

**ORGAANILISE KEEMIA
PRAKTIKUM**

Koostanud prof. A. SIIM

TARTU, 1958

ORGAANILISE KEEMIA PRAKTIKUM

Koostanud prof. A. SIIM

TARTU, 1958

2
Tartu Riikliku Oikeel
Raamatukogu
43903

ARHIIVKOGU

ORGAANILISE KEEMIA LABORATOORSETE TÖÖDE LÄBIVIIMISE JUHISED

Laboratoorsed tööd peavad abistama üliõpilastel omandada orgaanilise keemia teoreetilist kursust. Sellepärast on nende ülesanne õpetada üliõpilasi tundma tähtsamate orgaaniliste ühendite tüüpide keemilisi omadusi, nende kvalitatiivset analüüsi ja lihtsamate ühendite sünteesi meetodilisi võtteid.

Edukaks tööks laboratooriumis on vajalik, et üliõpilased käitüksid distsiplineeritult, ei hilineks tööle ega lahkuks enne vastavat signaali. Iga üliõpilane hoolitsegu oma töökoha kordaseadmise eest enne laboratooriumist lahkumist.

Laboratoorsetel töödel kehtib järgmine kord:

1. Üliõpilastel tuleb vastavate juhendite järgi igaks praktikumiks ette valmistuda vastavalt läbivõetavale teemale, mis nähtub ajajaotusplaanist.

2. Enne laboratoorsete tööde algust antakse juhendava õppejõu poolt lühike sissejuhatav seletus ja kontrollitakse küsitlemise teel üliõpilaste teadmisi läbivõetava teema ulatuses.

3. Katselisele tööle võib asuda alles peale ammendavat tööjuhustega tutvumist. Töötada tuleb teadlikult, säilitades rahu ja korda, olla ettevaatlik.

4. Läbiviidud katse käigu ja selle juures tehtud tähelepanekute kohta koostavad üliõpilased korralikult kirjutatud protokoll (vajaduse korral vastavate skeemidega), mis esitatakse juhendavale õppejõule hiljemalt järgmisel praktikumil.

5. Tehtud katsed, tulemused, esitatakse juhendajale iga praktikumi lõppedes; sünteesitud preparaadid — nende valmides.

6. Tehtud tööde arvestamiseks kontrollitakse üliõpilaste teadmisi küsitlemise teel, tehtud katsete ja käsitletud teema ulatuses. Antud ülesannete arvestamise kohta antakse protokollivihikusse allkiri.

7. Käsitlemisel pannakse rõhku käsitletud orgaaniliste ühendite tüüpide keemilisele olemusele, iseloomulikele füüsikalistele ja keemilistele omadustele, nomenklatuuri ja isomeeria küsimustele, tähtsamate ühendite valemite ja reaktsioonide võrrandite kirjutamise oskusele.

8. Semestri jooksul viiakse läbi 2—3 kirjalikku kontrolltööd.

9. Laboratoorsete tööde jooksva arvestuse aluseks on semestri jooksul tehtud eksperimentaalne töö, käsitlemisel ja kontrolltöödel saadud vähemalt rahuldavad hinded.

10. Üliõpilase õpeedukuse ja õppedistsipliiniga laboratoorsetel töödel arvestatakse ka orgaanilise keemia eksami tulemuse hindamisel.

I. FÜSIKALISED MEETODID

A. FÜSIKALISTE KONSTANTIDE MÄÄRAMINE

Orgaaniliste ühendite samasuse ja puhtuse iseloomustamiseks kasutatakse mitmesuguseid füüsikalisi näitajaid (konstante). Kõige sagedamini kasutatakse selleks sulamistäpi (kristalsed ained, rasvad, vahad), keemistäpi ja erikaalu määramist. Peale selle võidakse vajaduse korral rakendada veel murdumisnäitaja (refraktsiooni), optilise eripöörde ja viskoossuse määramist. Tundmatu uue aine puhul tuleb molekulaarse valemi saamiseks määrata veel molekulkaal.

Käesolevas peatükis käsitletakse ainult sulamis- ja keemistäpi ning erikaalu määramist.

