid, siin võib töötada kartmatult väga agressiivsete reagentidega.

Kuna lihvaparatuur on jäik, siis peab olema monteerimisel eriti ettevaatlik. Enne tööleasumist hinnalt märksa kallimal lihvaparatuuril peab omandama laboratoorse töö vilumuse lihtsamal aparatuuril. Lihvaparatuuride kinnitamiseks kasutatakse sageli elastseid hoidjaid.

Kinnijäämise oht on lihvide nõrgaks küljeks, eriti pikemalt töös olnud aparatuuris. Lihvkraanid töötavad sageli veelgi raskemates tingimustes ja jäävad samuti kinni.

Lihvaparatuuridega töötamisel tuleb kinni pidada järgmistest üldistest nõuetest.

1. Määrimata lihve ei tohi kokkupandult teineteise suhtes pöörata.

2. Aparatuuri koostamise käigus määritakse lihve. Määrdeid on mitmeid (enamasti vaseliinitaolised) ning määrde valikul tuleb arvestada aparatuuri tulevasi töötingimusi. Kõrgematel temperatuuridel (üle 250°C) võib määrdena kasutada grafiiti (pehmet pliiatsit).

Enne määrimist pühitakse lihvi pinnad puhtaks, koonusele kantakse õhuke kiht määret, lihvid ühendatakse ja pööratakse kergelt edasi-tagasi, surudes neid samaaegselt kergelt kokku. Hästi määritud lihv on läbipaistev.

Mõnede analüüside korral võib lihvimäärе põhjustada vea. Sel juhul määritakse lihvikoonuse ülemist (laiemat) kolmandikku grafiidiga.

3. Töö lõpetamisel võetakse lihvühendus lahti, kui võimalik, siis veel enne aparatuuri täielikku jahtumist.

4. Tuleb vältida soolade lahuste kokkupuudet lihvidega. Eriti ohtlikud on leelisesed lahused.

5. Lihvi lahtivõtmine toimub lihvipoolte vibreeruvate lahtivenitavate, pöörlevate ja painutavate jõupingutuste abil. Seda tuleb teha suure kannatlikkusega, vältides purunemist ülekoormuste tõttu. Kui mõneminutilise katse korral lihvipaar ei avane, võib teda kergelt soojendada ja avamiskatset korrata. Kui ka see ei aita, võib lihvile valada veidi butanooli või pentanooli (amüülalkoholi) ja mõne tunni pärast avamiskatset korrata. Tavaliselt see õnnestubki.

Kraanid sünteesiaparatuuris esinevad peamiselt lahutus- ja tilklehtritel. Hooldamata kraanid võivad kergesti põhjustada ebameeldivusi ja õnnetusjuhtumeid. Tilk- või lahutuslehtri kraani kvaliteeti tuleb kontrollida enne kasutamist ja kraan määrida. Seda tehakse nii. Eemaldatakse kraani kork, pühitakse muhv ja kork puhtaks ja kuivaks. Kantakse korgile kitsa ribana õhuke kiht määret ja asetatakse kork paigale - määritud kohale peab ilmuma läbipaistev riba, mis ei muuda kuju, kui korki kergelt kõigutada (halva kraaniga lehter ei ole tööks kõlblik). Kui kraan on korras, võetakse kraanikork uuesti välja, määritakse kergelt kogu ulatuses ja asetatakse

kohale kergelt edasi-tagasi pöörates. Hästi määritud kvaliteetne kraan on kogu lihvi ulatuses täiesti läbipaistev.

Kraanidega aparatuuridetailide kuivatamine kuivatuskapis toimugu pärast kraanikorgi eemaldamist. Tuleb hoolitseda selle eest, et hiljem kraanikorke ei vahetataks - iga kraanimuhvi asetatakse just tema kork, aga mitte mõne teise kraani oma.

Pärast kasutamist tuleb lahutuslehter pesta, kaasa arvatud kraan. Selleks võetakse viimane lahti, pestakse ja pannakse uuesti kokku. Pesemata kraan võib kergesti kinni jääda lihvi vahele pääsenud soolade kristallumise tõttu.

Aparatuuri koostamine

Korrapäratu tegevus aparatuuri koostamisel kutsub sageli esile klaasdetailide purunemise juba montaaži käigus. Allpool toodud põhimõtteid järgides saame korraliku aparatuuri minimaalse ajakuluga.

1. Aparatuur koostatakse ilma reagentideta. Viimased viiakse sisse alles pärast aparatuuri töövõime kontrollimist.

2. Ristmuhvid kinnitatakse statiivile parempoolse kruviga ja muhvi avaga üles.

3. Aparatuur monteeritakse võimalikult statiivi lähedale.

4. Kolvihoidjate liikumatu klamber paigutatakse allapoole, vertikaalse detaili kinnitamiseks aga aparatuuri teljele lähemale.

5. Valmisaparatuuris välditakse klaasi kokkupuudet klaasi ja metalliga (välja arvatud lihvid).

6. Kõik aparatuuridetailid peavad olema kinnitatud, kuid mitte nii tugevasti, et hoidja suruks kinnitatava detaili puruks. Kinnitamine võib toimuda nii. Detail paigutatakse hoidja haarmete vahele, surutakse ühe käe sõrmedega haarmed kokku ja see asend fikseeritakse hoidja kruvi abil, ilma tugeva kinnikeeramiseta.

7. Aparatuuri montaaži alustatakse alt, millega välditakse aeganõudvaid ümbertegemisi.

8. Algul kinnitatakse statiivile kinnitusdetail ja hiljem kinnitatav ese.

9. Ühenduste tegemisel toimitakse nii. Algul viiakse ühendatavad detailid ühele joonele, täpsustatakse vastavalt kin-

nitusdetailide asendit ja alles siis tehakse ühendus lõplikult. Korkühendusi määritakse tavalise korgi korral vaseliiniga, kummikork- ja voolikühendusi kastoorõliga või glütseriiniga.

Lõpuks esitame näitena aparatuuri koostamise kirjelduse. Reaktsiooniaparatuuri koostamine (joon. 7-1, 7-2 ja 7-3).

1. Valime aparatuuri koostamiseks vajalikud klaasdetailid ja veendume, et nad on korras. Koondame töökohale kinnitusdetailid, põleti, voolikud gaasi ja vee jaoks, kontrollime nende korrasolekut.

2. Valime ühenduste tegemiseks sobivad korgid ja puurime vajalikud avad. Paigaldame korgiavadesse ühendatavad detailid (toru viimine korgi avasse toimub hõlpsasti, kui korgi pind on seestpoolt kergelt määritud ja sisseviimisel korki edasi-tagasi pöörata).

3. Valmistame segurilaagrile tihendi.

4. Koostamine ise toimub umbes niisuguses järjekorras. Asetame statiivi lauale platvormiga enda poole ca 5 cm lauaservast eemal. Asetame kohale põleti. Kinnitame rõnga põletist ca 5 cm kõrgemal ja asetame sellele veevanni. Vanni kohale kinnitame kolvihoidja ning selle külge kolvi, täpsustame kolvi asendit vannis ja kinnitame ta lõplikult. Paneme kolmeharulise pealise (koos seguriga ja selle laagriga) kohale, teeme korkühenduse ja kinnitame pealise kolvihoidjaga. Kinnitame statiivile jahutihoidja ja selle külge jahuti; viime jahuti ühele teljele pealise kaelaga, vabastame jahuti hoidjast ja ühendame ta pealisega, kinnitame uuesti jahuti. Samuti nagu jahuti, kinnitame ka tilklehtri. Paigutame sobivasse kõrgusse seguri ajami, viime ajami telje ühele joonele seguriga, kinnitame ajami ja ühendame sellega seguri. Määrime ajami masinaõliga ning seguritihendi ja laagri kastoorõliga; pöörame käsitsi segurit ja veendume, et ta käib vabalt ja et segur ei puuduta pealise toru. Paigaldame sobivasse asendisse mootori, asetame kohale rihma ja teeme kontrollkäivituse. Kummivoolikute abil ühendame jahuti veevärviga ja põleti gaasitorustikuga.

Aine sisseviimisel aparatuuri (kui see ei ole võimalik

tilklehtri kaudu) eemaldatakse põleti ajutiselt, lastakse vann alla, vabastatakse kolb, paigutatakse sellesse aine ja ühendatakse kõik uuesti. Paljudel juhtudel on võimalik aineid sisse viia, eemaldades ajutiselt tilklehtri või jahuti.

Enne sünteesi algust kontrollitakse veel kord, kas kõik on korras, lastakse jahutisse nõrk veevool ja asutakse tööle.

Aparatuuri lahtivõtmine toimub vastupidiselt: algul tühjendatakse jahuti veest, võetakse lahti ühendused ja eemaldatakse ükshaaval klaasdetailid ning lõpuks ka kinnitusdetailid.

Mitmel statiivil kinnitatava aparatuuri kokkupanemine toimub analoogiliselt. Algul kinnitatakse eri statiividele vastavad aparatuuri osad, sobitatakse ühendatavate detailide teljed ja tehakse ühendus. Mitmel statiivil monteeritud aparatuuri ühelt kohalt teisele ümberpaigutamine toimub alati pärast statiividevaheliste ühenduste lahtivõtmist.

Sünteesi käik

Süntees viiakse läbi vastavalt ettevalmistamise perioodil koostatud eeskirjale. Töö käigus märgitakse protokolli põhilised näitajad ja tähelepanekud sünteesi eri etappidel.

Töö lõppedes demonteeritakse aparatuur pärast tema mõningat jahtumist.

Ainete eraldamine reaktsioonisegust ja puhastamine

Sünteesil saadakse aine segus teistega. Mõnel juhul tekkiv aine eraldub juba saamise käigus enam-vähem puhta ühendina, sademena või siis destillaadina.

Protsessid "eraldamine", "lahutamine" ja "puhastamine" on lähedased, erinevuseks on tegevuse eesmärk. Eraldamise all mõeldakse mingi ühendi kättesaamist segust, kusjuures segu teised komponendid ei paku huvi. Lahutamise käigus saadakse segukomponendid üksikühenditena. Puhastamise all mõistetakse

väikese hulga lisandite eraldamist eesmärgiga saada põhiaine puhtamana. Seejuures ühendi eraldamine ja puhastamine enamikul juhtudel on sünteesi töömahukaim osa.

Kõik ainete lahutamise ja puhastamise viisid baseeruvad üksikühendite füüsikalis-keemiliste omaduste erinevustel ja mida suurem vahe on näitajais, seda suuremad on eeldused, et lahutamisprotsess viib sihile. Sagedamini kasutatavatest lahutamise viisidest vaatleme siin destillatsiooni ja rektifikatsiooni, mis võimaldavad aineid lahutada üksikühendite keemistemperatuuride erinevuse tõttu. Ekstraktsiooniprotsessis lahutatakse aineid lahustuvuse erinevusele tuginedes. Erinevused sulamistemperatuurides ja lahustuvustes eri temperatuuridel võimaldavad lahutada aineid kristallimise teel. Ainete erinev adsorbeeritavus tahketele pindadele võimaldab seda nähet kasutada lahutamiseks ja puhastamiseks. Ühendite erinev reaktsioonivõime võimaldab ainete lahutamist keemilistel meetoditel.

Destillatsioon ja rektifikatsioon

Lahutusprotsessi, mille juures lahutatavat segu keedetakse, tekkivaid aure kondenseeritakse ja kogutakse destillaadina, nimetatakse destillatsiooniks. Rektifikatsioon on destillatsiooni komplitseeritum variant ja ta võimaldab ainete täielikumat lahutamist.

Aine hakkab keema temperatuuril, mille juures tema aururõhk ühtib välisrõhuga. See jääb kehtima ka ainete segu korral (allpool vaadeldakse lihtsuse mõttes kahekomponentset segu). Meenutame veel, et erinevad ained omavad üldiselt erinevaid keemistemperatuure. Ja lõpuks meenutame, et ainete segus (lahuses) antud ühendi aururõhk sõltub tema moolkontsentratsioonist (Raoult'i seadus):

$$P_A = P_{A_o} \cdot x \,, \qquad (1)$$

kus P_A on aine A aururõhk segus (t^o - const);

P_{A_o} - puhta aine A aururõhk samal temperatuuril;

x - aine A moolkontsentratsioon segus (muutub 0 - 1).

Raoult'i seadus on kehtiv ideaalsete lahuste korral, see tähendab juhtudel, millal molekulidevahelised jõud A-A ja A-B (B - teine aine) on samasugused. Seadus kehtib sageli ligikaudselt reaalsetes süsteemides, kuid erandeid on samuti palju.

Teatud tingimusis mitteideaalsed kindla koosseisuga ainete segud keevad kindlal temperatuuril. Neid segusid nimetatakse aseotroopseteks. Kui molekulidevahelised jõud A-B on väiksemad jõududest A-A ja B-B, siis aseotroop omab minimaalset keemistemperatuuri. Vastupidi, kui jõud A-B ületavad puhaste komponentide A-A ja B-B omi, moodustub aseotroop maksimaalse keemistemperatuuriga. Minimaalse keemistemperatuuriga segu on näiteks etanooli (95%) segu veega (5%), mille keemistemperatuur on 77,15°C, puhaste komponentide keemistemperatuurid on vastavalt 78,30 ja 100°C. Maksimaalse keemistemperatuuriga segu on näiteks 20,24%-line soolhape keemistemperatuuriga 110°C, kuna puhaste komponentide keemistemperatuurid on vastavalt 100 ja -84°C.

Aseotroopsed segud ei ole põhimõtteliselt destillatsiooni (ja rektifikatsiooni) teel lahutatavad (rõhu muutmine mõnel juhul võimaldab lahutamist).

Et aseotroopide moodustumine on levinud nähe, siis, asudes aine puhastamisele destillatsiooni (rektifikatsiooni) abil, tuleb käsiraamatuist selgitada, kas segu komponendid ei moodusta aseotroopseid segusid. Tuleb märkida, et paljudel juhtudel võib teoreetiliselt ennustada aseotroopide moodustumist. Praktiliselt aseotroopsed segud moodustuvad alati mitteseguneva ja puudulikult vastastikku lahustuvate ainete vahel. Vesi moodustab aseotroope väga paljude orgaaniliste ainetega.

Lihtdestillatsioon. Lenduvate ja mittelenduvate ainete segu on kergesti lahutatav lihtdestillatsioonil. Niisuguse protsessi üldtuntud näiteks on destilleeritud vee saamine looduslikust veest - destillatsiooni käigus eraldatakse mittelenduvad mineraalsoolad veest täielikult.

Komplitseeritum on juhtum, kui segu komponentide keemistemperatuurid erinevad vähe. Ka sel juhul saadakse destillaat, mis on rikastunud kergesti keeva komponendiga. Rikastusaste

on seda suurem, mida suurem on erinevus segukomponentide keemistemperatuurides. Keemistemperatuuride vahe üle 120°C võimaldab segukomponente lihtdestillatsiooniga lahutada praktiliselt täielikult.

Kui lähedaste keemistemperatuuridega ainete segu destilleerida ja koguda destillaati eraldi destillatsiooni algul, keskel ja lõpul, siis esimene fraktsioon osutub rikastatuks kergesti keeva komponendiga, keskmine on koosseisult lähedane algsegule ja viimane fraktsioon on rikastunud raskesti keeva komponendiga. Rakendades saadud fraktsioonide suhtes lihtdestillatsiooni korduvalt, on võimalik lõpuks komponendid lahutada praktiliselt täielikult. Niinimetatud fraktsioneerivat destillatsiooni (korduv lihtdestillatsioon) kaasajal ei rakendata. Lähedaste keemistemperatuuridega ainete lahutamiseks kasutatakse rektifikatsiooni.

Aparatuurne vormistus. Joonistel 8-1, 8-2, 8-3, 8-4 ja 9-1, 9-2 on esitatud lihtdestillatsiooni seadmete näiteid. Olenevalt destilleeritava aine hulgast, keemistemperatuurist, laboratoorsest varustusest ja töökoha iseloomust kasutatakse üht või teist seadet.

Destillatsiooniseadmetel, olenemata välisvormistusest, on samalaadsed elemendid: soojendaja, mahuti destilleeritavale ainele, termomeeter (mõnikord puudub), jahuti, vastuvõtja.

Sagedamini kasutatakse lihtdestillatsiooniks "klassikalist" seadet (joon.8-1). Vajaduse korral kasutatakse vesijahuti asemel õhkjahutit (jahutil veemantel puudub).

Joonisel 8-2 esitatud seadet kasutatakse väikeste ainehulkade destillatsiooniks. Jahuti ülesannet täidab siin osaliselt külgtoru (õhkjahuti), osaliselt vastuvõtja ise.

Vertikaalsed seadmed (joon.8-3 ja 8-4) on kasulikud piiratud töökoha korral - nad võtavad vähe ruumi. Seade (joon. 8-3) on vormistatud kinnisena ja sobib töötamiseks ainetega, kus kaitse õhuniiskuse (või hapniku) eest on vajalik. Selleks varustatakse seade kaitsetoruga.

Seadmed (joon.9-1, 9-2) on kasulikud, kui reaktsioonile järgneb destillatsioon (sel juhul jääb ära reaktsioonisegu ümbervalamine).

Destillatsiooni tehnika. 1. Asudes destilleerima, määratakse tulevaste fraktsioonide keemispiirid. Kavandatakse ja koostatakse destillatsiooniaparatuur; selgitatakse, kas destillatsiooni käigus ei eraldu kahjulikke aure ja gaase. Vajaduse järgi võetakse tarvitusele kaitseabinõud (töö tõmbekapis, kaitsetorud).

2. Valitakse aparatuuri detailid ja koostatakse aparatuur. Veendutakse, et kõik on korras: soojendatav kolb on kuumakindlast klaasist ja sobiva mahuga, klaasdetailidel puuduvad mõrad ja teravad servad, vastuvõtjate arv ja maht on küllaldased, termomeetri mõõtepiirkond on nähtav, kusagil ei ole klaas-klaasi ja klaas-metalli kokkupuuteid (välja arvatud lihvid), ühendused on kvaliteetsed, kinnitused küllaldased, aparatuuril on ühendus atmosfääriga jne.

3. Destilleeritav aine valatakse kolbi, näiteks termomeetriava kaudu, lisatakse "keedukivi" (tükk põletatud poorset savi), koostatakse lõplikult aparatuur, vaadatakse seade veel kord üle, avatakse jahutusvesi ja asutakse soojendama.

Kui vedelik läheb keema, reguleeritakse soojenduse intensiivsust, et keemine ei oleks liiga äge.

Esimese tilga langemisel vastuvõtjasse märgitakse temperatuur ja reguleeritakse soojendust, et destillatsiooni kiiruseks oleks 1-2 tilka minutis (siin on mõeldud destilleeritavaid hulki 10-200 ml).

4. Jätkatakse destillatsiooni. Vajaduse järgi reguleeritakse soojendust, et säilitada destillatsiooni kiirust valitud piirides, jälgitakse termomeetrit ja vahetatakse fraktsioonide vastuvõtjaid sobivatel momentidel, jälgitakse destilleeritava segu käitumist ja hulka kolvis, kantakse tähelepanekud protokolli.

5. Destillatsioon lõpetatakse (katkestatakse soojendus), kui on kogutud kõik vajalikud fraktsioonid või kui praktiliselt kogu aine on destilleerunud (pisut ainet peab jääma kolbi, muidu võib kolb puruneda).

6. Destillatsiooni lõppedes pärast mõningat jahtumist seade demonteeritakse: eemaldatakse vastuvõtja viimase fraktsiooniga, tühjendatakse jahuti, lahutatakse jahuti kolvist jne.

Lõpuks märgime, et suuremate ainehulkade destilleerimisel peafraktsiooni võtmise ajal, kui soojendus on sobivalt reguleeritud, nõuab destillatsioon suhteliselt vähem tähelepanu. Destillatsiooni algul ja lõpul peab olema seevastu eriti tähelepanelik ja ei tohi seadet jätta hetkekski järelevalveta.

Rektifikatsioon. Rektifikatsiooniseadme skeem on esitatud joonisel 10-1. Tema peamisteks osadeks on : kolb-aurusti; soojusisolatsioonis rektifikatsioonikolonn; kolonni pea, mille koosseisu kuuluvad termomeeter, jahuti ja seade fraktsiooni võtmiseks (klapp, kraan); fraktsiooni vastuvõtja.