1. Sulamistemperatuuri määramine.

Sulamistäpp on heaks kriteeriumiks nii aine samastamisel kui ka aine puhtuse määramisel. Juba väheste lisandite mõjul toimub sulamistäpi alanemine. Ühtlasi ei toimu sulamine enam kindlal temperatuuril, vaid teatavas temperatuuri intervallis. See nähe on küll omane ka mõnedele täiesti puhastele ainetele, mis sulamistemperatuurist vähe madalamal muutuvad pehmeks või plastiliseks.

Üldiselt tuleb aine lugeda puhtaks siis, kui ta sulamistäpp on peale korduvat puhastamist konstantne.

Tundmatu aine identifitseerimiseks võib määrata ka tema segu sulamistäppi tuntud ainega. Kui tundmatu aine ja tuntud aine segu sulamistäpp ühtub tuntud aine sulamistäpiga, on tegemist ühe ja sama ainega, erinevate ainete korral oleks segu sulamistemperatuur madalam puhta aine omast.

Paljud ained lagunevad sulamisel. See on enamasti märgata

gaasi eraldumisest või värvuse muutusest. Mõnedel ainetel ei ole kindlat sulamistäppi. Nende lagunemistemperatuur oleneb tunduvalt kuumutamise kiirusest. Ühtlasi toimub siis juba enne lagunemist aine kokkuvarisemine või vormi muutus.

Sulamistäpi määramine toimub tavaliselt järgmiselt: mõni mg ainet asetatakse (3—5 mm kõrguselt) ühest otsast kinnisulatatud õhukeste seintega klaaskapillaari. Ainet asetatakse klaasist kapillaartorusse, selle lahtist otsa peenestatud ainesse surudes ja ümberpööratud kapillaari vastu peopesa või lauda koputades.

Ainet sisaldav kapillaar kinnitatakse termomeetri külge nii, et aine ja termomeetri elavhõbedamahuti asuksid kohakuti ja kapillaar koos termomeetriga asetatakse veega või mõne muu läbipaistva vedelikuga täidetud 100—200 ml-sse keeduklaasi või kolbi selliselt, et aine ja termomeetri elavhõbedamahuti asuksid vedeliku keskel (ühtlase soojenemise saavutamiseks).

Soojendusvedelikuna võib kuni 100° C juures sulavate ainete puhul kasutada vett, kõrgemate sulamistemperatuuride määramisel mõnda teist läbipaistvat vedelikku, mis ei aurua enne aine sulamistemperatuuri. Tavaliselt kasutatakse selleks puhast kontsentreeritud väävelhapet, parafiinõli või glütseriini.

Kontsentreeritud väävelhappega töötamisel tuleb silmas pidada tema ohtlikkust temperatuuridel üle 250° C. Niipea kui ilmuvad auramise tundemärgid, katkestada kohe kuumutamine. Kuid juba varem tuleb arvestada kolvi katkimineku võimalust.

Kaaliumsulfaadi (K_2SO_4 või $KHSO_4$) lisamine kuumale kontsentreeritud väävelhappele võimaldab töötada temperatuuridel kuni 350° C.

Kolvi kasutamisel teha korgi küljesse soon, et kuumutamisel ei tekiks kolvis survet.

Siis soojendatakse aeglaselt, vedelikku kogu aeg klaastorust segajaga segades ja jälgides muutusi aines.

Arvatava sulamistäpi läheduses tõsta vanni temperatuuri aeglaselt, ühe minuti vältel 2 kraadi, et aine ja termomeetri temperatuurid ühtlustuksid. Kui esimesel määramisel sulamistemperatuur ei olnud ligikaudu teada, tehakse veel kaks määramist ja võetakse nende keskmine.

Sulamistäpina arvestatakse temperatuuri intervalli aines tekkinud tilgakeste ilmumisest kuni täieliku sulamiseni (kuni meniski moodustumiseni ja aine läbipaistvaks muutumiseni).

Täpsematel määramistel tehakse termomeetri elavhõbeda «niidikorrektoori», kasutades selleks veel teist termomeetrit selle termomeetri elavhõbedasamba keskmise temperatuuri määramiseks, mis on soojendusvedelikust väljas. Korrigeeritud sulamistäpp arvutatakse järgmisest valemist:

$$T_{\text{kor}} = T + 0,000143(T - t)N,$$

milles T = korrigeerimata sulamistäpp (I termomeeter)

t = väljaspool vedelikku oleva elavhõbedaniidi keskmine temperatuur (II termomeeter)

N = väljaspool vedelikku oleva elavhõbedaniidi jaotuste arv (I termomeetril).