Vaatleme seadme töö kahte piirjuhtu.

1. Rektifikatsiooniseade töötab, kuid klapp on avatud ja kogu jahutis moodustunud kondensaat kogutakse destillaadina (oletame, et kolonni seintel kondensaati ei moodustu). On selge, et niisuguses režiimis rektifikatsiooniseadme lahutusvõime on samasugune nagu lihtdestillatsioonilgi - kolonn täidab vaid aurujuhtme ülesannet.

2. Rektifikatsiooniseade töötab, kuid klapp on suletud: kondensaat ei pääse vastuvõtjasse, ta valgub piki kolonni alla aurustisse. Seega kolonnis moodustub vastuvool: aur liigub üles ja temale vastu liigub kondensaat. Kuna kondensaat on kergesti keeva komponendi poolest rikkam kui vedelik aurustis, siis rikastub aur samuti kergesti keeva komponendiga. Kui kolonn on küllalt pikk, siis niisugune vastuvoolurežiim kindlustab segukomponentide täieliku lahutamise, lõpuks jõuab kolonni pähe ainult kergesti keev komponent.

Kumbki kirjeldatud äärmuslik rektifikatsiooniseadme töörežiim ei ole vastuvõetav - esimene ei kindlusta komponentide lahutamist, teine aga ei anna destillaati. Praktikas valitakse kompromiss: rektifikatsiooni käigus jahutis tekkinud kondensaat jagatakse klapi (kraani) abil kahte ossa: osa temast võetakse destillaadina, osa aga valgub piki kolonni alla (seda kondensaadi osa nimetatakse flegmaks; flegma ja destillaadi suhet nimetatakse flegmaarvuks). On selge, et flegmaarvu vähenedes rektifikatsiooniseadme tootlikkus küll suureneb, kuid lahutusvõime halveneb.

Rektifikatsiooniseadme lahutusvõime sõltub kolonni kvaliteedist ja flegmaarvust.

Rektifikatsioonikolonnide lahutusvõime võib erineda oluliselt. Kolonnide rektifikatsioonivõime suurendamist soodustavad vedel- ja aurufaasi võimalikult suur kokkupuutepind, kontakti kestus ja soojusvahetuse puudumine kolonni ja keskkonna vahel (kolonn töötab paremini adiabaatilistes tingimustes).

Vedel- ja aurufaasi kokkupuutepinna suurendamiseks kolonnides kasutatakse mitmeid mooduseid.

Taldrikkolonnides on vaheseinad, nn. taldrikud, milledel sunnitakse auru barboteeruma (mulistama) läbi vedeliku kihi. Igal taldrikul toimub lihtdestillatsioon. Mida rohkem on kolonnis taldrikuid, seda suurem on tema lahutusvõime. Tegelikult taldrik ei kindlusta täiel määral auru ja vedeliku termodünaamilist tasakaalu, praktiliselt taldriku kasutegur on 0,70 - 0,95 piires. Niisiis kolonn 10 taldrikuga, millede kasutegur on 0,8, vastab 8 TT-ga (teoreetilise taldrikuga) kolonnile. Laboratooriumides taldrikkolonne praktiliselt ei kasutata nende keeruka ehituse tõttu.

Täidiskolonnides määravad kolonni lahutusvõime vedeliku ja auru kokkupuutepinna suurus ja aerodünaamilised tingimused. Ka siin väljendatakse lahutusvõimet teoreetiliste taldrikutega. Mida rohkematele teoreetilistele taldrikutele vastab kolonn, seda suurem on tema lahutusvõime, efektiivsus. Täidisena leiavad kasutamist klaaskuulid, torulõigud, ühe ja mitme keeruga klaas- ja traatspiraalid. Täidiseid võrreldakse omavahel kihi kõrgusega kolonnis, mis vastab ühele teoreetilisele taldrikule - TTK (TTK - teoreetilise taldriku kõrgus). Mida väiksem on TTK, seda parem on täidis. Laboratooriumides kasutatavate täidiskolonnide TTK kõigub laiades piirides (tavaliselt 2-20 cm), Vigreux' kolonnidel (vt. allpool) on TTK 4-10 cm. Mõnedes kolonnitüüpides on täidiseks kolonniseina sissemuljutud osad (Vigreux'kolonn). Viimane kolonni tüüp on jooksvateks töödeks sobivaim lihtsa ehituse ja hoolduse tõttu. Uurimistöödes aga kasutatakse märksa komplitseeritumaid ja ka efektiivsemaid kolonne.

Täidiskolonnide lahutusvõimet määratakse tuntud ainete segude katselisel lahutamisel. Hea täidis peab omama väikest TTK-d ja peatama endas vähe flegmat, ta peab olema korrosioonikindel ja omama väikest aero- ja hüdrodünaamilist takistust. Vigreux'kolonnil on kõik need positiivsed omadused, välja arvatud suhteliselt tagasihoidlik lahutusvõime.

Adiabaatilisuse tagamiseks varustatakse kolonne soojusisolatsiooniga. Lihtsatel suure tootlikkusega kolonnidel on selleks klaasist isolatsioonmuhv. Suurema lahutusvõimega kolonnidel kasutatakse soojusisolatsiooniks vaakuummantlit või kompensatsioonküttemähist isolatsioonmuhvi seinal või mõlemaid mooduseid korraga. Juhime tähelepanu sellele, et elektriküte kolonni seinal on mõeldud just soojuskadude kompenseerimiseks, aga mitte kolonni sees oleva vedeliku aurustamiseks. Kui kolonni sein köetakse märgatavalt kõrgema temperatuurini, võrreldes temperatuuriga kolonnis, siis seadme lahutusvõime halveneb järsult. Kolonni seina ülekuumendamine on kahjulikum kui alaküttmine.

Mõisteid seoses rektifikatsiooniga. Deflegmaator on rektifikatsiooniseadme osa, mille ülesandeks on flegma moodustamine. Laboratooriumides kasutatakse harva deflegmaatoriga kolonne (joon.9-4), kuna flegmaarvu reguleerimine ja alalhoidmine on siin raskendatud. Laboratoorsetes kolonnides kondenseeritakse kogu aur jahutis, osa kondensaadist võetakse destillaadina ja ülejäänu valgub kolonni flegmana.

Laboratoorne deflegmaator on lihtsamat tüüpi laboratoorne kolonn, millel puudub jahuti. Juba nimetus vihjab sellele, et flegma moodustub laboratoorses deflegmaatoris endas (soojusvahetuse tõttu väliskeskkonnaga). Flegmaarvu reguleerimisvõimaluse puudumise tõttu deflegmaatorite lahutusvõime jääb maha kolonnide omast. Deflegmaatorite lahutusvõime on suurem madalamatel tootlikkustel.

Meie laboratooriumides kasutatakse deflegmaatorite asemel kolonne. Seadme näide destillatsiooniks deflegmaatori abil on esitatud joonisel 9-3.

Flegma, flegmaarv. Ülalt kolonni juhitavat kondensaati nimetatakse flegmaks. Flegma ja destillaadi hulga suhet samas

ajavahemikus nimetatakse flegmaarvuks. Väikese tootlikkusega kolonnides flegma suhe määratakse nii. Loetakse flegma ja destillaadi tilkade arvu kindlal ajavahemikul (näiteks ühe minuti vältel) - jagatis ongi flegmaarv.

Kolonni lahutusvõime sõltub flegmaarvust. Mida suurem on flegmaarv, seda parem on lahutusvõime. Teiselt poolt, väheefektiivne kolonn isegi suure flegmaarvu juures ei kindlusta head lahutamist. Praktiliselt ei ole otstarbekohane töötada kolonnil flegmaarvude juures, mis ületavad kahekordselt kasutatava kolonni teoreetiliste taldrikute arvu. Näiteks töötamine 5 TT-ga kolonnil flegmaarvuga üle 10 on asjatu ajakulu.

Flegmaarvu valikul arvestatakse samuti segukomponentide lahutatavust. Mida raskem on neid lahutada (keemistemperatuuride vahe on väike), seda suurem peab olema flegmaarv. Näiteks ainete segu keemistemperatuuri vahega 50°C on hõlpsasti lahutatav 5 TT-ga kolonni abil ja vajalik flegmaarv on ca 6; segu keemistemperatuuride vahega 30° on lahutatav ca 15 TT-ga kolonnil ja vajalik flegmaarv on siin ligikaudu 20. Vajalikke flegmaarve ja kolonni lahutusvõimet on võimalik arvutada teoreetiliselt.

Kolonni läbilaskevõime ja tootlikkus. Need mõisted ei ole samased. Läbilaskevõime all mõeldakse maksimaalset auru ja vedeliku hulka (ajaühikus), mida on võimalik saavutada antud kolonnis. Läbilaskevõime ületamisel saabub "üleujutusrežiim" (vt. allpool). Tootlikkus - destillaadi hulk ajaühikus sõltub kolonni läbilaskevõimest ja töörežiimist, aurustamise kiirusest ja flegmaarvust. Tootlikkus on läbilaskevõimest alati väiksem. Maksimaalse tootlikkuse saavutamiseks tuleb püüda töötada kolonni maksimaalse läbilaskevõimega (mõned täidisetüübid omavad parimat lahutusvõimet mingil muul kindlal läbilaskevõimel). Teiselt poolt, tootlikkuse suurendamine flegmaarvu vähendamise arvel on paratamatult seotud lahutusteravuse halvenemisega, s.o. destillaadi kvaliteedi halvenemisega.

Üleujutusrežiim saabub, kui auramiskiirus aurustis ületab kolonni läbilaskevõime. Üleujutusrežiimil on auru kiirus kolonnis nii suur, et aur ei võimalda flegmal alla valguda - kolonni pähe koguneb destillaat ja pikaajaline üleujutus on pa-

ratamatult seotud vedeliku väljapaiskumisega jahutist. Seepärast üleujutusrežiimi saabumisel tuleb otsekohe aurusti soojendust vähendada või, veel parem, lühikeseks ajaks katkestada.

Peene täidisega kolonne viiakse sageli töö algul ajutiselt üleujutusrežiimi, et tagada täidise ühtlast märgumist.

Eel-, vahe- ja põhifraktsioon. Destillaati kogutakse rektifikatsiooni käigus eraldi fraktsioonidena. Aluseks fraktsioonideks jagamisel on keemistemperatuur. Eelfraktsioonina kogutakse destillaat, mille keemistemperatuur on madalam esimese põhifraktsiooni omast. Põhifraktsioone kogutakse selles oleva põhiaine keemistemperatuuride piiridel. Ühelt põhifraktsioonilt teisele üleminekul kogutakse vahefraktsioone.

Joonisel 14-1 on graafiliselt esitatud fraktsioneerimistulemused tehnilise benseeni ja tolueeni segu rektifikatsioonil 15 TT-ga kolonni abil flegmaarvu juures 20. Siin 1 C (k.-t. kuni 79°) - eelfraktsioon; 2 C (k.-p. 79-81°) - esimene põhifraktsioon (benseen); 3 C (k.-p. 81-110°) - vahefraktsioon (benseeni ja tolueeni segu); 4 C (k.-p. 110-112°) - teine põhifraktsioon.

Kolonni efektiivsus ja lahutusteravus. Kolonni efektiivsus sõltub kolonni konstruktsioonilistest iseärasustest ja täidisest. Lahutusteravus oleneb paljudest asjaoludest: rektifikatsiooniseadme efektiivsusest, töö režiimist rektifikatsioonil (peamiselt flegmaarvust), lahutatava segu omadustest (peamiselt keemistemperatuuride vahest).

Ettekujutuse lahutusteravuse olenevusest destillatsiooniseadmest ja selle töörežiimist annavad joonisel 14-1 esitatud katseandmed tehnilise benseeni ja tolueeni destillatsiooni kohta. Kõver A - lihtdestillatsioon, puhtaid komponente ei anna, kuigi esimesed fraktsioonid on benseenirikkamad, viimased sisaldavad rohkem tolueeni, nagu võib otsustada keemistemperatuuridest. Kõverad B ja C iseloomustavad lahutustulemusi 15 TT-ga kolonni abil. Nagu näha, toimus komponentide praktiliselt täielik lahutamine flegmaarvu juures 20 (C). Samuti on näha, et flegmaarvu vähendamine 20-lt 5-ni (B) vähendas oluliselt lahutusteravust (kitsa keemispiiriga põhifraktsioonide hulk väheneb, vahefraktsioonide hulk aga suureneb).

Rektifikatsiooni tehnika. 1. Teatmike ja käsiraamatute abil selgitatakse, kas lahutatava segu komponendid ei moodusta aseotroopseid segusid. Valitakse sobiva lahutusvõimega destillatsiooniseade ja töörežiim destillatsioonil, arvestades segu komponentide lahutatavust (keemistemperatuuride vahet). Määratakse kindlaks tulevaste fraktsioonide keemispiirid, arvestades lähtesegu oletatavat koosseisu ja rektifikatsiooniseadme lahutusvõimet.

2. Koostatakse rektifikatsiooniseade (näiteks joon.10-1), kasutades selleks sobiva mahuga kolbi, et ta täituks $\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$ ulatuses. Kontrollitakse aparatuuri, veendutakse, et kõik on korras: kolonn on püstloodis, detailidel puuduvad mõrad ja teravad servad, kinnitused on ülepingestamata, kuid korralikud, ühendused on usaldusväärsed ja tihedad, fraktsioonivõtmise klapp või kraan on suletud, termomeeter kindlustab vajalike lugemite tegemise, aparatuuril on ühendus atmosfääriga jne.

Valatakse kolbi-aurustisse destilleeritav segu, samasse lisatakse "keedukivi", lülitatakse sisse nõrk jahutusvee vool, seade vaadatakse veel kord põgusalt üle ja asutakse keetjat soojendama.

3. Kolonn viiakse režiimi. Pärast seda, kui süsteem täitub auruga, reguleeritakse aurusti soojendust nii, et seade töötaks maksimaalse läbilaskevõime juures. Kui saabub "üleujutusrežiim" või ammendatakse jahuti võimsus (kondensatsiooninivoo ei tohi olla üle poole jahuti), vähendatakse soojendust. Optimaalse soojenduse reguleerimise lõppedes märgitakse üles termomeetri näit kolonni peas - fraktsiooni siin veel ei võeta. Mõne aja pärast (näiteks 5 minuti järel) registreeritakse uuesti termomeetri näit. Kui see ühtib eelmisega, loetakse kolonn režiimis olevaks, kui ei - tehakse järgmised lugemid, kuni kaks lugemit ühtivad. Kõikidel juhtudel on rektifikatsiooniseadme režiimisoleku tunnuseks termomeetri püsiv näit olukorras, kus fraktsiooni ei võeta.

Kui mingil põhjusel rektifikatsioon katkestati ükskõik millisel staadiumil, korratakse töö jätkamisel režiimi viimist.

4. Fraktsioonide võtmine. Ettevaatlikult avatakse reziimi viidud kolonni peas klapp (või kraan), et destillaadi tuleku kiirus vastaks eelnevalt valitud flegmaarvule (flegmaarv võib olla etteantust suurem, kuid mitte kunagi väiksem! miks?). Jälgitakse termomeetri näitu. Niipea kui näit (parandusi arvestades) ühtib fraktsiooni piiridega, vahetatakse vastuvõtja. Kogu fraktsioonide võtmise vältel jälgitakse seadme üldist korrasolekut, keemise intensiivsust ja flegmaarvu. Vajaduse järgi reguleeritakse aurusti soojendust ja klappi. Igasuguste puuduste avastamisel kõrvaldatakse need kohe. Klaasi mõranemiste ja ühenduste tihenduste riknemiste korral kustutakse põleti (ja kõik lähedased põletid töölaual).

Rektifikatsiooni lõppstaadiumis jälgitakse vedeliku hulka kolvis-aurustis. Aurusti soojendamine lõpetatakse, kui on kogutud kõik vajalikud fraktsioonid, kui kolbi-aurustisse jääb liiga vähe jääki, kui ilmnevad destillatsioonijäägi lagunemise tunnused. Ei tohi destilleerida kolbi-aurustit täiesti kuivaks - võib järgneda avarii.

5. Seadme hooldamine. Rektifikatsiooni lõppedes, pärast mõningat jahtumist eemaldatakse kolb-aurusti, valatakse välja destillatsioonijääk, valatakse samasse mõnda kergesti keevat lahustit (benseeni, atsetooni, piiritust). Ühendatakse kolb uuesti kolonniga ja soojendatakse, kuni seade täitub aurudega. Pärast mõningat jahtumist võetakse seade lahti - eemaldatakse kolb-aurusti, võetakse lahti jahutusvee kommunikatsioonid.

Täiendavad märkused. 1. Rektifikatsiooni tulemusi on hõlbus märkida tabelisse näiteks allpool toodud vormi kohaselt.

Kella-aeg	Frakts. nr.	Temp. °C	Kiirus tilka/min		Flegmaarv	Märkused
			flegma	destillaat		

Lahtrisse "Märkused" märgitakse täiendavaid tähelepanekuid, näiteks kõrvalekaldumisi normaalsest tööreziimist.

Kui vastuvõtjad on gradueeritud, siis on kasulik veel täiendav lahter "Fraktsiooni hulk".

2. Kadude vähendamiseks väheste ainehulkade rektifikatsioonil lisatakse lahutatavale segule "väljatõrjuvat vedelikku", s.o. ainet, mille keemistemperatuur on märksa kõrgem kõige raskemini keeva segukomponendi omast. Rektifikatsiooni lõpul "väljatõrjuv vedelik" jääb kolbi-aurustisse destillatsioonijäägina ja kindlustab kolonni täidise märgamise momendiks, mil destilleeritav aine on võetud juba fraktsiooni.

3. Töötamisel kolonnil, mis on varustatud elektriküttega soojuskadude kompenseerimiseks, jäävad põhitöövõtted samaks.

Lisaks tuleb siin reguleerida pidevalt soojendusmantli temperatuuri nii, et ta oleks võrdne või pisut madalam kui kolonniseina temperatuur.

Vaakuumdestillatsioon. Keemine vaakuumis (alandatud rõhul) toimub madalamal temperatuuril kui atmosfäärirõhul. Endastmõistetavalt, mida sügavam on vaakuum (madalam rõhk), seda madalam on keemistemperatuur. Seepärast keemistemperatuuril mittepüsivaid aineid või segusid destilleeritakse vaakuumis. Muidugi võib olla teisigi põhjusi destillatsiooniks vaakuumis.

Olenevalt jääkrõhust eristatakse destillatsiooni madalas vaakuumis (jääkrõhk kuni 60 mm Hg), keskmises vaakuumis (60 - 5 mm Hg), sügavas vaakuumis (5-0,01 mm Hg) ja molekulaardestillatsiooni (10^{-3} - 10^{-4} mm Hg).

Siin vaadeldakse laboratooriumides sagedamini kasutatavat destillatsiooni keskmises vaakuumis.

Sama destillatsioonikiiruse juures auru maht ja kiirus vaakuumdestillatsioonil, võrreldes destillatsiooniga atmosfäärirõhul, on seda suurem, mida sügavam on vaakuum. See iseärasus kutsub esile mõningaid tehnilisi raskusi vaakuumdestillatsiooni läbiviimisel.

Tõugete ärahoidmiseks ägedal keemisel kasutatakse vaakuumdestillatsioonil keemistsentrumite loomiseks kas juuspeene kapillaari abil moodustuvaid gaasimullikesi või segamist. Viimane võte on efektiivsem, kuid lihtsam on kapillaari kasutamine ja seda rakendataksegi sagedamini.

Intensiivsel keemisel moodustunud pritsmete ülekandumist destillaati välditakse spetsiaalse Claiseni kolvi (joon.11-3) või isegi deflegmaatoriga varustatud vaakuumkolvi (joon.11-4) kasutamisega.

Kõrge sulamistemperatuuriga ainete destillatsioonil võib tahkunud aine ummistada jahuti ja kutsuda esile avarii. Selle vältimiseks kasutatakse siin spetsiaalseid kolbe, näiteks suure läbimõõduga mõõgakujulise äravoolutoruga kolbi([10], lk.53). Meie laboratooriumis kasutatakse edukalt samal eesmärgil spetsiaalset kolbi koos sõrmjahutiga (joon.11-2).