Ained, mis ei esine pulbristatud kujul.

Nende sulamistäpp määratakse, nagu eespool kirjeldatud, kuid selle vahega, et aparaat täidetakse veega ning õhukese-seinalisel kapillaaril jäetakse mõlemad otsad lahti.

Pehmete ainete puhul, nagu vaseliin, lanoliin jne., täidetakse kapillaar, surudes seda sulatamata ainesse nii, et torukese alummisse ossa jääks umbes 10 mm paksune aine kiht. Sulamistäpp määratakse kohe.

Tahked ained sulatatakse võimalikult madalal temperatuuril ning kapillaartorru imetakse vedelat ja ühetaoliselt segatud ainet kuni 10 mm kõrguseni. Toruke ainega peab enne sulamistäppi määramist seisma vähemalt 24 tundi normaaltemperatuuril.

Sulamistäpiks on siin temperatuur, mille juures aine muutub läbipaistvaks.

2. Keemistäpi määramine.

Vedeliku keemise all mõistetakse üldiselt temperatuuri, mille juures vedeliku aururõhk on võrdne õhurõhuga.

Keemistäpiks nimetatakse temperatuurivahemikku, mille juures teimitavast vedelikust destilleerub vähemalt 95%.

A p a r a t u u r. Destilleerimiseks võetakse Wurtzi kolb, mille maht on 50—60 ml, kolvi kaela pikkus 10—12 cm ja läbimõõt 14—16 mm. Kaela keskosas asub äravoolutoru, mille seesmine diameeter on 4—5 mm ja mis kolvi kaelaga moodustab 70—75° nurga.

Klaasjahuti pikkus peab olema 40—60 cm.

Termomeetrina on soovitatav kasutada lühendatud termomeetreid, et elavhõbedasammas oleks keeva vedeliku aurude sees ja termomeetri elavhõbedamahuti asuks vähe allpool äravoolutoru. Pole selline termomeetri paigutamiseviis võimalik, tuleb arvutada elavhõbeda sambakorrekture.

Määramine: Kolb asetatakse asbestplaadile, mille diameeter on 12 cm ja paksus vähemalt 3 mm. Plaadil peab olema keskel väljalõige, mille diameeter on niisugune, et kolvis allpool plaati oleva vedeliku maht oleks ca 3—4 ml.

Peale aparatuuri ülesseadmist valatakse kolbi 25 ml teimitavat vedelikku, lisatakse väike tükike pimsskivi või mõned väikesed klaaskapillaarikesed ja destilleeritakse, reguleerides leeki nii, et 1 ml vedelikku destilleeruks 15—20 sek. jooksul.

Kõige parem on teha eelkatse, reguleerida selles leek nõuete kohaseks ja alles teise katse tulemus võtta resultaadina.

Destillaadi vastuvõtjaks kasutatakse ca 50 ml mõõtsilindrit.

Keemistäpiks või keemistäpi vahemikuks loetakse temperatuuri intervalli esimese viie tilga destilleerumisest kuni temperatuurini, mil saadi vähemalt 95% destillaati.

Peale väljaspool kolbi asuva elavhõbedasamba korrektuuri tehakse veel ümberarvutus normaalrõhule (760 mm). Parandus on $0,1^{\circ}\text{C}$ iga 2,7 mm kohta, mis rõhk erineb normaalrõhust. Saadakse korrigeeritud keemistäpp.

3. Erikaalu määramine.

Erikaalu (d) all mõistab NSV Liidu VIII farmakopöa aine kaalu suhet samasuure mahu vee kaaluga 20°C juures harilikul rõhul.

Erikaalu arvutamiseks kasutatakse järgmist valemit:

$$d_{20}^{20} = \frac{P - P_1}{P_2 - P_1},$$

kus d = teimitava vedeliku erikaal 20°C juures

P_1 = tühja püknomeetri kaal

P_2 = veega täidetud püknomeetri kaal

P = teimitava ainega täidetud püknomeetri kaal

Erikaalu ümberarvutamiseks erikaalule, mis määratud 4° juures ja ümberpöörduvalt, kasutatakse järgmisi valemeid:

$$d_{15}^{15^\circ} = d_{4}^{15^\circ} \cdot 1,00087,$$

$$d_{4}^{15^\circ} = d_{15}^{15^\circ} \cdot 0,99913,$$

$$d_{20}^{20^\circ} = d_{4}^{20^\circ} \cdot 1,0017,$$

$$d_{4}^{20^\circ} = d_{20}^{20^\circ} \cdot 0,99823.$$

Erikaalu määramisel märgitakse nii palju detsimaale, kui seda üksikute ainete juures nõutakse, mitte aga alla kolme.