Teatud tüliks vaakuumdestillatsioonil on fraktsioonivastuvõtjate vahetamine. Selleks otstarbeks on kasutusel mitmesuguseid seadmeid. Joonisel 11-2 esitatud seadmel on vastuvõtjateks suuremasse alumise toruga varustatud katseklaasi paigutatud katseklaasid. Vastuvõtjate vahetamine toimub siin suure katseklaasi pööramise teel.

Vaakuumdestillatsiooniseade koosneb põhiliselt samadest elementidest kui atmosfäärirõhul töötav destillatsiooniseadegi, kuid lisandub vaakuumisüsteem.

Vaakuumisüsteem (joon.11-2) koosneb vaakuumpumbast, pumba kaitsesüsteemist, vaheanumast, manomeetrist, manostaadist ja kommunikatsioonidest.

Vaakuumi tekitamiseks kasutatakse vaakuumpumpi. Orgaanilise sünteesi laboratooriumi tingimusis on eelistatavamad veejoapumbad ehituslihtsuse ja ekspluatatsioonikindluse tõttu. Klaasist veejoapumba kasutamisel võib paljudel juhtudel loobuda pumba kaitsesüsteemist, sageli ka manostaadist. Veejoapump kindlustab jäägrõhu 10-15 mm Hg, olenevalt vee temperatuurist. Veejoapump töötab häireteta, kui veevärgis on rõhk vähemalt 2 atü ja puuduvad "gaasikorgid", kahjuks need tingimused ei ole alati kindlustatud. Õlipumbad, olenevalt konstruktsioonist, võivad anda jäägrõhku kuni 0,01 mm Hg, kuid tingimustel, et nad on kaitstud sõõbivate ja kergesti lenduvate orgaaniliste ainete ning veeaurude eest. Kaitsena kasutatakse madalatemperatuurilisi aurupüüdjaid ja adsorbente (aktiivsüsi, silikageel). Kaitseseadmetel peab olema madal aerodünaamiline takistus. Ilma kaitseabinõudeta ei võimalda õlipumbad kuigi sügavat vaakuumi ning üsna lühikese aja

järel muutuvad kõlbmatuks. Seetõttu vaakuumis destilleeritav aine tuleb eelnevalt hoolega vabastada sõõbivatest ja kergesti lenduvatest lisanditest.

Vaheanuma peamisteks ülesanneteks on rõhu ühtlustamine süsteemis ja pumba kaitsmine destilleeritavate ainete eest avariisituatsioonides. Vaheanumaks sobib hästi paksuseinaline külgtuubusega pudel mahuga 1-2 liitrit. Vaheanum olgu varustatud jaotuspeaga: ülemine kraan (kapillaarne) on ühenduseks atmosfääriga, teised ühendamiseks vastavalt manomeetri, manostaadi ja destillatsiooniaparaadiga. Pump ühendatakse vahenõuga alumise kraani abil. Vaheanum (klaasist) tuleb paigutada kaproonvõrku, et vältida kildude laialipaiskumist purunemise korral.

Rõhku mõõdetakse laboratoorsetes vaakuumseadmetes mitut tüüpi manomeetrite (vaakuummeetrite) abil. Sagedamini kasutatakse lühendatud tüüpi elavhõbemanomeetreid.

Soovitud jääkrõhu alalhoiuks vaakuumisüsteemis kasutatakse manostaate (mehaanilisi ja elektrilisi). Lihtsamalt saab lühiajaliselt soovitud jääkrõhku alal hoida kraanide abil, piirates pumbapoolset ja moodustades atmosfääriga ühenduses oleva kraani abil süsteemis minimaalse leki.

Vaakuumkommunikatsioonideks kasutatakse paksuseinalisi vaakuumvoolikuid siseläbimõõduga 3-6 mm. Tavalised voolikud tõmbuvad lapikuks. Kommunikatsioonid peavad olema võimalikult lühikesed. Töötamisel sügavvaakuumis kasutatakse kommunikatsioone Ø 8-12 mm, molekulaardestillatsiooniseadmete kommunikatsioonid olgu klaasist või metallist ja veelgi suurema läbimõõduga.

Destillatsiooniaparatuur. Vaakuumis võib teha nii lihtdestillatsiooni kui ka rektifikatsiooni. Nagu ülal on märgitud, kasutatakse vaakuumdestillatsioonil eri tüüpi kolbe. Vaakuumis töötamiseks kohandatud rektifikatsioonikolonnil peab olema võimalikult väike aerodünaamiline takistus. Vaakuumaparatuuri koostamisel pööratakse erilist tähelepanu tihedusele, ühendused peavad siin olema laitmatud. Vaakuumseade ei tohi sisaldada lamedapõhjalisi õhukeseseinalisi detaile (koonilisi ja seisukolbe), sest need ei ole küllalt vastupidavad.

Joonisel 11-2 on esitatud vaakuumseadme skeem, kus kasutatakse tahkuvate ainete destillatsiooniks kohandatud kolbi.

Soojenduseks vaakuumdestillatsioonil sobivad kõige paremini vedelikuvannid, näiteks metallvann. Auru väikese soojusesisalduse tõttu on soovitatav auru sisaldavad aparatuuriosad hoolikalt isoleerida, näiteks asbestiga.

Destillatsiooni tehnika. 1. Teatmike abil selgitatakse lahutatava segu komponentide keemistemperatuurid valitud jäärõhul, mille alusel määratakse fraktsioonide keemispiirid. Kavandatakse vaakuumdestillatsiooni aparatuur.

2. Valitakse seadme koostamiseks vajalikud aparatuuridetailid, kontrollitakse nende korrasolekut ja vajalikke mõõtmeid. Veendutakse, et kolbide mõõtmed on küllaldased ja seinte paksus vastuvõetav; kuumutatav kolb on kuumakindlast klaasist; puuduvad mõrad ja purunenud servad; kinnitusklambritel on kaitsekihid korras. Soovitatav on fraktsioonivastuvõtjad kaaluda.

Valmistatakse ühendused: valitakse sobivad korgid ja puuritakse neisse vajalikud avad.

3. Koostatakse aparatuur (tühjalt). Korgid määritakse ühenduste tegemisel kergelt kastoorõliga, lihvid - vaakuummäärdega.

Vaadatakse aparatuur üle: kas ühendused on tihedad, kas kinnitused on korralikud, kas termomeeter on õiges asendis, kas klaastoru otsad ulatuvad küllaldaselt korkidest läbi, kas kapillaar on hea, kas aparatuuri välimus ei riiva ilumeelt.

Kontrollitakse seadet vaakuumis, kaitstes nägu kaitsekilbiga: imetakse seadmesse hõrendus ja suletakse pumbapoolne kraan, märgitakse manomeetri seis - kui seade on korras, siis mõne minuti pärast manomeetri seis ei muutu. Avastatud vigu võib kõrvaldada vaid pärast rõhu ühtlustamist atmosfäärsega. Kraani abil eraldatakse vaakuumisüsteemist destillatsiooniseade ja ühtlustatakse selles rõhk atmosfäärsega (eraldatakse voolik).

4. Eraldatakse kapillaar ja valatakse kolbi-aurustisse destilleeritav segu (kui ta on viskoosne või kristalne, siis võib eelnevalt kergelt soojendada), seatakse aparatuur uues-

ti korda, lastakse jahutisse nõrk vool jahutusvett ja veel kord vaadatakse seade üle. Asutakse kergete lahustijääkide kõrvaldamisele. Seda võib teha kas atmosfäärirõhul (a) või nõrgas vaakuumis (b) järgmiselt:

a) ajutiselt asendatakse kapillaar termomeetriga (ulatub vedelikku). Veendutakse, et seadmel on ühendus atmosfääriga, ja soojendatakse kuni 150-180°C-ni vedelikus ning katkestatakse soojendus. Vastuvõtjast eemaldatakse destillaat, koostatakse seade uuesti vaakuumdestillatsiooniks ja edasi toimitakse, nagu punktis b) on kirjeldatud;

b) imetakse seadmesse vaakuumi (150-200 mm Hg) ja, hoides rõhu muutmatuna, soojendatakse kolvi-aurusti sisu 100-130°C-ni (ligikaudu), soojendus katkestatakse. Destillatsiooniseade eraldatakse vaakuumisüsteemist, tasandatakse rõhk, eemaldatakse vastuvõtjast destillaat ja koostatakse seade uuesti vaakuumdestillatsiooniks. Pärast mõningat jahtumist imetakse aeglaselt ja ettevaatlikult destillatsiooniseadmesse vaakuum, jälgides, et kolvi sisu ei läheks liiga intensiivselt keema (vajaduse korral suletakse ajutiselt kraan destillatsiooniseadme ja vaakuumisüsteemi vahel). Soojendama asutakse alles pärast soovitud vaakuumi saamist destillatsiooniseadmes. Kraan vaakuumisüsteemi ja destillatsiooniseadme vahel olgu seejuures täielikult avatud.

Reguleeritakse soojendust nii, et keemine oleks võimas, ning destilleeritakse. Vajalikel momentidel vahetatakse fraktsioonivastuvõtjaid, samaaegselt jälgitakse manomeetri näitu. Kui tekib vajadus rõhku reguleerida, siis katkestatakse ajutiselt soojendus (eriti kui tahetakse vaakuumi süvendada). Protokollis olgu iga temperatuuri ülestähenduse juures märge ka rõhu kohta samal momendil (miks?).

Destillatsiooni lõpupoole jälgitakse, et kolb-aurusti ei jääks täiesti kuivaks (ohtlik!).

5. Destillatsiooni lõppedes katkestatakse soojendus, keemise lakkamisel suletakse jahutusvesi ja tühjendatakse jahuti. Pärast mõningat jahtumist eraldatakse vaakuumisüsteemist destillatsiooniseade (suletakse kraan) ja ühtlustatakse selles rõhk atmosfäärsega.

Eemaldatakse fraktsioonid. Pesemise eesmärgil lisatakse destillatsioonijäägile (kui teda ei vajata) pisut kerget lahustit (näiteks benseeni). Soojendatakse kolbi-aurustit, nii et seade täituks korraks aurudega. Destillaat kogutakse sobivasse anumasse. Seade demonteeritakse. Jääk kolvist eemaldatakse ja kolb pestakse sobiva lahusti väheste hulkadega.

Vaakuumpumba seiskamist tuleb teha niisuguses järjekorras: suletakse pumba kraan, avatakse kapillaariga varustatud kraan ja kui elavhõbe täidab manomeetri suletud samba, võib avada kraani, millega vaakuumisüsteem oli ühenduses destillatsiooniseadmega, avatakse pumba kraan ja samaaegselt lülitatakse välja õlipump või suletakse veejoapumba kraan. Korrapäratu tegevus siin võib põhjustada mitmeid ebameeldivusi: pumbaõli (või vee) pääsemist vaakuumisüsteemi, manomeetri purunemist jne.

Täiendavad märkused. 1. Rõhutame veel kord, et igasuguste paranduste ja kohendamiste tegemine vaakuumis oleva klaasaparatuuri juures on täiesti lubamatu. Purunemiste korral ohustavad klaasikillud töötajat ennast ja ka teisi ruumis viibijaid. Kõik parandustööd toimugu siis, kui seadmes on atmosfäärirõhk ja puudub soojendus.

2. Siinkohal rõhutame, et kergete lahustite (ka vee) olemasolu kontrollimine enne vaakuumdestillatsiooni (ülal, punktides a) ja b)) on hädavajalik. Peamiseks põhjuseks, miks vahel destilleeritav segu paiskub vastuvõtjasse, on just selle tähtsa staadiumi hülgamine - kahtlase väärtusega aja kokkuhoid!

3. Kõrge sulamistemperatuuriga aine destillatsioonil koguneb see jahutil. Destillatsiooni lõppedes võib kristallid jahutilt maha kraapida pehmest metallist (kõvaga ei tohi!) spaatli abil. Jahuti kambri ettevaatlikul soojendamisel aine sulab ja ta kogutakse vastavasse vastuvõtjasse.

Veeaurudestillatsioon. Veeaurudestillatsioon on rakendatav ainete suhtes, mis ei lahustu vees üldse või lahustuvad puudulikult. Veeaurudestillatsioon nagu vaakuumdestillatsioongi võimaldab destilleerida aineid madalamal temperatuuril,

võrreldes keemistäpiga atmosfäärirõhul. Protsessi tulemusena saadakse destilleeritav aine segus veega, nii et vesi tuleb ainest hiljem eraldada. See on veeaurudestillatsiooni puuduseks.

Kui juhtida läbi vees mittelahustuva aine veeauru, siis tasakaaluolukorras kehtib võrrand:

$$P_{\ddot{u}} = P_{H_2O} + P_x \ , \qquad (2)$$

kus $P_{\ddot{u}}$ on üldine rõhk süsteemis;

P_{H_2O} - veeauru rõhk;

P_x - destilleeritava aine rõhk.

Vesi ja temas vähelahustuvad ained peaaegu ei mõjusta vastastikku aururõhku. Komponentide aururõhud ja summaarne aururõhk sõltuvad vaid temperatuurist. Nii keeb aniliin (k.-t. 184°C) segus veega ligikaudu 98°C juures. Selle temperatuuri juures aniliini aururõhk on ligikaudu 40 mm Hg, järelikult veeauru rõhk on 760 - 40 = 720 mm Hg (võrrand 2). Pidades silmas, et ainete moolkontsentratsioonid aurufaasis on proportsionaalsed partsiaalrõhkudega, on lihtne leida aniliini sisaldust auru ja temast moodustunud kondensaadi tasakaalu puhul:

$$\text{anil. } \% = \frac{93 \cdot 40 \cdot 100}{93 \cdot 40 + 18 \cdot 720} = 20{,}5 \ ,$$

kus 93 ja 18 on moolmassid, 40 ja 720 - partsiaalrõhud.

Esitatud näitest võib järeldada, et kõrge keemistemperatuuriga ainete suhteliselt kõrge kontsentratsioon kondensaadis veeauruga destilleerimisel on tingitud vee ja orgaanilise aine moolmasside suurest vahest.

Aparatuur. Levinuim veeaurudestillatsiooni seade on esitatud joonisel 10-2. Seade koosneb aurumoodustist (milleks võib olla suurema mahuga fraktsioneerimiskolb), mis on varustatud kaitsetoruga. Destilleeritava segu üleviske ärahoidmiseks on kolb ainega paigutatud kaldu. Mõnikord juhitakse aur läbi ülekuumendi, mis võimaldab suurendada destilleeritava aine kontsentratsiooni kondensaadis.

On kirjeldatud veel mitmeid veeaurudestillatsiooniseadmeid.

Destillatsiooni tehnika. 1. Kavandatakse antud juhuks sobiv veeaurudestillatsiooniseade.

2. Valitakse seadme koostamiseks vajalikud detailid, kontrollitakse, et need oleksid vigadeta. Koostatakse seade vastavalt valitud skeemile. Vaadatakse ta tähelepanelikult üle, et kõik oleks korras: kinnitused head, ühendused tihedad jne.

3. Destilleeritakse. Soojendatakse aurumoodustit intensiivselt, et destilleeritavat segu läbiks tugev aurujuga. Kolbi destilleeritava ainega soojendatakse asbestvõrgul, nii et kolvis oleva vedeliku hulk jääks muutumatuks. Liiga tugev soojendus võib põhjustada aine kõrbemist, liialt nõrk aga kondensaadi hulga suurenemist ja lõpuks ülepaiskumist. Destillatsioon lõpetatakse, kui kondensaadis puudub destileeritav aine, mõnikord on selle tunnuseks õlitilkade puudumine jahutist tilkuvas vedelikus.

Pärast töö lõppu mõninga jahtumise järel seade demonteeritakse ja puhastatakse.

Täiendavad märkused. 1. Veeaurudestillatsiooni kasutatakse laboratooriumides ainete eraldamiseks reaktsioonisegudest, mis sisaldavad rikkalikult vaigustunud lisandeid ja sademeid. Veeaur täidab siin samaaegselt kahte tähtsat ülesannet: viib kaasa destilleeritava aine aure ja aurujuga segab destillatsioonikolvi sisu. Mõlemad protsessid on efektiivsemad siis, kui aurutoru on destillatsioonikolvi põhjale võimalikult lähedal.

2. Veeaurudestillatsioon toimub samast kolvist, milles viidi läbi reaktsioon. Seepärast võib veeaurudestillatsiooniga lõpetatavatele reaktsioonidele veeaurudestillatsiooni aparatuur koostada algul samade mõõtmetega tühja kolviga ja hiljem see asendada reaktsioonisegu sisaldavaga.

Kui reaktsiooniaparatuuris oli segur, siis võib teinekord väikese ümbertegemisega saada lihtsustatud veeaurudestillatsiooniaparatuuri (joon.11-1). Siin soojendatakse vett sisaldavat reaktsioonisegu seguri töötades. Aine üledestil-

leerimiseks vajalik aur moodustub destillatsioonikolvis endas. Destillatsiooni käigus lisatakse lahutuslehtrist kolbi vett nii, et vedeliku hulk seal ei muutuks.

Ekstraktsioon Ainete eraldamist lahustite abil nimetatakse ekstraktsiooniks. Ekstraktsioon põhineb ainete lahustuvuste erinevustel.

Tahkete ainete ekstraktsioon. Laboratoosetes tingimustes ekstraheeritakse tahkeid aineid peamiselt Soxlethi ekstraktoris (joon.12-1). Mõõdukalt peenestatud ekstraheeritav materjal paigutatakse ekstraktorisse poorses hülsis (filterpaberist). Vajaduse korral kaetakse materjal nõrgalt vattkorgiga. Kolbi-aurustisse valatakse lahustit hulgal,mis kindlustab ekstraktsioonisektsiooni täitumise varuga.

Koostatakse seade, nagu joonisel on näidatud, avatakse jahutisse nõrk veevool ja soojendatakse kolbi-aurustit maksimaalse intensiivsusega nii, et jahuti kindlustaks aurude täieliku kondensatsiooni (kondensatsiooninivoo on jahuti keskel). Ekstraktsioonisektsiooni täitumisel täitub samuti ülevoolusifoon ja ekstrakt valgub kolbi-aurustisse. Protsess kordub perioodiliselt. Tavaliselt ekstraheeritakse seni, kuni toimub 10-20 väljavoolu sifooni kaudu. Ekstraktsiooni kestus sõltub ekstraheeritava aine lahustuvusest valitud lahustis, aga samuti ekstraheeritava aine peenusastmest. Kõige parem, kui ekstraheeritav materjal on peenestatud just nimelt mõõdukalt (tüki suurus 1-2 mm). Peeneteralises materjalis on filtratsiooni kiirus aeglustunud, jämedatest tükikestest toimub aga difusioon aeglaselt. Kui ekstraktsioon on lõppenud, võetakse seade lahti.Saadud ekstraktist, tavaliselt pärast mõningaid järelpuhastusoperatsioone (näiteks töötlemist aktiivsöega),aurutatakse lahusti destillatsiooni- või rektifikatsiooniseadmel. Jäägina saadakse ekstraheeritav aine.

Väikeste ainehulkade ekstraheerimist on hõlbus teha joonisel 12-2 esitatud seadmel. Peenestatud ekstraheeritav aine paigutatakse klaasist filtertiiglisse. Tiigel kinnitatakse jahuti külge nii, et kondensaat tilguks jahutist ainele. Kolbi-aurustisse valatakse lahusti. Soojendamisel ekstra-

TRU Raamatukogu

heerib lahusti kondensaat tiiglis olevast ainest temas lahustuvad komponendid. Protsessi jätkatakse, kuni kõik lahustuvad komponendid on ekstraheerunud; tavaliselt kestab see mitu tundi. Lõpuks eraldatakse aine lahustist, nagu ülal on kirjeldatud.

Tahkete ainete ekstraheerimisel kasutatakse kõikvõimalikke lahusteid, sagedamini etüüleetrit, benseeni, vett, kloroformi, dikloroetaani jne.

Vedelikkude ekstraktsioon. Vedelikkude ekstraktsioon esineb laboratoorsetes töödes lahutusmeetodina üsna sageli. Ekstraktsiooniprotsessi lihtsaim viis on ekstraktsioon lahutuslehtris. Valatakse lahutuslehtrisse ekstraheeritav lahus ja lisatakse sellele alglahusega mittesegunev lahusti, mis aga lahustab hästi sagu teatud komponente. Loksutamisega saavutatakse hea kontakt lahuse ja lahusti vahel. Pärast settimist eraldatakse kihid. Üldisel juhul tuleb täielikuks aine eraldamiseks teha kirjeldatud töötlust lahustiga mitu korda. Saadud lahuseid nimetatakse ekstraktideks, jääklahust rafinaadiks. Pärast lahusti destilleerimist saadakse ekstraktidest kätte lahustunud aine. Vaatleme lähemalt laboratooriumi praktikas sagedamini esinevat ekstraktsiooni juhtumit - ainete eraldamist vesilahustest (vastupidist protsessi - orgaanilise lahuse käsitlust veega - nimetatakse mõnikord pesemiseks).

Lahustite eraldusvõimet ekstraktsioonil väljendatakse jaotusteguri abil:

$$K = \frac{C_o}{C_v}, \qquad (3)$$

kus K on jaotustegur;

C_o - aine kontsentratsioon orgaanilises lahustis;

C_v - aine kontsentratsioon vees.

Jaotusseaduse kohaselt antud aine jaotustegur vaadeldavate mittesegunevate lahustite vahel ei sõltu kontsentratsioonist. Jaotusseadus on kehtiv täiel määral vaid ideaalsete lahuste jaoks. Reaalsed lahused alluvad sellele vaid ligikaudselt ja küllalt sageli esineb järske kõrvalekaldumisi.

Käsiraamatutes (näiteks [19]) on andmeid jaotustegurite kohta, millede alusel on lihtne arvutada ekstraktsiooni efek-

tiivsuse olenevust ekstraktsiooniks kasutatud lahusti hulgast ja ekstraktsiooni metoodikast.

Ülalkirjeldatud ekstraktsiooni näites, kui lähtelahust töödeldakse mitu korda võrdsete lahustihulkadega, on ekstraktsiooni efektiivsus väljendatav võrrandi abil:

$$X_v = \frac{100}{(K \cdot \frac{O}{V \cdot n} + 1)^n} \quad (\%) , \qquad (4)$$

kus X_v on vesilahusesse jäänud aine hulk (% algsisaldusest);

K - jaotustegur;

V - vee hulk vesilahuses;

O - ekstraktsiooniks kulutatud orgaanilise lahusti üldine hulk;

n - arv, mis näitab, mitmes osas ekstraktsioon toimus.

Võrrandist (4) järeldub vahetult, et ekstraktsioon on seda täielikum (X_v on väiksem), mida suurem on jaotustegur ja mida rohkem kasutatakse ekstraktsiooniks lahustit. Võrrandi lähem analüüs näitab, et sama koguse lahusti kasutamine mitmes (võrdses) osas võimaldab eraldada ainet täielikumalt, võrreldes ühekordse töötlusega. Praktiliselt kasutatakse ekstraktsiooniks võetud lahustit 2–4 osas. Töötluste arvu suurendamine üle nelja annab suhteliselt vähe täiendavat efekti.

Edaspidist ekstraktsiooni efektiivsust antud lahusti hulgaga võib suurendada vastuvooluekstraktsioonil (kirjeldasime ülal nn. ristivoolulist ekstraheerimist), kuid see protsess on keerukam ja igapäevastes töödes teda ei kasutata.

Vesilahuste ekstraktsioonil võib eraldusastet oluliselt suurendada, mõjustades jaotustegurit. Nii võimaldab mineraalsoolade lisamine ekstraheeritavale lahusele tihti oluliselt suurendada protsessi efektiivsust. Väga mõjuv on happelise iseloomuga ainete lahustele vähese hulga tugeva mineraalhappe lisamine ja vastavalt amiinide (aluselised) ekstraktsioonil aluste lisamine. Mõlemal juhul surutakse alla nõrga aluse või happe dissotsiatsioon ja sellega ka lahustuvus vees.

Ekstraktsiooniks kasutatav lahusti peaks ideaalsel juhul omama lõpmata suurt jaotusteguri antud aine suhtes ega tohiks lahustada teisi aineid, s.o. ta peab olema selektiivne,

valiv. Hea lahusti ei ole mürgine, on odav ja kättesaadav, tema keemistemperatuur on töötamiseks mugavas piirkonnas (30 - 120°C) ja erineb oluliselt eraldatava aine keemistemperatuurist. Praktiliselt muidugi ideaalset lahustit ei leidu ja lahusti tuleb valida kompromissi alusel.

Kasutatavamaks lahustiks ekstraktsioonil on etüüleeter (k.-t. 35,5°). Ta lahustab suurepäraselt paljusid orgaanilisi aineid. Eetri peamisteks puudusteks on tuleohtlikkus, võrdlemisi suur lahustuvus vees (ligikaudu 8%) ja vee lahustamine (ligikaudu 4%). Benseen (k.-t. 80°) on samuti hea lahusti paljudele ainetele. Ta ei lahusta nimetamisväärselt vett, kuid on eetrist mürgisem ja nõuab seepärast töötamisel ettevaatlikkust. Praktilist kasutamist lahustitena leiavad paljud ained. Nende omadustega lähemaks tutvumiseks soovitame monograafiat [20].

Lihtsamal juhul aine eraldamine vesilahusest ekstraktsiooni abil koosneb järgmistest operatsioonidest: ekstraheerimine, ekstrakti järelpuhastus ja kuivatamine, lahusti eraldamine ekstraktist destillatsioonil või rektifikatsioonil, aine lõplik puhastamine. Vaatleme neid operatsioone üksikasjalikumalt.

Ekstraktsioon lahutuslehtris. Valitakse sobivate mõõtmetega lahutuslehter (täitumine mõlema faasiga 1/2 - 3/4). Kontrollitakse selle korrasolekut. Kraan määritakse. Lihvkorgi korral veendutakse, et see istub tihedalt kohal. (Tähelepanu! Lihvkorgiga lahutuslehtritel on sageli lihvis ava rõhkude ühtlustamiseks. Tuleb jälgida, et loksutamise ajal see ava oleks suletud!)

Lahutuslehtrisse valatakse ekstraheeritav lahus ja lahusti, suletakse kork. Hoides ühe käega lahutuslehtrit korgipoolsest otsast, teise käega kraani juurest, ja hoides samaaegselt sõrmedega lahutuslehtri ja kraani korke, loksutatakse lahutuslehtri sisu, kallutades lehtrit ühelt otsalt teisele horisontaalasendis. Pärast esimesi paari-kolme kallet jäetakse lahutuslehter seisma, kraan ülespoole, ja avatakse hetkeks kraan (kraanitoru olgu ohutus suunas!) rõhkude ühtlustamiseks. Pärast lühiajalist loksutamist korratakse rõhkude ühtlustamist. Kokku loksutatakse 5-10 minutit ja

jäetakse lahutuslehter püstasendisse seisma (5-10 minutiks). (Kui mõõduka loksutamise asemel lahutuslehtri sisu tugevasti raputada, võib tekkida püsiv emulsioon, mis ei kihistu isegi mõne tunni vältel.)

Pärast settimist kihid lahutatakse: alumine lastakse kraanist ühte kolbi, ülemine lehtri ülemisest avast teise. Ekstraheeritav vesilahus valatakse lehtrisse tagasi ja korratakse ekstraktsiooni veel üks või enam korda. Kõik ekstraktid ühendatakse, jääklahus, kui teda enam ei vajata, valatakse ära. Saadud ühendatud ekstrakti pestakse tavaliselt üks või enam korda vähese veega, mõne sobiva reagendi (happe, aluse, taandaja jne.) lahusega ja uuesti üks või enam korda vähese veega. Pesemise tehniline läbiviimine toimub samuti nagu ekstraktsioon: lisatakse pesuvedelik, loksutatakse, lastakse settida ja kihid eraldatakse. Saadud lahust tuleb kuivatada.

Kuivatamine Et orgaanilised ained moodustavad veega segeli aseotroope, siis tuleb nad enne destillatsiooni kuivatada. Sama kehtib ka ekstraktsioonil saadud lahuste kohta. Kuivatavate ainetena kasutatakse sooli, mis moodustavad kristallhüdraate, fosforpentoksiidi, naatriumi, kaltsiumi, alumiiniumalkoholaate. Kuivatavaid aineid võrreldakse omavahel kuivatusefektiivsuse järgi, samuti mahtuvuse järgi. Hea kuivatav aine peab olema inertne kuivatatavate orgaaniliste ainete suhtes ning ohutu käsitlemisel.

Kõige levinum kuivatav aine on $CaCl_2$. Tema kristallhüdraatide vee aururõhk on küllalt madal ja selle soola veemahtuvus suur. $CaCl_2$ on keemiliselt inertne, kuid ta moodustab paljude orgaaniliste ainetega kompleksühendeid ja see asjaolu piirab $CaCl_2$ kasutamist. Veevaba $CaCl_2$ saadakse kristallhüdraatide kuumutamisel, seejuures aine osaliselt hüdrolüüsub ja kaotab vesinikkloriidi. Seepärast veevaba $CaCl_2$ omab peaaegu alati alkaalset reaktsiooni. Ülalmainitud põhjustel $CaCl_2$ ei sobi alkoholide, fenoolide, amiinide ja hapete kuivatamiseks. Ettevaatlik peab olema kasutades teda aldehüüdide, ketoonide ja estrite kuivatamisel.

Aluselise iseloomuga aineid kuivatatakse sageli K_2CO_3-ga, millel on samuti suur mahtuvus, kuid väiksem efektiivsus kui $CaCl_2$-l. Suurema efektiivsusega KOH ja NaOH on kasutamisel ebamugavad ja neid võiks tarvitada vaid äärmise vajaduse korral. Na_2SO_4 on suure veemahtuvusega, kuid väikese efektiivsusega keemiliselt inertne kuivatav aine. Ta on kasutatav praktiliselt vaba (emulgeerunud) vee sidumiseks.

Märksa suurema efektiivsusega on $MgSO_4$ ja teda tulebki eelistada juhtudel, kus kuivatav aine peab olema keemiliselt inertne.

Väga efektiivne ja keemiliselt inertne, kuid väikese mahtuvusega on $CaSO_4$ (165-170° juures kuivatatud). Ta moodustab kristallhüdraadi $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Hästi sobib kips järelkuivatamiseks pärast $MgSO_4$ või $CaCl_2$ kasutamist nendel juhtudel, kus on nõutav suur kuivusaste. Järelkuivatamine on eriti efektiivne, kui seda teha kolonnis (vt. allpool).

P_2O_5 on üks efektiivsemaid kuivatusaineid, kuid ta reageerib paljude orgaaniliste ainetega. Praktiliselt sobib fosforpentoksiid vaid süsivesinike ja estrite kuivatamiseks. Sama kehtib ka metalse Na kohta.

Ca- ja alumiiniumalkoholaate kasutatakse peamiselt veevaba etanooli saamisel laboratoorsetes tingimustes.

On kirjeldatud veel mitmeid kuivatavaid aineid. Nimetagem siin $CuSO_4$. See aine on veevabalt rohekasvalge, kristallhüdraadina aga sinine. Selle tõttu on ta ka kuivuse indikaator. Efektiivsuselt võrdub ta $CaCl_2$-ga, kuid praktiliselt on inertne ega lahustu orgaanilistes ainetes. Väga efektiivne, kuid kasutamisel ohtlik on $Mg(ClO_4)_2$. See aine segus orgaaniliste ainetega annab jõulisi plahvatussegusid. $Mg(ClO_4)_2$ võivad kasutada vaid vilunud keemikud ja sedagi peamiselt analüütilistel töödel, kus kasutatavad ainehulgad on väikesed. Pärast kasutamist tuleb $Mg(ClO_4)_2$ segud orgaaniliste ainetega otsekohe lahjendada suure hulga veega.

Kuivatavate ainetena sobivad mõnedel juhtudel adsorbendid (näiteks silikageel) ja eriti hästi molekulaarsõelad (vt. allpool). Silikageel sobib peamiselt mittepolaarsete ainete (süsivesinikud, eetrid) kuivatamiseks. Adsorbentidega ja eriti molekulaarsõeltega kuivatamine toimugu kolonnis.

Kuivatamine jaotuslehtris. Kuivatatav aine või lahus paigutatakse jaotuslehtrisse. Lisatakse sellele pulbrilist kuivatavat ainet (1-2 g 100 ml kohta) ja loksutatakse hoolikalt, aeg-ajalt tasandades rõhku, nagu ekstraktsioonil (vt. ülal), taotledes, et kuivatav aine oleks hõljuvas olekus. Kui kuivatav aine lahustub ($CaCl_2$, K_2CO_3), moodustades eraldi vedeliku kihi, võib selle kraanist välja lasta. Kristallhüdraadi moodustumisel paakub pulber suuremateks tükkideks. Kui see on juhtunud, lisatakse uuesti pulbrilist kuivatavat ainet ja jätkatakse loksutamist. Seda tehakse seni, kuni osa kuivatavat ainet, hoolimata tugevast loksutamisest, jääb hõljuma. Pärast mõningat seismist valatakse kuivatatud vedelik lahutuslehtrist kuiva kolbi, vältides sademe või vesilahuse ülekandumist.

Pärast kuivatamist tuleb jaotuslehter otsekohe kuivatavast ainest puhtaks pesta, kaasa arvatud kraan. Selle nõude hülgamine kutsub esile kuivatava aine kristallumise jaotuslehtris ja kraanis, mis põhjustab kraani kinnijäämise ja sageli jaotuslehtri purunemise. Samuti võib kuivatada ka koonilises kolvis, kusjuures siin on kasulik kuivatamise lõpetamisel kolbi jahutada voolavas või jäävees. Jahutamise tulemusena kuivatamise käigus tekkinud küllastunud kuivatava aine lahus kristallub ja järgnev eraldamine lihtsustub. Jahutamise tulemusena paraneb samuti kuivusaste. Kui on vaja suuremat kuivusastet, võib teises kolvis kuivatamist korrata, kasutades efektiivsemat kuivatavat ainet (näiteks $CaSO_4$).

Kuivatamine kolonnis. Protsess on lihtne. Kolonn valmistatakse klaastoru lõigust Ø 10-15 mm ja pikkusega 25-30 cm, mille üks ots on venitatud toruks. Kolonni põhja paigutatakse nõrk kork vatist, hõredast asbestist või klaasvillast. Sellele valatakse granuleeritud (tüki suurus 0,3-1,0 mm) kuivatavat ainet 100-150 mm kihina, vältides niiskumist õhu käes.

Sellest kolonnist filtritakse läbi kuivatav aine või lahus, mida eelnevalt kuivatati jaotuslehtris või kolvis. Kirjeldatud kolonnist piisab 50-500 ml vedela aine või lahusti kuivatamiseks.

Siinkohal märgime, et kolonnis kuivatatud eeter (kuivatav aine: 220°C juures kuivatatud $CaCl_2$) on nii kuiv, et vahetult kõlbab Grignard'i sünteesideks.

Kasutades kolonni täiteks molekulaarsõelu (vt. allpool), võib saavutada peaaegu absoluutset kuivust.

Praktiliselt on kasulik täita kolonni alumine osa molekulaarsõelaga, ülemine osa aga suurema mahtuvusega (näit. $CaCl_2$) kuivatava ainega. Niisuguses kolonnis on võimalik valmistada praktiliselt absoluutselt veevabu orgaanilisi lahusteid, näiteks eetrit, mis vastavad kõige suurematele nõuetele, kulutades selleks vaid mõnikümmend minutit. Olgu siinkohal märgitud, et klassikaline meetod absoluutse eetri valmistamiseks metallilise naatriumi kasutamisega vältab mitu ööpäeva.

Kuivatatud ekstraktilt kõrvaldatakse lahusti destillatsioonil. Ekstraktsiooni teel saadud aine puhastatakse tavaliselt täiendavalt destillatsiooni või kristallimise teel.

Adsorptsioon ja kromatograafia

Tahked ained hoiavad enda pinnal tahkeid, vedelaid ja gaasilisi aineid molekulaarsete jõududega. Seda nähtust nimetatakse adsorptsiooniks. Adsorptsiooni erijuhtumiks, kus adsorbeerunud aine seostub tahke pinnaga keemiliste jõududega, on kemosorptsioon.

Tahke aine pinnaühik seostab praktiliselt tühise koguse aineid. Adsorbendid on ained, milledel poorne struktuur kindlustab suure välispinna kaaluühiku kohta (100 ja enam m^2/g). Ainete puhastamise ja lahutamise seisukohalt on tähtis, et adsorbentide pinnal seostuvad teatud ained eelistatult. Seda nähtust nimetatakse adsorptsiooni selektiivsuseks. Sagedamini kasutatavateks adsorbentideks on aktiveeritud sõed, silikageel, alumiiniumoksiid, savid. Viimasel ajal on kasutusele võetud molekulaarsõelad. Ioniidid on samuti adsorbentidele (õigemini kemosorbentidele) lähedased ained.

Aktiivsõed valmistatakse sagedamini elusloodusest pärinevate rakulise struktuuriga ainete sõestamisel (puit, kont, veri). Olenevalt lähtematerjali struktuurist ja sõestamise tehnoloogiast saadakse erineva pooride struktuuriga sõed. Lõpuks sütt aktiveeritakse, töödeldes ülekuumendatud veeauruga.

Aktiivsöed adsorbeerivad vesilahustest eelistatult süsinikurikkaid kõrgmolekulaarseid aineid. Sellega on määratud aktiivsüte peamine kasutusala: neid kasutatakse vesilahuste puhastamiseks värvunud kõrgmolekulaarsetest vaigulaadsetest ainetest. Kuid adsorbente tuleb kasutada alati mõõdukates kogustes, muidu on vältimatud puhastatava aine kaod.

Aktiivsütt kasutatakse samuti süsivesinike aurude püüdmiseks gaasidest.

Adsorptsiooniks vesilahustest on sobivamad suurepoorilised söed, adsorptsiooniks gaasidest on efektiivsemad väikesepoorilised.

Silikageel adsorbeerib eelistatult polaarse iseloomuga aineid. Teda kasutatakse peamiselt polaarsete ainete (vesi, alkoholid) eraldamiseks mittepolaarsetest. Silikageeli suur katalüütiline aktiivsus (küllastamatute polümerisatsioon, elimineerumine) piirab tema kasutamist. Orgaaniliste ainete puhastamiseks sobivad paremini suurepoorilised kui katalüütiliselt vähem aktiivsed silikageeli sordid. Silikageeli adsorptsioonivõime ja katalüütiline aktiivsus sõltuvad oluliselt tema kuivatamise temperatuursest režiimist.

Alumiiniumoksiid ja savid on samuti kasutusel orgaaniliste vedelike puhastamisel kõrgmolekulaarsetest vaigulaadsetest lisanditest. Nende katalüütiline aktiivsus madalatel temperatuuridel avaldub vähemal määral kui silikageelil.

Molekulaarsõelad - adsorbendid, mille pooride või pooriavade suurused on võrreldavad molekulide suurusega. Molekulaarsõeltel peatuvad selektiivselt väikeste molekulidega ained. Molekulaarsõelte omadustega on väikesepoorilised aktiivsöed ja alumosilikaadid - tseoliidid, mille pooride suurus on 300-900 pm piires.

Üldtöödes orgaaniliste ainetega on molekulaarsõelad kasutatavad kõigepealt vee jälgede eemaldamiseks orgaanilistest vedelikest. Molekulaarsõelte katalüütilised omadused on oluliselt väiksemad, võrreldes tavaliste adsorbentidega, ja see on nende eeliseks. Enne kasutamist tuleb molekulaarsõelu kuivatada, kõige parem vaakuumis (P=1-20 mm Hg, t=200-250°C).

Ioniidid (ioonivahetajad) on elektrolüüdi omadustega poorsed materjalid. Kationiitidel on anioon "kinnitunud" io-

niidi struktuuris ja reaktsioonide käigus võib asenduda vaid katioon. Üldtöödes orgaaniliste ainetega kasutatakse ioniite suhteliselt harva, kuid nad võivad osutada hea teene happeliste või aluseliste omadustega aineid sisaldavate segude lahutamisel ja puhastamisel, eriti biokeemilistes töödes. Sagedamini kasutatakse ioniite katalüsaatoritena mitmetes orgaanilise sünteesi töödes.