Kui pole teisiti määratud, siis määratakse erikaalu püknomeetri, hürostaatilise kaalu või areomeetri abil.

Erikaalu määramiseks kasutatakse klaaskorgiga 5—50 ml mahuga püknomeetrit. Erikaalu määramisel püknomeetriga tuleb kindlaks teha: 1) kuiva püknomeetri kaal, 2) märgini veega täidetud püknomeetri kaal ja 3) märgini teimitava ainega täidetud püknomeetri kaal. Esimene ja teine arv on konstantsed, kuid neid tuleb aeg-ajalt kontrollida. Esimene kaal tehakse kindlaks puhta ja kuiva püknomeetriga, lastes viimast seista püsiva kaalu väävelhappe-eksikaatoris. Märgini veega täidetud püknomeetri kaalu määramisel täidetakse püknomeeter veega üle märgi ja hoitakse 20° juures. Siis asetatakse püknomeeter vette ca 5° juures. Vee temperatuuri tõstetakse, kontrollides termomeetriga, kuni 20°. Kui temperatuur on tõusnud kuni 20°, võetakse kokkuruullitud filterpaberiga niipalju vett välja, et vee nivoo madalaim pinnajoon vastaks märgile. Püknomeeter kuivatatakse filterpaberiga, suletakse, lastakse 15 minutit kaalude juures seista ja kaalutakse.

Siis valatakse vesi püknomeetrist välja, kuivatatakse hoolikalt ja täidetakse teimitava vedelikuga. Edasi toimitakse nii nagu veega täidetud püknomeetri puhul ja kaalutakse.

Saadud andmetest arvutatakse eespool toodud valemi põhjal teimitava vedeliku erikaal. Kasutades vastavaid valemeid viiakse saadud tulemus üle standard-erikaalule (d_4^{20}).

B. ORGAANILISTE ÜHENDITE ERALDAMISE JA PUHASTAMISE VIISE.

Orgaaniliste ühendite eraldamiseks toorainetest või reaktsioonisegust ja puhastamiseks kasutatakse väga mitmesuguseid meetodeid, nagu ekstraktsiooni, destillatsiooni, kristallisatsiooni, sublimatsiooni ja adsorptsiooni.

1. Destillatsioon harilikul rõhul.

Destillatsiooni harilikul rõhul rakendatakse termostabiilsete vedelike eraldamiseks tahketest, või vedelike segude üksteisest eraldamiseks. Kõige sobivamaks destillatsioonianumaks on külgtoruga fraktsioneerimiskolvid (Wurtzi järgi), viimaste puudumisel aga pika kaelaga ümarkolvid. Madala keemistäpiga vedelike destilleerimisel peab külgtoru asuma kõrgel, kõrge keemistäpiga vedelike destilleerimisel aga madalal. Destillatsioonikolb ühendatakse hermeetiliselt hariliku (Liebigi) jahutiga, mis on varustatud allonžiga ja mille otsa alla asetatakse vastuvõtuanum. Jahutist juhitakse vett läbi mõõduka kiirusega, viies vett jahutisse alumisest avast.

Destillatsioonikolbi asetatakse vedelikku mitte üle $\frac{3}{4}$ kolvi mahust, vahutavate vedelike puhul isegi veel vähem.

Termomeeter asetatakse läbi korgi selliselt, et tema elavhõbedamahuti asuks $\frac{1}{2}$ —1 cm allpool külgtoru ava.

Tõuge te vältimiseks keemisel asetatakse destillatsioonikolbi keedukivike — mõni tükike pimsskivi, või ühest otsast kinnisulatatud klaaskapillaare. Kuumutatakse vastavalt vajadusele kas asbest- või traatvõrgul, vesi-, liiva- või õlivannis. Kergestisüttivaid vedelikke destilleeritakse alati vesivannis või elektrisoojendusplaatidel.