Kindla poorisuurusega ioniite nimetatakse ioniitsõelteks. Nende abil on võimalik lahutada happeliste ja aluseliste omadustega ainete molekule suuruse järgi. Ioniitsõela kasutatakse näiteks antibiootikumide tootmisel mineraalsoolade eraldamiseks.

Eristatakse adsorptsioonilist puhastust ja adsorptsioonilist lahutamist. Preparatiivsetes töödes omab peamist tähtsust adsorptsiooniline puhastus, kus adsorbentide abiga eraldatakse põhiainest temas leiduvad lisandid. Adsorptsiooniline lahutamine toimub kromatograafilistes kolonnides.

Adsorptsiooniline puhastamine. Vesilahuste adsorptsiooniline puhastamine toimub lihtsamalt nii. Lahus soojendatakse koonilises kolvis peaaegu keemiseni ja lisatakse väikeste osadena pulbriline adsorbent (aktiivsüsi, 1-2 g 100 ml kohta) intensiivse loksutamise juures. Jätkatakse puhastatava lahuse loksutamist ja soojendatakse mõne minuti vältel keemiseni. Pärast mõningat jahtumist lahus filtritakse nutšil. Orgaaniliste lahuste adsorptsiooniline puhastamine toimub analoogiliselt, kuid sageli külmalt. Saadud lahust käsitletakse vastavalt aine puhastamise ja eraldamise üldskeemile.

Kui lisandeid on vähe, võib piirduda filtrimisega läbi sõefiltri. Niisuguseid sõefiltreid toodetakse tööstuses.

Ainult pisut keerukam, kuid märksa efektiivsem on adsorptsiooniline puhastamine kolonnis. Selleks valmistatakse adsorptsioonikolonn peenekstõmmatud otsaga klaastorust (l = 20–40 cm, $\varnothing_{sis}$ = 15–20 mm). Toru põhja paigutatakse toeks vatist, asbestist või klaasvillast nõrk tropp ja valatakse torusse väikeste portsjonitena, pidevalt toru raputades, adsorbenti (tera suurus 0,2–0,5 mm) 5–10 cm kõrguselt. Aktiivsõe kolonni pestakse algul külma ja hiljem kuuma destilleeri-

tud veega ning otsekohe pärast seda valatakse kolonnist läbi puhastatav kuum lahus kiirusega umbes 5-10 ml/min. Orgaaniliste lahuste puhastamisel eelnev kolonni pesemine ei ole oluline. Pärast lahuse filtrimist pestakse kolonni veel 20-30 ml vastava lahustajaga. Kui puhastatav lahus sisaldab palju vaigustunud lisandeid, siis on kasulik lisada talle enne filtrimist läbi kolonni pisut adsorbenti.(1-2 g 100 ml lahusele) ja hoolikalt loksutada. Sellega välditakse kolonni ummistumist. Kogu filtrimise ajal tuleb jälgida, et adsorbendi kohal oleks vedeliku kiht.

Saadud puhastatud lahust töödeldakse vastavalt aine puhastamiseks ja eraldamiseks valitud üldskeemile.

Kromatograafia. Kromatograafiliste meetodite iseloomustavateks külgedeks on perioodilisus, väike tootlikkus, suur lahutusvõime. Need iseärasused määravadki kromatograafiale koha orgaanilise keemia laboratooriumis. Kromatograafiat oma mitmetes modifikatsioonides kasutatakse kõigepealt analüüsiks. Eriti efektiivne on siin gaasikromatograafia, kuid just gaasikromatograafiat iseloomustab eriti väike tootlikkus. Kromatograafilised meetodid on kohased ülipuhaste ainepreparaatide saamiseks.

Allpool vaadeldakse põgusalt vedelikukromatograafiat kolonnis kui suhteliselt lihtsamat. Kasutusel on kaks kromatograafia modifikatsiooni - vedeliku-adsorbentkromatograafia ja vedeliku-vedelikkromatograafia.

Vedeliku-adsorbentkromatograafias viiakse lahutatav segu adsorbendiga täidetud kolonni ja filtritakse läbi kolonni lahustit (protsessi nimetatakse elueerimiseks, kolonnist väljuvat vedelikku - eluendiks). Elueerimise käigus lahutatava segu komponendid liiguvad piki kolonni erineva kiirusega: hästi adsorbeeruvad komponendid liiguvad aeglasemalt kui halvasti adsorbeeruvad. Küllalt pika kolonni korral lahutatava segu komponentide erinev liikumiskiirus võimaldab segu lahutada individuaalseteks komponentideks või lähedaste omadustega ainete rühmadeks. Selleks tuleb eluent koguda eraldi vastuvõtjaisse.

Vedeliku-vedelikkromatograafia erineb adsorbentkromatograafiast selle poolest, et siin enne segu lahutamist filtritakse läbi kolonni lahustit, millele on lisatud mingit hästi adsorbeeruvat teist lahustit (vett, alkoholi). Selle tulemusena kontsentreerub adsorbendil hästi adsorbeeruv lahusti. Lahutatava segu elueerimisel jaotuvad segukomponendid nüüd liikuva ja adsorbendil oleva lahusti vahel vastavalt jaotustegurile. Erineva jaotusteguriga segukomponendid liiguvad aga kolonnis erineva kiirusega, mis lõpptulemusena viibki komponentide lahutamiseni.

Vedelikkromatograafias saadakse lahutatava segu komponendid väikeses kontsentratsioonis elueerimiseks kasutatud lahustis, kusjuures ainete kättesaamiseks tuleb lahusti destilleerida.

Kromatografeerimise tehnika. Ülevaate saamiseks operatsioonidest, millega tuleb teha tegemist vedelikkromatograafia kolonnis, esitame siinkohal kirjandusest [23] võetud ja meie poolt pisut muudetud näite. Näitest on näha, milliste ainete hulkade lahutamist kromatograafiliselt laboratoorsetes tingimusis tehakse. Võib muidugi töötada ka suuremate ainehulkadega, kuid kolonn mõne grammi aine kromatografeerimiseks on juba aukartustäratav seade.

Kromatografeerimise seade on esitatud joonisel 14-2. Kolonn (b) on valmistatud 12 mm läbimõõduga torust ja on 30 cm pikk. Kolonni põhja asetatakse nõrk vatikork ja sellele valatakse vähehaaval alumiiniumoksiidi (tüki suurus 0,3 - 0,35 mm), samaaegselt energiliselt koputades kolonni seinale mõne väiksema puuesemega (näiteks joonlauaga) ja pöörates kolonni ümber telje. Nii valatakse kolonni ca 20 cm kõrgune adsorbendisammas. Lõpuks koputatakse ja pööratakse kolonni veel mõnda aega, kuni adsorbendisammas enam ei muuda oma kõrgust (kasutatakse ka võtet, kus adsorbent kantakse kolonni suspensioonina lahustis).

Koostatakse seade lahutuslehtrist (100 ml), kolonnist ja imipudelist (250 ml), nagu on näidatud joonisel. Ajutiselt kõrvaldatakse lahutuslehter ja valatakse kolonn n-heksaani täis (edaspidi kogu kromatografeerimise käigus hoolitsetakse,

et adsorbendi kohal oleks kogu aeg vedeliku kiht). Kui heksaan on märjanud kogu adsorbendi ja hakkab alt välja tilkuma, tasandatakse adsorbendi ülemine pind, näiteks kolonni läbimõõdule vastava naelapeakujulise klaaspulga otsaga, ja kaetakse adsorbent väikese vatist korgiga. Asetatakse tilklehter kohale. Kui heksaani kiht vati peal on vaid mõne mm kõrgune, valatakse kolonni tilklehtri kaudu tehnilise antratseeni (50 mg) lahus 50 ml heksaanis. Kui kogu lahus on läbinud kolonni kiirusega 1-2 tilka sekundis ja vati peal on vaid mõne mm kõrgune vedelikukiht, jätkatakse kromatografeerimist sama kiirusega, valades tilklehtri kaudu heksaani. Filtreerumise kiirust reguleeritakse hõrendusega imipudelis. Kui kolonni on läbinud ca 100 ml heksaani, võib kvartslambi valguses märgata kolonnis kolme vööndit: ülal kitsas taevassinise fluorestsentsiga (karbasool), keskel kollane mittefluorestseeruv (naftatseen) ja all lai violett-taevassinise fluorestsentsiga riba (antratseen). Kui alumine vöönd jõuab kolonni alumisse ossa (kulutatud ca 170 ml heksaani), vahetatakse alumine vastuvõtja ja jätkatakse elueerimist benseeni ja heksaani seguga (1:1 mahuliselt), kuni kogu alumine fluorestseeruv kiht väljub kolonnist vastuvõtjasse (ca 40-50 ml eluaati). Kogu protsess kestab 4-5 tundi. Eluaadist saadakse pärast lahusti destilleerimist ca 30 mg puhast antratseeni.

Soovi korral, jätkates elueerimist puhta benseeniga, võib analoogiliselt saada kätte praktiliselt täiesti puhastena ka lähtesegu teised komponendid.

Töö lõppedes visatakse alumiiniumoksiid ära, seade pestakse ja kuivatatakse.

Edu kromatografeerimisel sõltub suuresti õigest adsorbendi ja lahusti valikust, adsorbendi ja lahutatava segu suhtelistest kogustest, kolonni pikkuse ja läbimõõdu vahekorrast, kolonni täitmise ühtlusest, elueerimise kiirusest, adsorbendi peenusastmest ja teistest asjaoludest.

Kui kromatografeerimist kasutatakse süstemaatiliselt, siis on tingimata vaja protsessi automatiseerida. Tööstuslikult toodetakse automaatseid fraktsioonikogujaid, kiiruse regulaatoreid jms.

Kristallimine Kahest kasutatavast kristallimise moodusest - kristallimine sulamist ja kristallimine lahusest - on orgaaniliste ainete puhastamisel peamine tähtsus viimasel.

Kristallimine lahusest põhineb enamiku ainete omadusel lahustuda mingis teises vedelas aines (lahustis) kõrgematel temperatuuridel paremini kui madalatel.

Ideaalne kuum lahusti lahustab kristallimisel kristallitavat ainet hästi, külm aga üldse mitte; lisandid peaksid selles kas mitte lahustuma või lahustuma hästi ka külmalt. Hea lahusti peaks olema kättesaadav, mitte mürgine, mitte süttiv ega tohiks olla tundlik õhuhapniku ja niiskuse suhtes. Lihtsam on töötamine lahustiga, mille keemistemperatuur on 50-150°C piires.

Tegelikult ideaalset lahustit ei ole ja lahusti valik kristallimiseks on alati kompromislik otsus. Mõnikord õnnestub lahusti omadusi korrigeerida teise lahusti lisamise abil (kristallimine lahustite segust).

Kristallimise edukus sõltub oluliselt sobiva lahusti leidmisest, lahuse kontsentratsioonist ja lahuse eelpuhastusest enne kristallumist.

Lahusti valikust. Üldisi reegleid lahusti valikuks ei ole. Siin juhindutakse põhiliselt faktist, et polaarsed lahustid (vesi, happed, alkoholid) lahustavad hästi polaarseid aineid, mittepolaarsed (küllastunud süsivesinikud, aromaatsed süsivesinikud) lahustavad mittepolaarseid aineid. Ketoonid ja estrid lahustavad enamiku aineid hästi ka külmalt ja neid kasutatakse kristallimiseks harvemini. Sooli kristallitakse peamiselt veest ja vee ning alkoholide segust.

Kasutatavamateks lahustiteks kristallimisel on n-heksaan, n-heptaan, n-oktaan, ligroiin (nafta fraktsioon), benseen, tolueen, ksüleenid, 1,2-dikloroetaan, kloroform, n-propanool, iso-propanool, etanool, metanoool, vesi. Lahustid on siin paigutatud kasvava polaarsuse järjekorras. Metanooli kasutamisest selle aine mürgisuse tõttu tuleks hoiduda. Harvem kasutatakse lahustina sipelghapet, äädikhapet. Levinud on vastas-

tikku segunevate lahustipaaride kasutamine: heksaan - benseen, heptaan - benseen, etüülatsetaat - benseen, etanool - vesi, atsetoon - vesi, dioksaan - vesi, püridiin - vesi.

Kristallimise tehnika. Puhastatavale ainele lisatakse koonilises kolvis lahustit, arvestusega, et küllastunud lahus moodustuks 10-20° madalamal temperatuuril, kui on kristallitava aine sulamistäpp, või kui see on kõrge, pisut madalamal (5-10°) kui lahusti keemistäpp.

Vajalikku lahusti hulka võib määrata eelkatses, lisades katseklaasis kaalutud aineproovile mõõtesilindrist väikeste osadena lahustit, iga kord loksutades valitud temperatuuriga vannis, kuni aine lahustub. Võib kasutada samuti käsiraamatu andmeid aine lahustuvuse kohta valitud lahustis või sünteesieeskirjas toodud andmeid. Lõpuks võib lahuse valmistamise käigus järk-järgult suurendada lahusti kogust, kuni saavutatakse aine täielik lahustumine valitud temperatuuril, vältides seejuures eksitusi, mis tulenevad mittelahustuvate lisandite võimalikust olemasolust puhastatavas aines.

Kolb varustatakse õhkjahutiga (klaastoru lõik, Ø 10-15 mm, pikkus 30-35 cm) ja soojendatakse veevannil või asbestvõrgul pidevalt loksutades, kuni aine lahustub, jälgides seejuures, et keeva lahusti aurud ei väljuks jahuti otsast (vajaduse korral katkestatakse ajutiselt soojendus). Kui aine on lahustunud, vaadatakse tekkinud lahust: kui lahus sisaldab tugevasti värvunud kolloidseid või vaigulaadseid lisandeid, siis lisatakse lahusele pärast mõningat jahtumist pulbrilist adsorbenti (1-2 g 100 ml lahuse kohta). Vesilahuste puhastamiseks kasutatakse tavaliselt aktiivsütt, orgaaniliste lahuste puhastamiseks - alumiiniumoksiidi . Loksutades soojendatakse lahust uuesti, keedetakse kergelt 1-2 minutit ja filtritakse kuumalt nutsfiltril.

Kui valmistatud lahus on selge, kuid sisaldab mittelahustunud lisandeid, siis filtritakse lahus samuti kuumalt, jättes ära puhastamise adsorbentide abil.

Kuumfiltrimiseks valmistatakse ette filter (seda tuleb teha enne lahuse valmistamist): lõigatakse filterpaberist ketas, nii et ta vabalt langeks filtrisse (ilma voltideta!)

(joon. 3-3), paigutatakse imipudel (joon.3-4) 10-15 minutiks koos nutsiga (joon.3-3), kuid ilma filterpaberita termostaati, mille temperatuur on võrdne lahusti keemistemperatuuriga.

Filtrimisel ühendatakse imipudel veejoapumbaga, asetatakse kohale filter, lülitatakse sisse pump ja imetakse filterpaber nutsi avade vastu. Valatakse filtreeritav lahus filtrile, võimalikult korraga. Kolbi valatakse pisut lahustit, soojendatakse see, loksutatakse, ja kui filtreerumine lõpeb, pestakse filtrile jäänud sade. Selleks katkestatakse ajutiselt imemine, valatakse kuum lahusti filtrile ja ühendatakse imipudel uuesti pumbaga. Filtrimise lõppedes eraldatakse imipudel vaakuumisüsteemist. Kuuma lahuse filtrimisel tuleb vältida ülemäära sügavat vaakuumi imipudelis, mis võib kutsuda esile lahusti keemise, seega jahtumise ja aine kristallumise filtris. (Siin on kirjeldatud kuumfiltrimise lihtsaimat varianti.)

Filtritud lahus valatakse kiiresti koonilisse kolbi (vesilahust võib valada ka keeduklaasi) ja kaetakse see kattеklaasiga. Kui lahuse jahtumisel tekkisid imipudelis kristallid, siis lahus soojendatakse koos imipudeliga veevannil (kuid mitte põletil või asbestvõrgul!).

Kolb lahusega jäetakse jahedasse kohta seisma. Aeglasel jahtumisel aine kristallub. Pärast täielikku jahtumist lastakse lahusel seista jahedas kohas veel mõnda aega (30-60 minutit) ja filtritakse.

Mõnedel juhtudel on kasulik kristallimist lõpetada jahutamisega (näiteks külmutuskapis, jäävannis).

Kristallid filtritakse nutsil.

Kristallide filtrimiseks valmistatakse ette filter: lõigatakse filterpaberist ketas, mis vabalt langeb filtrisse (ilma voltideta); koostatakse seade, nagu joonisel 3-3,4; asetatakse filterpaber filtrisse, niisutatakse see lahustiga, ühendatakse seade töötava vaakuumpumbaga ja imetakse paber filtri avade vastu. Kristallidega lahust loksutatakse tugevalt, et lõhkuda kristallide agregaadid, ja valatakse võimalikult korraga filtrile. Ajutiselt katkestatakse imemine, valatakse imipudelist osa emalahust uuesti kolbi, kus toimus kristallumine, ja, jätkates filtrimist, pestakse kolvist kristallid filtrile.

Peenkristalset sadet tambitakse filtril lameda pinnaga klaaskorgi abil, et võimalikult täielikult kõrvaldada kristallidest emalahus. Ajutiselt katkestatakse imemine. Valatakse kristallidele pesemiseks veidi puhast lahustit (sama, milles toimus kristallimine, või muud), lastakse lahustil imbuda kristallide vahele ning jätkatakse filtrimist ja kokkutampimist, ühendades imipudeli töötava pumbaga. Vajaduse järgi pesemist korratakse üks või mitu korda.

Saadud kristallid kantakse kuivamiseks filterpaberile Petri kausis ja kaetakse filterpaberiga.

Kristallide kuivatamine toimugu üldreeglina toatemperatuuril (aine jäetakse lihtsalt seisma, kuni kuivab). Järelkuivatust võib teha termostaadis, kuid temperatuur siin peab olema kooskõlas aine sulamistemperatuuriga. Õhuhapniku või niiskuse suhtes tundlikke aineid kuivatatakse vaakuumeksikaatoris või kuiva inertse gaasi (lämmastik) voolus. Väga efektiivne on kuivatamine vaakuumis; selleks on konstrueeritud spetsiaalseid seadmeid. Paljudel juhtudel saab kuivatada aineid infrapunase kiirguse abil (lihtsamalt, laualambi kupli all).

Kristallimine lahustite segust toimub umbes samuti nagu ühest lahustist.

Aine lahustatakse "heas" lahustis. Kui lahuses on mehaanilisi lisandeid, filtritakse need nutšil. Lahus soojendatakse veevannil küllastumise temperatuurini ja loksutades lisatakse vähehaaval sama temperatuurini soojendatud "halba" lahustit, kuni nõrga püsiva hägu tekkimiseni. Nüüd lisatakse pisut "head" lahustit, kuni hägu kaob, ja jäetakse aine kristalluma nagu kristallimisel ühest lahustist.

Ülalpool on kirjeldatud kristallimise lihtsat juhtumit, kus lähteaine koosnes põhiainest, mis sisaldas veidi ebasoovitavaid lisandeid.

Esineb juhtumeid, kus lähteaine koosneb mitmest komponendist, kusjuures kristallimise käigus kavatsetakse komponendid saada lahutatuna üksteisest. Selleks kasutatakse mitmeastmelist kristallimist. Selle suhteliselt keeruka protsessi kirjeldust võib leida laboratoorsete praktikumide juhenditest.

Protokollimisest

Laboratoorsete tööde kohta peetakse alati protokolli. Protokolliraamatus tuleb üles tähendada sünteesitööde jaoks kogutud andmed ja literatuur, kust need andmed on saadud: lähte-eeskiri; kaalutlused, mille põhjal eeskirja muudeti; võimalikud põhi- ja kõrvalreaktsioonid; lähteainete ja sünteesi käigus tekkivate ainete füüsikalis-keemilised konstandid; sünteesiks võetud ainete hulgad; tööeeskiri; sünteesietappide põhilised näitajad (kestus, lisatud ainete kogused, temperatuur jms.); ekstreemsed juhtumid (temperatuuri järsud tõusud, langused, vahutamine, ägedad reaktsioonistaadiumid) ja abinõud kõrvalekaldumiste likvideerimiseks. Lõpuks märgitakse saadud produktide saagised ja võrreldakse neid teoreetiliselt võimalike saagistega.

Üleskirjutiste vorm on suvaline, kuid ülestähendused peavad sisaldama ülalmainitud andmeid vähemalt ulatuses, et oleks võimalus antud tööd kogu peensustega vajaduse järgi korrata.