Kuumutamist reguleeritakse selliselt, et destillatsioon toimuks rahulikult ja kiirusega üks tilk sekundis.

Ühtse koostisega vedeliku keemistemperatuur muutub 1—2 kraadi ulatuses. Segu keemistemperatuur tõuseb pidevalt.

Destillatsioon lõpetatakse, kui kolbi on jäänud veel ca 3—5—10 ml vedelikku, olenevalt destillatsiooniks võetud vedeliku hulgast.

2. Fraktsioneeritud destillatsioon (fraktsioneerimine).

Mitmesuguste vedelike segu eraldamiseks kasutatakse fraktsioneeritud destillatsiooni — fraktsioneerimist. See seisneb selles, et vahetades vastuvõtuanumat, kogutakse destillaate — fraktsioone — mitmesugustes sobivates temperatuuri intervallides. Põhineb fraktsioneerimine eraldatavate vedelike erinevatel keemistemperatuuridel. Mida suurem on keemistäppide erinevus, seda

kergem on vedelikke eraldada. Asuvad vedelike keemistäpid aga ligistikku, tuleb destilleerimisel kasutada sobivaid deflegmaatoreid (destilleerimiskolonne).

Destillatsiooniks kasutatakse fraktsioonkolbe samal viisil, nagu ülalpool kirjeldatud.

Esimesel destilleerimisel kogutud fraktsioone destilleeritakse teist ja kolmandat korda, kogudes fraktsioone kitsastes temperatuuri intervallides, kuni saadakse püsiva keemistemperatuuriga fraktsioonid. Kui eraldatavad vedelikud moodustavad konstantse keemistemperatuuriga segu (aseotroopse segu), pole neid võimalik lihtsal destilleerimisel üksteisest eraldada (näit. 95% alkohol).

Suurtes mõõtudes teostatakse fraktsioneerimist nafta ja kivi-
söetõrva destilleerimisel.

3. Veeauruga destillatsioon.

Veeauruga destillatsiooni kasutatakse sageli vees vähelahustuvate ja destillatsioonil kergesti lagunevate ainete eraldamiseks, millel on vee keemistemperatuuril (100° C) kõrge aururõhk. Sel juhul tõusevad vee ja destilleeritava aine aururõhud temperatuuri tõustes teineteisest sõltumatult ja segu destillatsioon algab, kui vee ja eraldatava aine aururõhkude summa saab võrdseks atmosfääri rõhuga.

Seega destilleerub selline segu tunduvalt madalamal temperatuuril kui vesi ning jahutis kondenseeruvad üheaegselt nii vesi (H₂O) kui ka eraldatav aine (A). Nende kaalutiste (K) suhe, K_A ja K_{H₂O}, destillaadis on võrdne nende aururõhkude (P), P_A ja P_{H₂O} ja vastavate molekulaalude korrutiste suhtega:

$$\frac{K_A}{K_{H_2O}} = \frac{P_A \cdot M_A}{P_{H_2O} \cdot 18}$$

Järelikult eraldatakse veeauruga destilleerimisel veega mitte-segunevaid aineid seda kergemini, mida kõrgem on nende aururõhk ja molekulaal. Destillatsiooni temperatuuri langus võib olla kuni 100 ja rohkem kraadi.

Aparatuur koostatakse vastavalt skeemile.

Veeauruga destillatsiooni kasutatakse näiteks metüülsalitsülaadi, kinooni, fenoolide, eeterlike õlide jne. eraldamisel.

Kui võrrelda näiteks broombensooli (C₆H₅Br), keemistäppi

(155° C), ja vee aururõhku, olenevalt temperatuurist, siis leiame, et 95,25° C juures on broombensooli aururõhk 121 mm, veel 639 mm, kokku 760 mm. Seega toimuks broombensooli destillatsioon veeauruga 95,25° C juures. Avogadro seaduse järgi peaksid destillaadis esinema broombensool ja vesi samas molekulaarses vahekorras kui vastavad osarõhud, s. o. 121 : 639 või teiste sõnadega — ühe mooli broombensooli (= 157 g) kohta peab destillaadis esinema 639 : 121 = 5,28 mooli (= 5,28 · 18 = 95 g) vett. Destillaadis esinevad seega broombensool ja vesi vahekorras 157 : 95 ehk ligikaudu nagu 5 : 3.