Me soovitame allpool näidetes esitatud protokollimise vormi. Tööeeskiri on otstarbekohane kirjutada umbes 2/3 lehekülje pinnale. Ülejäänud kolmandikule tehakse märkmeid töö käigus. Sellega hoitakse kokku aega, kuna jääb ära vajadus korrata nende töövõtete ja andmete üleskirjutamist, mis toimusid eeskirjaga täpses kooskõlas. Protokolli peetakse iga lehe ühel leheküljel - teine lehekülg jäägu varuks täiendavate märkuste ja andmete jaoks, mis saadi hiljem.

Näidis-

protokoll

Etüülatsetaat.

Lähte-eeskiri (Лабораторные работы по органической химии, ред. Гринсбург О.Ф., Петров А.А., Москва, 1967).

В колбу Вюрца на 250 мл, снабженную капельной воронкой и соединенной с холодильником Либиха, заливают 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают на масляной бане, снабженной термометром, до 140° С (в бане). Поддерживая температуру бани на указанном уровне, прибавляют постепенно из делительной воронки в колбу смесь из 40 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл спирта с такой скоростью, с какой образуется уксусноэтиловый эфир.

После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку и промывают концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (проба на лакмус). Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлористого кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное соединение $CaCl_2 \cdot 2C_2H_5OH$, которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире). Эфирный слой отделяют от водного и сушат безводным сернокислым натрием. Эфир перегоняют из колбы Вюрца. При 71-75° будет отгоняться смесь спирта и уксусноэтилового эфира, выше 75° - уксусноэтиловый эфир. Выход около 40 г.

Põhireaktsioon:

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + HOCH_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 + H_2O$$

Kõrvalreaktsioonid:

1. $CH_3CH_2OH + HOSO_3H \rightleftharpoons CH_3CH_2OSO_3H + H_2O$

2. $CH_3CH_2OH + CH_3CH_2OSO_3H \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$

3. $CH_3CH_2OSO_3H \longrightarrow CH_2 = CH_2 + H_2SO_4$

4. Väävelhape toimib kõrgematel temperatuuridel orgaanilistesse ainetesse oksüdeerivalt.

Ainete omadusi.

Nimetus	M	d	s.-t.	k.-t.*	Lahustuvus 9/100 g kohta
Äädikhape	60,1	$1{,}048_4^{20}$	16,7	118	seguneb veega
Etanool	46,1	0,789	-112	78,4	seguneb veega
Etüülatsetaat	88,1	$0{,}901_4^{20}$	-82,4	77,1	$8{,}5^{15°}$
Etüüleeter	74,1	$0{,}708_4^{25}$	-	34,6	7,8

* Reaktsioonisegu komponendid moodustavad järgmisi aseotroopseid segusid:

1. etanool - vesi, k.-t. 78,15°, ca 5% vett;
2. etüülatsetaat - vesi, k.-t. 70,4°, ca 8% vett;
3. etüülatsetaat - etanool, k.-t. 71,8°, ca 31% etanooli;
4. etüülatsetaat - etanool - vesi, k.-t. 70,3°, ca 8% vett ja 9% etanooli.

Sünteesiks kasutatakse 95% etanooli, jää-äädikat (95%) ja väävelhapet d_4^{20} - 1,82 (92%).

Võetud: äädikhapet 30 ml - 0,50 mooli,
etanooli 40 ml - 0,66 mooli,
väävelhapet 5 ml - 0,085 mooli.

Järgnevas tööeeskirjas on arvestatud lähte-eeskirja puudusi.

1. Täielikumaks äädikhappe ärakasutamiseks on võetud etanooli liiaga, kuna osa sellest paratamatult aseotroobina destilleerub koos estriga.

2. Reaktsiooni temperatuur on madalam, mille tõttu etüüleeter praktiliselt ei moodustu.

3. Sünteesi viiakse läbi rektifikatsioonikolonni all, millega välditakse äädikhappe kadusid destillaadis.

4. Kuna käsitlus $CaCl_2$-lahusega ei kindlusta etanooli eraldamist etüülatsetaadist (seda tõestasid spetsiaalsed katsed), siis see operatsioon asendati pesemisega veega, kusjuures pesuvetest etüülatsetaat regenereeritakse.

5. Etüülatsetaati kuivatatakse efektiivsema kuivatava ainega - K_2CO_3-ga, Na_2SO_4 asemel.

6. Lõplikult destilleeritakse etüülatsetaat kolonni all.

Algus kell 11^{15}

11^{25} t_{peas} - 70,3°

Võetakse fraktsiooni, flegmaarv 4

11^{50} t - 72,5°

Katkest. võtmine

11^{55} t - 71,0°

Jätkat. Fa 5.

12^{03} t - 74°

Lõpetat.

Tööeeskiri. Reaktoriks on rektifikatsioonikolonn (ca 3 TT), 250 ml kolb, vastuvõtjaks 100 ml mõõtesilinder.

Reaktsioonikolbi valatakse äädikhape (30 ml) ja lisatakse sellele väävelhape (5 ml) ning lõpuks etanool (40 ml). Kolb ühendatakse kolonniga, suletakse fraktsioonivõtu klapp, avatakse jahutusvesi. Soojendatakse reaktsioonisegu asbestvõrgul nii, et toimuks intensiivne keemine. Kui temperatuur kolonni tipus langeb 71°-ni, võetakse fraktsiooni flegmaarvu juures 3. Kui temperatuur kolonni peas tõuseb üle 72°, siis katkestatakse ajutiselt fraktsiooni võtmine. Sünteesi loetakse lõppenuks, kui temperatuur kolonni peas tõuseb üle 74° ega lange enam isegi pärast fraktsiooni võtmise katkemist.

Destillaati 56 ml

Pesuvete dest.

t_{alg} - 70,5°

$t_{lõpp}$ - 73°

Destillaati 9 ml

Kuivatatud etüülatsetaati 47 ml

P = 755 mm Hg

Destillaati pestakse lahutuslehtris kaks korda 50 ml veega. Happejääk valatakse reaktorist välja, pestakse reaktor, valatakse sinna pesuveed ja destilleeritakse kolonni all flegmaarvu juures 3-5, kuni temperatuur kolonni peas tõuseb 74°C-ni. Saadud destillaati pestakse lahutuslehtris kaks korda á 8 ml veega ja ühendatakse sünteesist saadud destillaadiga koonilises 100 ml kolvis. Lisatakse 2 g potast, suletakse kolb kummikorgiga ja loksutatakse intensiivselt, kuni potas vedeldub. Lahutuslehtris eraldatakse veekiht ja estrit kuivatatakse veel kord 1 g potasega.

Etüülatsetaat destilleeritakse kuivas aparatuuris (100 ml kolb). Kogutakse fraktsioonid: eelfraktsioon kuni 75°C (flegmaarv 5-8), põhifraktsioon 75-78°C (Fa - 3). Saagise arvestamisel loetakse, et eelfraktsioon sisaldab 90 % etüülatsetaati.

Kuivatatud etüülatsetaadi rektifikatsioon

Kellaaeg	t_{peas} °C	Tagasi tilka/min	Destillaati tilka/min	Fa	Märkused
13^{05}	algus		-		
13^{15}	70,3	-	-		- 26,8
13^{20}	70,3	210	25	8	- 12,2
13^{30}	71,0	220	25	8	14,6 g
13^{40}	72,0	200	20	10	
13^{55}	75,0	220 → 180	20 → 60	10 → 3	Eelfraktsioon
14^{00}	76,5	190	50	3	Põhifraktsioon
14^{05}	77,2		s a m a		- 42,6
14^{10}	77,3		s a m a		- 15,5
14^{18}	77,5		s a m a		27,1 g Lõpetati, sai otsa

Eelfraktsiooni $70,3^{\circ}$ - $75,0^{\circ}$ - 14,6 g
Põhifraktsiooni $75,0^{\circ}$ - $77,5^{\circ}$ (p = 755 mm Hg) - 27,1 g

Saagis teoreetilisest:

eelfraktsioonis $\frac{14,6 \cdot 0,9}{88,1 \cdot 0,50} 100 = 31,6\%$

põhifraktsioonis $\frac{27,1 \cdot 100}{88,1 \cdot 0,50} = 60,1\%$

kokku 91,7 %

Saadud aine valatakse sobiva mahuga pudelisse, suletakse see klaasist või korgist korgiga (kummikork ei kõlba! miks?). Pudel varustatakse sildiga:

TPI	OKL
Etüülatsetaat k.-p. $75,0^{\circ}$ - $77,5^{\circ}$ (755) Ants Säinaste (KA-41) 20.04.69	

Klaasnõude puhastamine ja kuivatamine

Sünteesil kasutatavate nõude puhastamine ei olegi alati nii lihtne ülesanne. Esitame siin mõned sellekohased nõuanded.

1. Vaigustunud jäägidele reaktsiooni- või destillatsioonikolbides võib veel soojana lisada veidi sobivat orgaanilist lahustit. Hapnikku sisaldavad jäägid lahustuvad hästi atsetoonis, süsivesinikud - benseenis. Käsitlus lahustitega toimugu ohutus kauguses tulest, benseeniga pesemine aga tõmbekapis. Tuleb vältida lahustite kokkupuutumist nahaga. Pesemisel lahustitega võiks olla käepärast kuumaveevann (eelnevalt soojendatud!).

2. Happelise iseloomuga jäägid (fenoolide destillatsioonist) on kergesti kõrvaldatavad leelise lahustega, eriti

piirituse juuresolekul. Analoogiliselt: aluselise iseloomuga jäägid (amiinid) on kergesti kõrvaldatavad hapete lahustega, veel paremini piirituse lisamisel.

3. Taandamisel rauaga ja vaikudega saastunud nõud saab kergesti puhtaks, pestes neid lahjendatud soolhappe ja benseeni seguga (1:1).

3. Mangaandioksiidiga saastunud nõud saab puhtaks kontsentreeritud soolhappe abil. Pesta tuleb vähese happe hulgaga ja tõmbe all (eraldub kloori!).

Kleepunud vaigu kõrvaldamiseks klaasi pinnalt ei sobi liiv või mõni muu kõva materjal, samuti hõõrumine klaaspulgaga. Mehaanilise toime suurendamiseks pesemisel võib kasutada paberitükke ja saepuru. Kõvasti klaasile kleepunud jääkide eemaldamiseks võib kasutada puupulka või traati, mille ots on kaitstud kummivooliku lõigu või kaltsu abil.

Klaasnõude kuivatamist saab oluliselt kiirendada, kui neid loputada vähese hulga piiritusega ja lõpuks eetriga. Loputatud nõud puhutakse läbi õhuga veejoapumba, kummiballooni või kompressori abil (tulest eemal!), veel parem, kui laboratooriumis on kuuma õhu puhur vastavate otsikutega õhujoa juhtimiseks kuivatatavatesse nõudesse.

Kirjandus

1. Ред. Никольский В.П. Справочник химика. Москва, I95I-52, k. 1-3.
   Sama, teine täiendatud trükk.

1a. 1.köide(1a) - aururõhu sõltuvus temperatuurist.
   2.köide - ühendite tähtsamad füüsikalised näitajad.
   3.köide - lahuste tihedused ja kontsentratsioonid.

2. Red.Hodgman, C.D. Handbook of Chemistry and Physics (37 ed.), Cleweland, Ohio, 1955.
   Ühendite tähtsamad füüsikalised näitajad, mahult eelmisega umbes võrdne.

3. Хейльборн И., Венбери Г. Словарь органических соединений. Москва, I949.
   Ühendite füüsikalis-keemilisi näitajaid, lühireferaate. Eelmistest täielikum.(Ingliskeelne.)

4. Beilsteins "Handbuch der organischen Chemie".
   Paljuköiteline ja mitme täiendustrükiga fundamentaalne refereeriv teatmik.
   Kasutusõpetus vt. näiteks [7], lk.348; [10], lk.108; [22].

5. Прянишников Н.Д. Практикум по органической химии. Москва, I947.
   Laboratoorsete tööde juhend.

6. Родионов В.М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей. Москва, I948.
   Laboratoorsete tööde juhend.

7. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Изд. московского университета, I964, k. I-3.

   Laboratoorsete tööde juhend.

8. Ред. Гинзбург О.Ф. Лабораторные работы по органической химии. Москва, I967.

9. Ред. Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия, москва, I959.
   Laboratoorsete tööde juhend. Laboratoorset tehnikat, teoreetilised ülevaated.

10. Ред. Коста А.Н. Общий практикум по органической химии. Москва, 1965.

Laboratoorsete tööde juhend. Laboratoorset tehnikat põhjalikult. Teoreetilised ülevaated elektroonsete aineehitusteooriate seisukohalt.

11. Ред. Казанский В.А.(ред. англ.изд. Гидьман Х.). Синтезы органических препаратов. Москва, 1949 ja hiljem.

Paljuköiteline perioodiline kogumik. Sisaldab sünteeside üksikasjalikke eeskirju.

12. Ред. несмеянов Н.А., Вобров В.А. Синтезы органических соединений. москва, 1950 ja hiljem.

Paljuköiteline perioodiline kogumik. Sisaldab sünteeside üksikasjalikke eeskirju.

13. Ред. Верлин А.Н.(ред. англ. изд. Адамс Р.). Органические реакции.москва,1948 ja hiljem.

Paljuköiteline perioodiline kogumik. Reaktsioonide teooria ja kasutamine sünteesides.

14. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии. Москва, 1950.

1. köide - laboratoorne tehnika; 2. köide - sünteesiviise; 3. köide - analüüsi meetodid.

15. Гатерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. Москва,1948.

Laboratoorsete tööde juhend. Puhaste ühendite eraldamise näiteid looduslikest segudest. Lühiõik elektrisünteesist.

16. Реферативный журнал "Химия".

17. "Chemisches Zentralblatt".

18. "Chemical Abstracts".

Kasutamisjuhendid vt.[7], lk.348; [10], lk.110; [22].

19. Коган В.В. и др., ред. Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Москва, 1962-63 (2 köidet).

1. köide (kahes raamatus) - binaarsed süsteemid;
2. köide (kahes raamatus) - tertsiaarsed süsteemid.

20. Вайсбергер А. и др., ред. Варшавский Я.М. Органические растворители. Москва, 1958.

Lahustitena kasutatavate orgaaniliste ühendite füüsikalis-keemilisi näitajaid ja puhastamismeetodid.

21. Линстед Р. и др. Современные методы исследования в органической химии. Москва, 1959.

Laboratoorsete tööde juhend. Semimikromeetodid.

22. Терентьев А.П., Яновская Л.А. Специальная химическая литература и пользование ею. Москва, 1964.

Kirjanduse kasutamise juhend.

23. Хорсли Л. Таблицы азеотропных смесей. Москва, 1951.

Teatmik aseotroopidest.

24. Верлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. Москва, 1963.

Laboratoorne tehnika.

25. Keil,B. Laboratoriumstechnik der organische Chemie. Berlin, 1961.
Laboratoorne tehnika, põhjalikult.

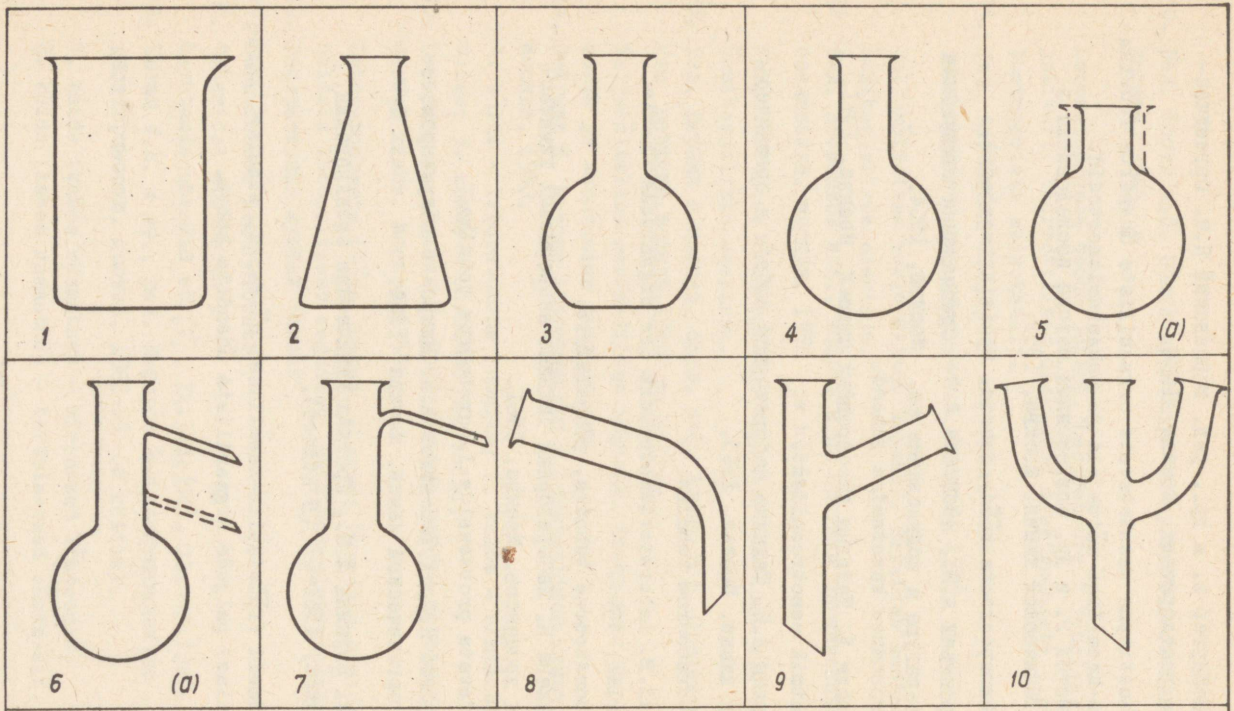
26. Пинкава Я. Лабораторная техника непрерывных химических процессов. Москва, 1961.

Pidevate protsesside laboratoorne tehnika.

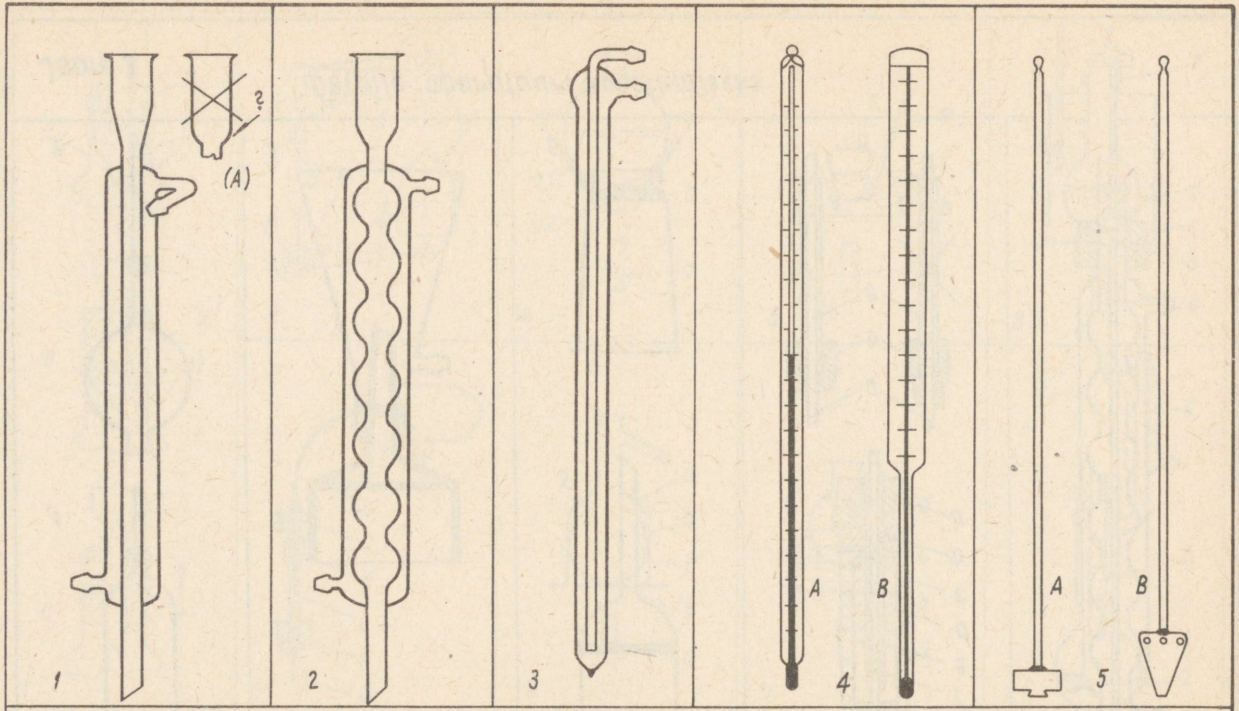
27. Черонис Н.,ред.Терентьев А.П. Микро- и полумикрометоды органической химии. Москва, 1960.

28. Ред. Кнунянц Л.И., Краткая химическая энциклопедия. Москва, 1961-67 (5 köidet).

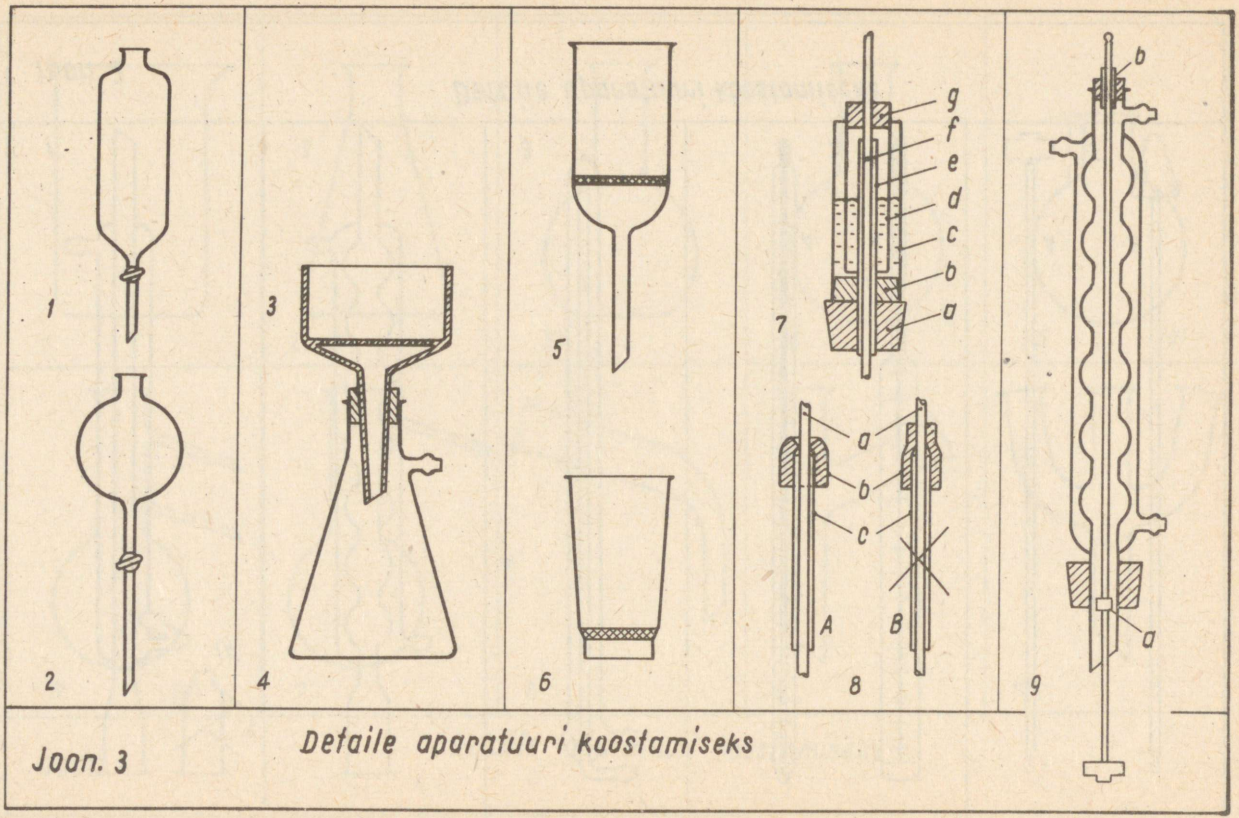
Andmeid (füüsikalis-keemilised näitajad, saamine, kasutamine) paljude orgaaniliste ühendite kohta.



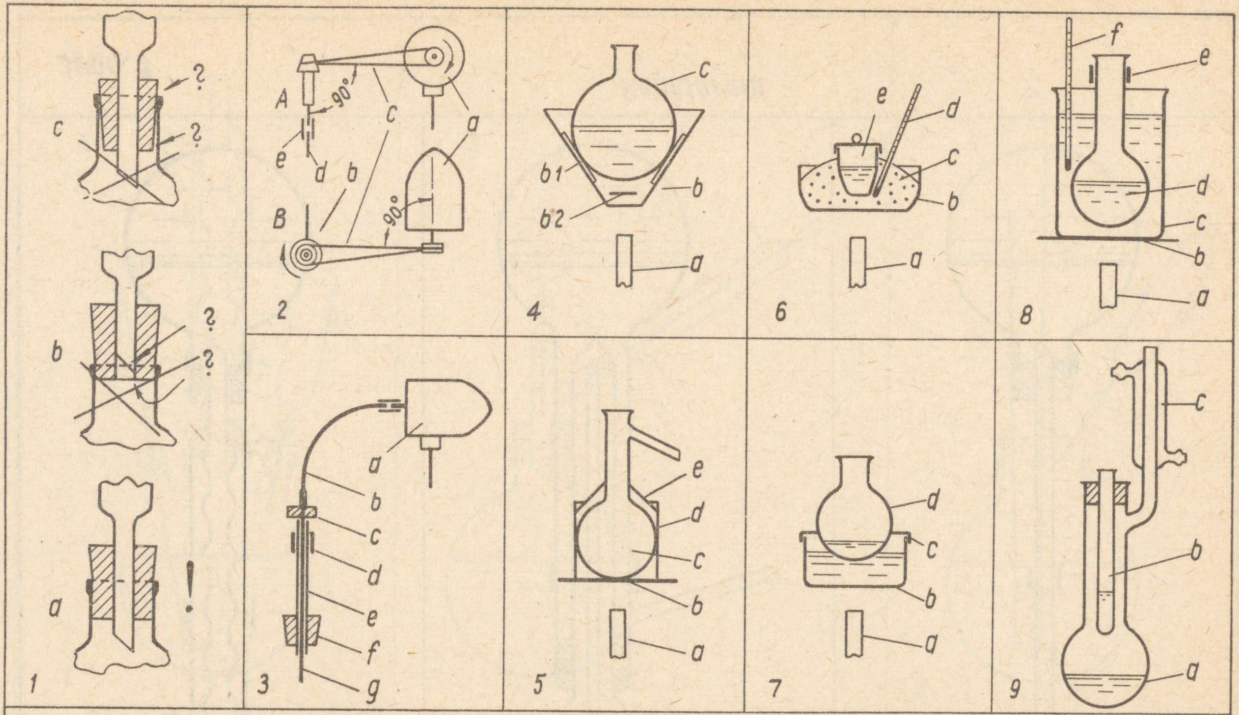
Joon. 1 Detaile aparatuuri koostamiseks



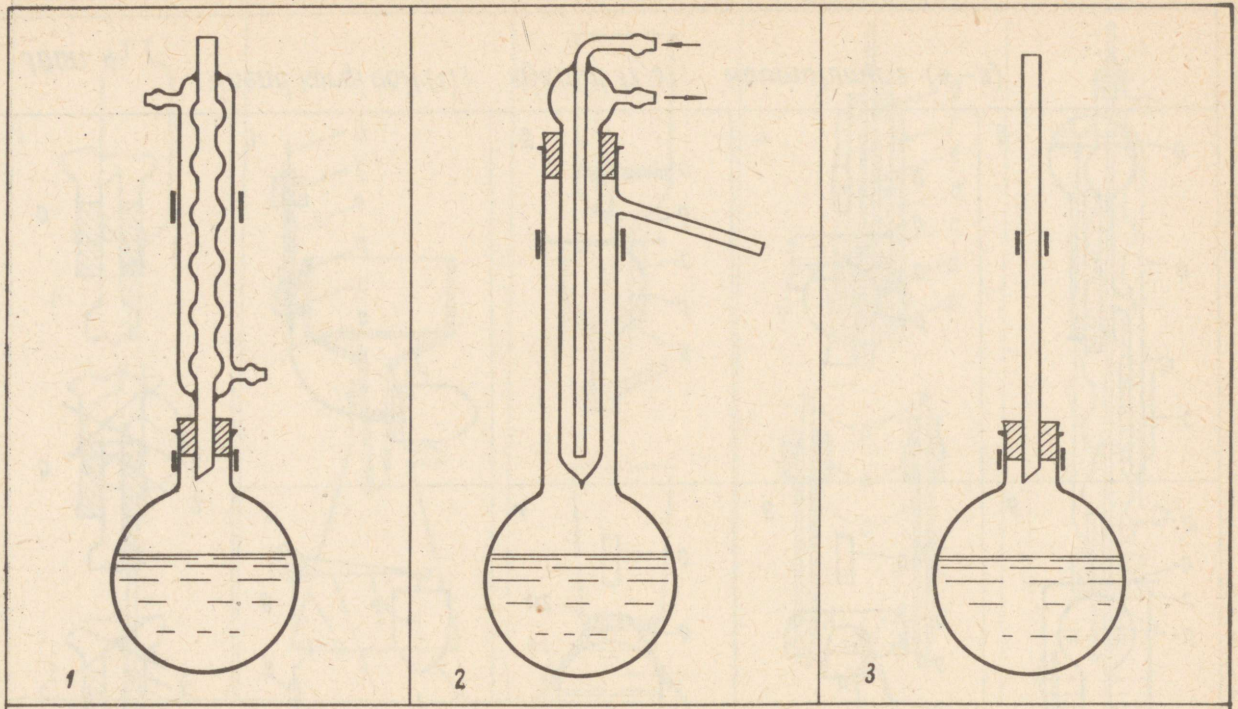
Joon. 2 Detaile aparatuuri koostamiseks



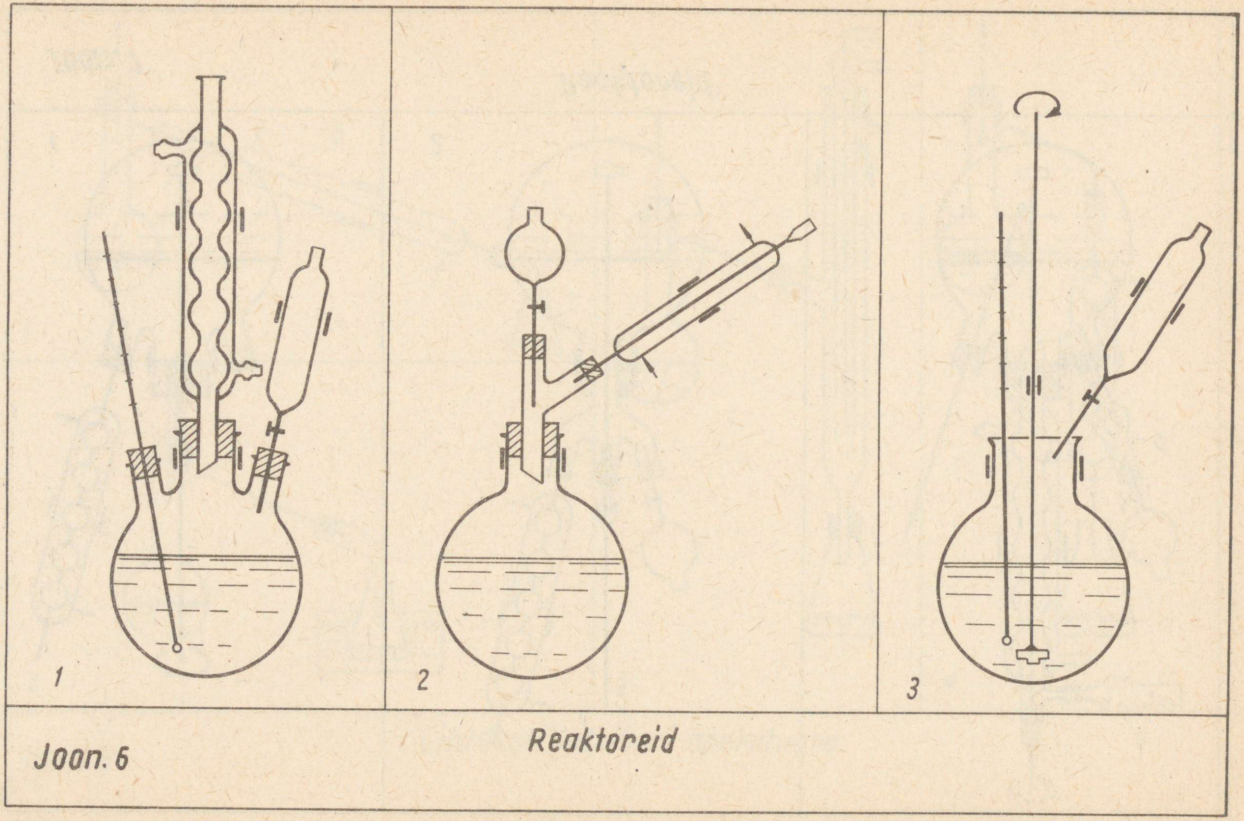
Joon. 3 *Detaile aparatuuri koostamiseks*



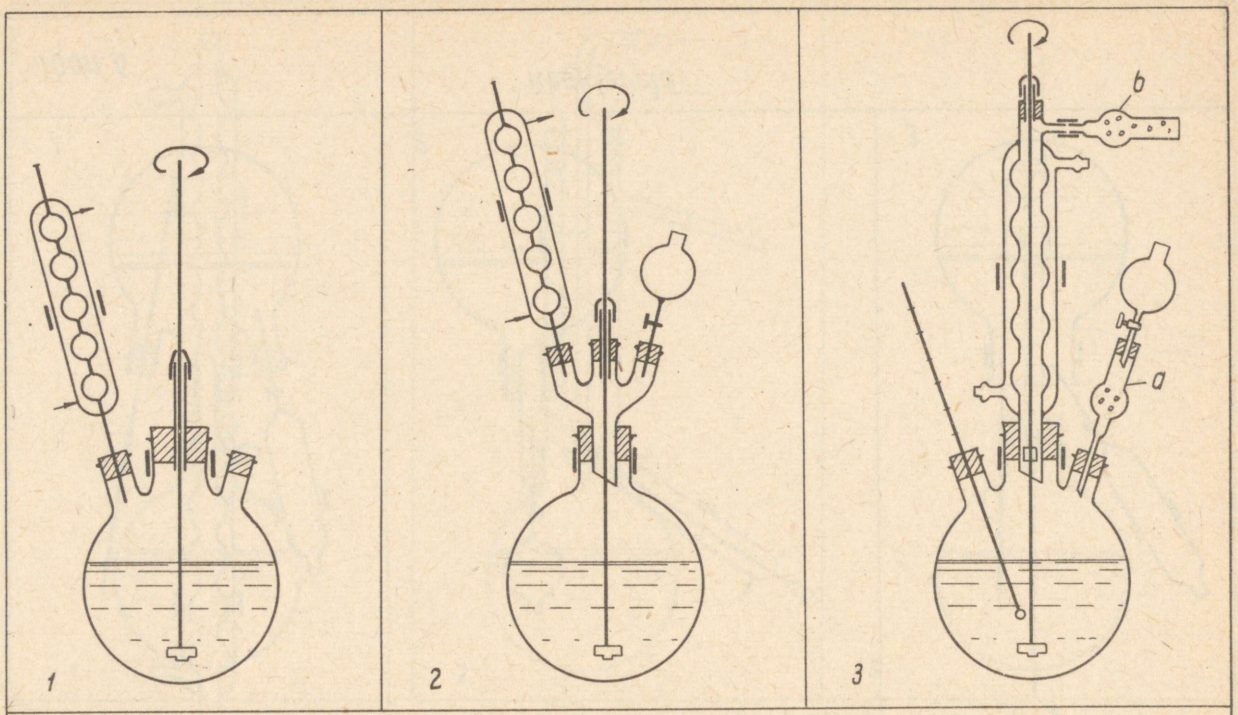
Joon. 4 Ühend korgi abil (1); ajamid (2,3); kuumutamine (4 - 9)



Joon. 5 Reaktoreid

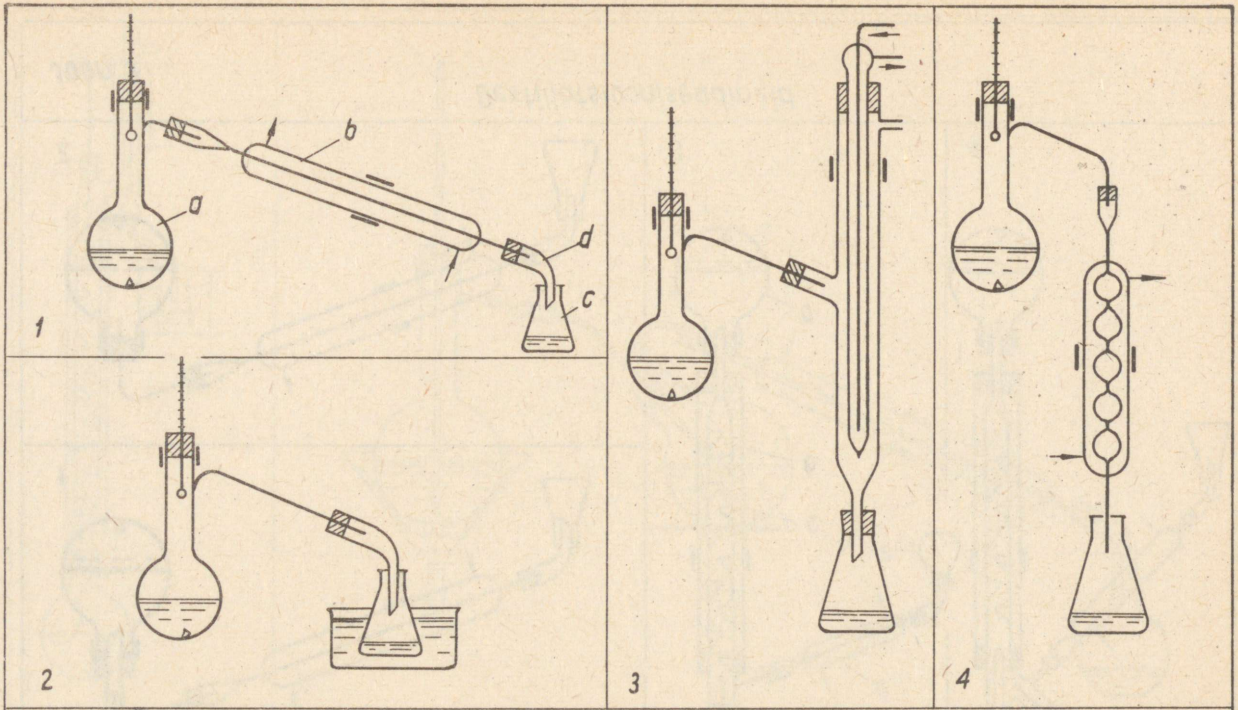


Joon. 6 Reaktoreid

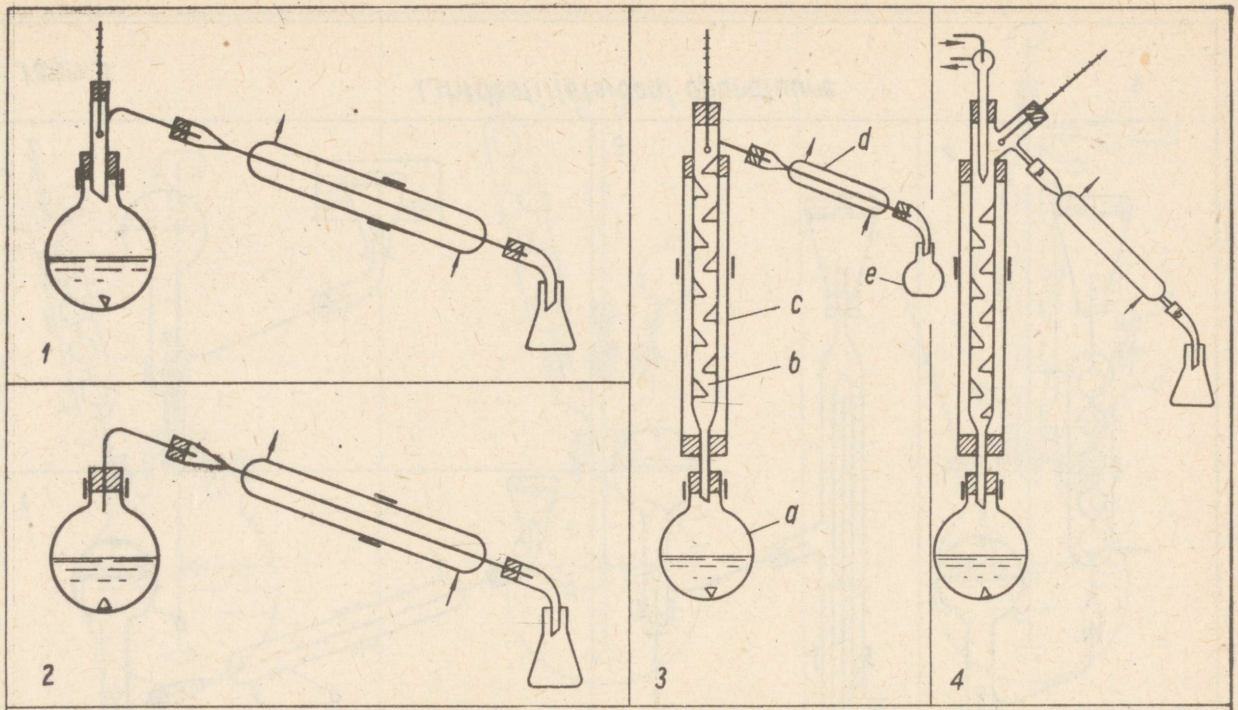


Joon. 7

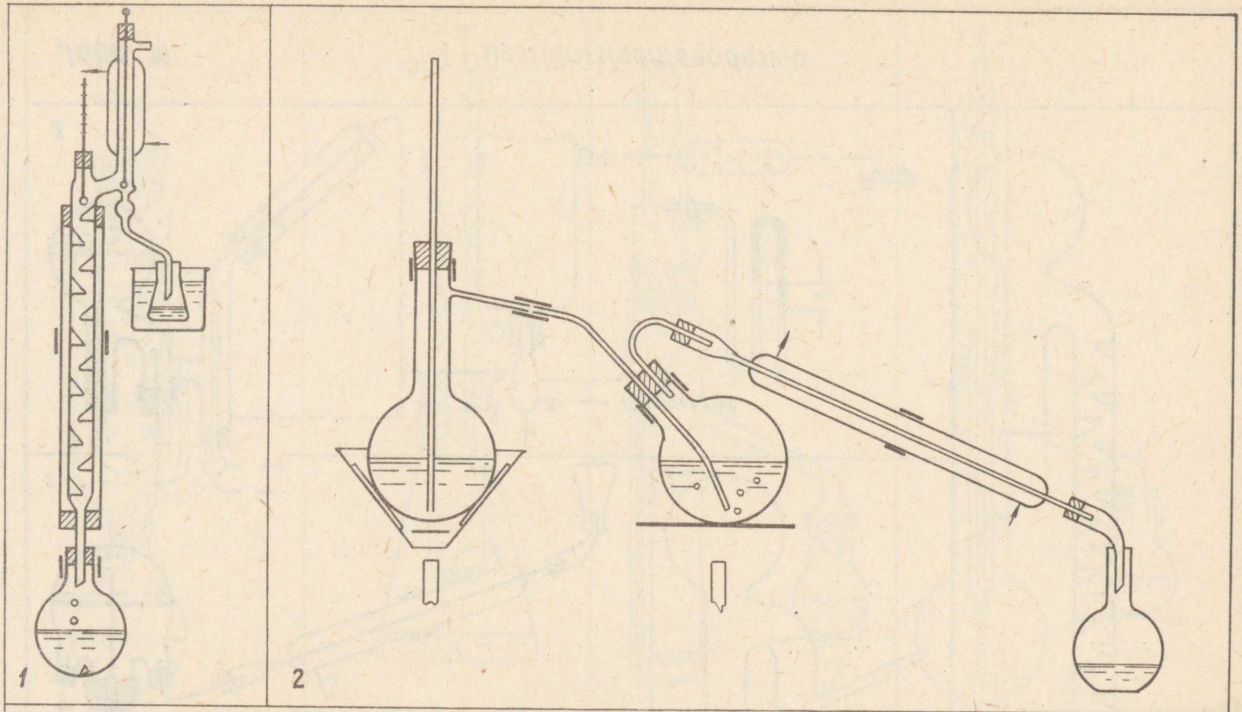
Reaktoreid



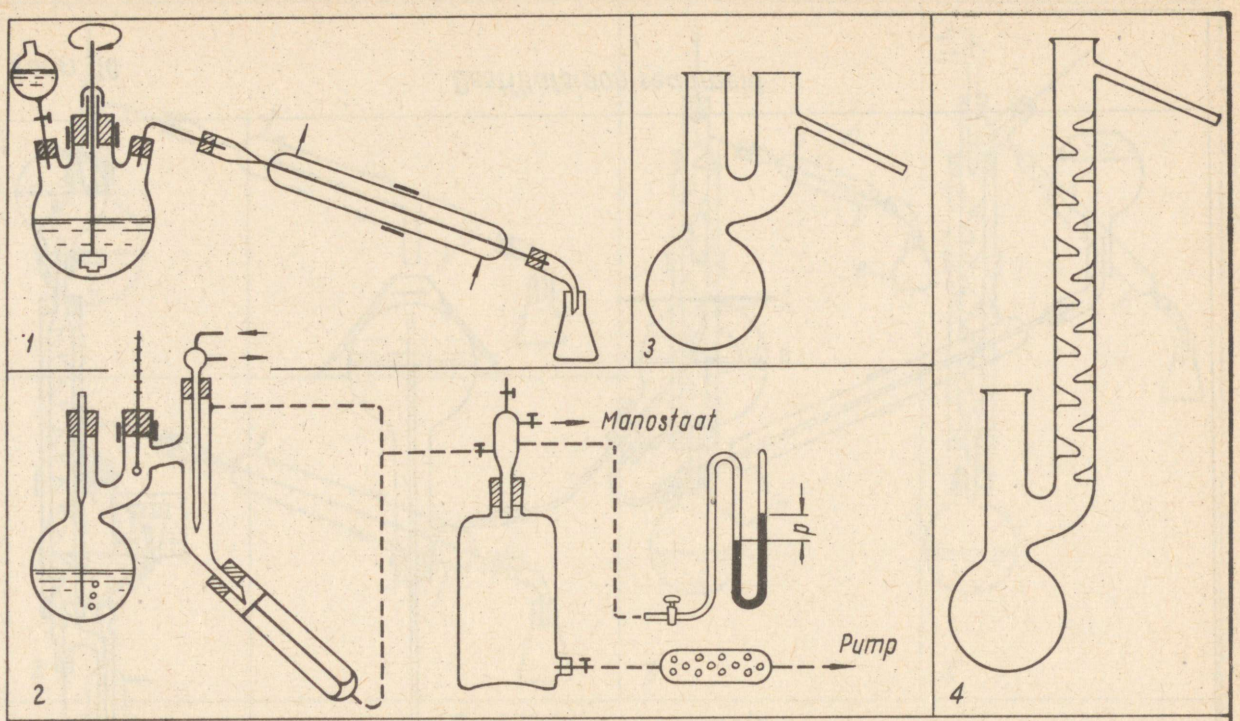
Joon. 8 Lihtdestillatsiooni aparatuure



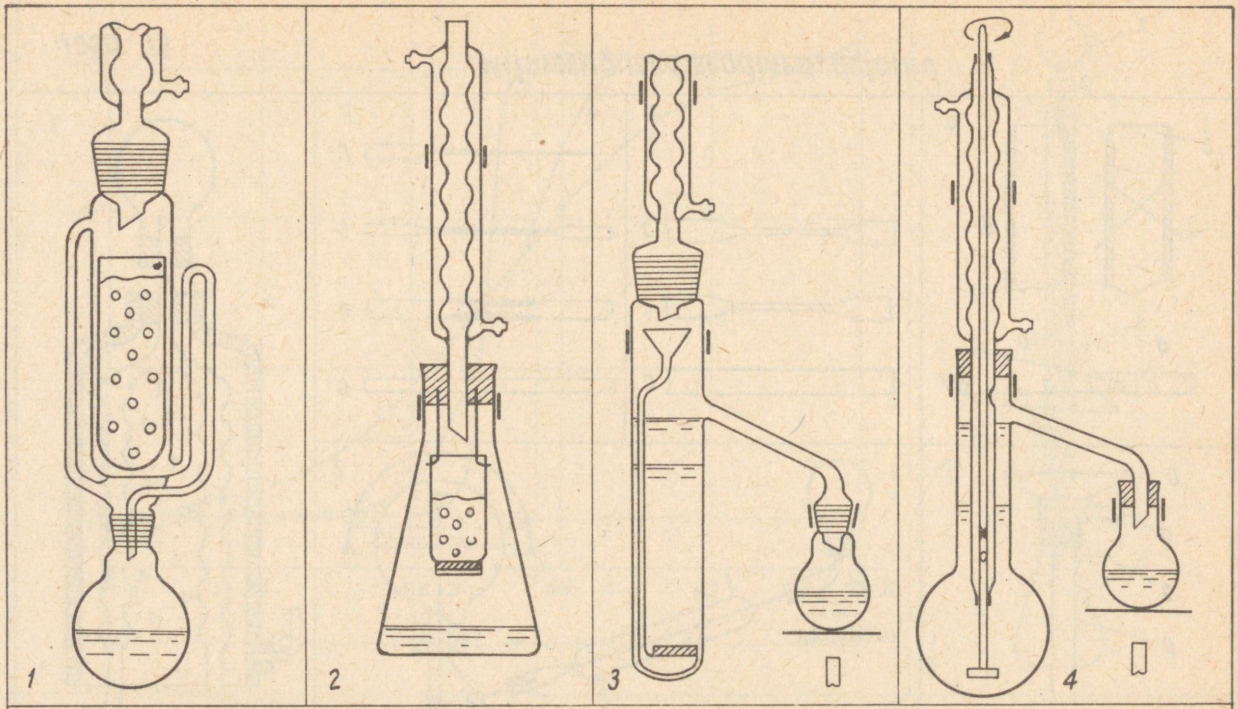
Joon. 9 Destillatsiooniseadmeid



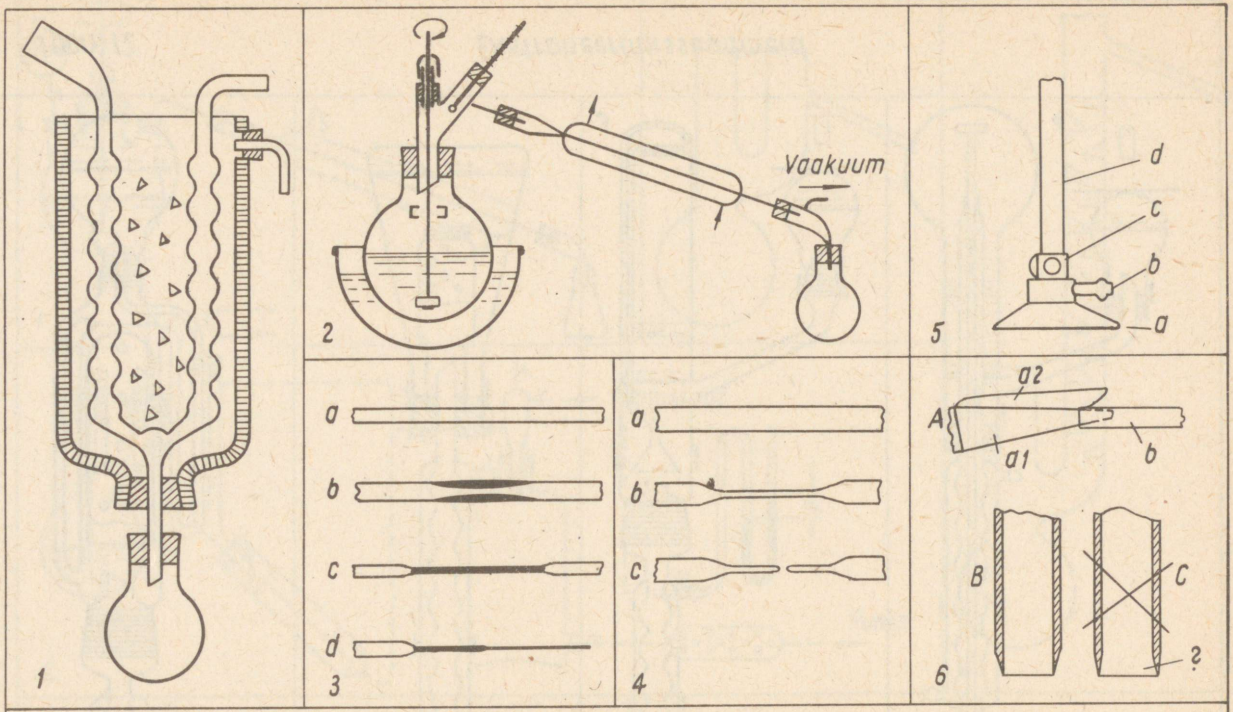
Joon. 10 Destillatsiooniseadmeid



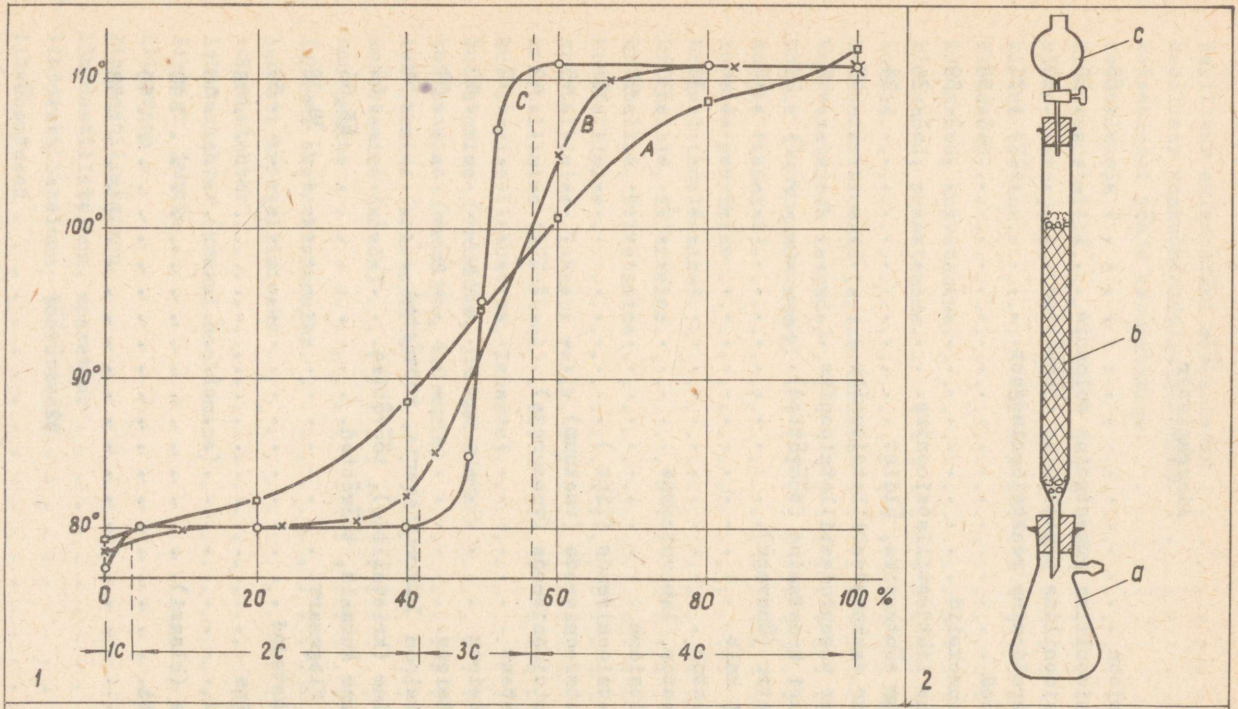
Joon. 11 Destillatsiooniseadmeid



Joon. 12 Ekstraheerimisseadmeid



Joon. 13 Mitmesugused seadmed, detailid



Joon. 14 Keemiskõverad (1). Kromatografeerimise seade (2)

adsorbtsioon 58
adsorbtsiooniline puhastamine kolonnis 60
adsorbtsiooniline puhastamine (töövõtted). 60
ainete eraldamine reaktsioonisegust. 31
aktiivsöed 58
alumiiniumoksiid 59
aparatuur lihtdestillatsiooniks. 34
aparatuur sünteesiks, üldist 24
aparatuur vaakuumdestillatsiooniks 45
aparatuur veeaurudestillatsiooniks 49
aparatuuri koostamine (töövõtted). 29
Babo lehter (õhuvann). 16
Claiseni kolb 44
deflegmaator 38
deflegmaator, laboratoorne 38
destillatsioon 32
destillatsiooniseade (liht) 34
destillatsiooniseade (vaakuum) 45
destillatsiooniseade (veeauruga) 49
ebulliostaat 17
eelfraktsioon 40
ekstraktsioon. 51
ekstraktsioon lahutuslehtris, töövõtted 54
filtrimine (kristallide), töövõtted. 66
filtrimine kuumalt, töövõtted. 65,66
flegma, flegmaarv. 38,39
ioonivahetajad 59
jahutamine 18
jahutid. 18
jootmine (klaasi). 10
jääjahuti. 19
jäävann.. 18

kapillaar sulamistäpi määramiseks 11
kapillaar vaakuumdestillatsiooniks. 11
katseklaasi põhja valmistamine. 11
keeduklaasid 12
kinnitusdetailid. 15
klaas (materjal). 6
klaasi töötlus. 7
klaasnõud 12
klaasnõud, kuivatamine. 74
klaasnõud, puhastamine. 73,74
kolvid. 12,13
kommunikatsioonid (aparatuurides) 24
kondensatsioon (aurude) 19
korgid (korgipuukoorest) 25
korgid (kummist). 25
korkide puurimine 26
kraanid (hooldamine). 28
kristallid, filtrimine. 66
kristallid, kuivatamine 67
kristallimine 64
kristallimine, lahusti valik. 64
kristallimine (töövõtted) 65
kuivatamine (lahustite, lahuste). 55
kuivatamine (vedelike, jaotuslehtris) 57
kuivatamine (vedelike, kolonnis) 57
kuivatamine (kristallide) 67
kuivatamine (nõude) 74
kuuljahuti 19
lahusti ekstraktsiooniks. 52,54
lahusti kristallimiseks 64
lahutuslehter 13,14
lahutuslehter (kraani hooldamine) 28
Liebigi jahuti 19
liivavann 17
lihtdestillatsioon. 33
lihtdestillatsioon, aparatuur 34
lihtdestillatsioon, töövõtted 35
lihvühendused 27

metallvann 46
molekulaarsõelad 59
operatsioonid (süntеesil). 16
pealised (klaasdetailid) 14
protokollimine 68
reaktsioonisegu, jahutamine. 18
reaktsioonisegu, segamine. 20
rektifikatsioon. 32,36
rektifikatsioon, töövõtted 41
segamine. 20
segurilaagri tihendamine 21
segurjahuti 22
silikageel 59
soojendamine 16
sõrmjahuti 19
süntees, ettevalmistus 23
sünteesiaparatuur. 24
sünteesi käik 31
tahkete ainete ekstraktsioon 51
tihendamine (segurilaagri) 21
tilklehter 13
vaakuumdestillatsioon. 43
vaakuumdestillatsioon, aparatuur 45
vaakuumdestillatsioon, töövõtted 46
vaakuumisüsteem 44
veeaurudestillatsioon. 48
veeaurudestillatsioon, aparatuur 49
veeaurudestillatsioon, töövõtted 50
vedelikkude ekstraktsioon. 52
vedelikuvannid 17
veevann 17

Hind 17 kop.

A-
30907
77 493

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00485692 0