See on maksev muidugi juhul, kui ained üksteises ei lahustu, milline tingimus praktiliselt ei ole kunagi päris teostatav, sest üksteises lahustuvate ainete korral on protsess palju komplitseeritum.

Kergestilagunevaid aineid destilleeritakse sageli veeauru ja vähendatud rõhu koosmõjul.

Väga raskelt lenduvaid aineid destilleeritakse ülekuumutatud veeauruga. Selleks juhatakse aur enne destillatsiooniparaati juhtimist läbi vaskspiraali, mida kuumutatakse — gaasipõletiga või teisiti — soovitud temperatuurini.

4. Destillatsioon madalal rõhul. Vaakuumdestillatsioon.

Destillatsiooni madalal rõhul (vaakuumis) kasutatakse väga termolabiilsete ainete eraldamisel ja puhastamisel; tööstuses ka siis, kui on tegemist suurte vedelike hulkade destilleerimisega.

Vaakuumdestillatsioon põhineb sellel, et õhurõhu vähenedes alaneb vedelike keemistemperatuur. Järelikult võib, vähendades rõhku, vedelikke destilleerida palju madalamal temperatuuril kui harilikul rõhul; seega välditakse termolabiilsete ainete lagunemine.

Destilleeritakse harilikult rõhul, mis vastab 10—15 mm Hg-samba rõhule. See rõhk on kergesti saavutatav veejoapumbaga ja sellel rõhul enamiku vedelike keemistemperatuur alaneb kuni 100 ja rohkem kraadi.

Eriti termolabiilseid vedelikke destilleeritakse kõrgvaakuumis, kus rõhk vastab veel mõne sajandiku millimeetrilisele Hg-samba rõhule.

Vaakuumdestillatsiooni aparatuur on näidatud vastaval skeemil.

5. Kristallisatsioon.

Orgaaniliste ainete puhastamismeetodid omavad praktikas suurt tähtsust, sest orgaanilistes ainetes leiduvad lisandid võivad põhjustada ebasoovitavaid kõrvalreaktsioone.

Lisandite tõttu värviliseks muutunud lahuseid on võimalik valastada, lisades neisse veidi aktiveeritud sütt, soojendades ja filtrides.

Mittelahustuvaid lisandeid eemaldatakse lahustuvast ainest filtrimisel. Lahustuvad lisandid aga kõrvaldatakse aine ümberkristalliseerimisel.

Kristallisatsiooni teel aine puhastamine on hõlpsasti läbiviidav ainete puhul, mille lahustuvus sõltub tunduvalt temperatuurist (näit. bensoehappe lahustuvus 1 l vees 18° juures on 2,7 g, aga 100° juures 59 g. Sellisel juhul jäävad lisandid lahusesse, sest nende väikese hulga tõttu ei saavutata küllastatust ka madalamatel temperatuuridel. Kasutades mitmekordset kristallisatsiooni (nn. järgulist kristallisatsiooni), võib saada täiesti puhta, lisanditevaba aine.

Kiirel jahutamisel saadakse aine peente kristallidena, aeglasel jahutamisel — suurte kristallidena.

Kristallide eraldamine emalahusest teostatakse filtrimise teel (imemisel).

a. Katse käik: 75—100 ml-lisse keeduklaasi (või kolbi) paigutatakse 1 g bensoehapet (käsikaaludel kaalutud) ja 50 ml vett ning segu soojendatakse keemiseni. Seejuures lahustub bensoehape täielikult.

Saadud kuum lahus filtritakse läbi kurdfiltritri. Filtraat jagatakse kahte ossa. Üht osa jahutatakse kiiresti, asetades anuma filtraadiga külma vette. Teine osa filtraadist jäetakse seisma (aeglase jahtumise otstarbel).

Jälgida kristallide suurust ja tekke kiirust esimeses ja teises klaasis.

Saadud bensoehappe kristallid filtritakse Büchneri lehriga ning kuivatatakse kuivatuskapis. Määratakse kuivatatud bensoehappe sulamistapp.

b. Kristallisatsioon segalahustist: Suurde katseklaasi võetakse 1 g atseetaniliidi ja 5 ml etüülalkoholi. Soojen-

dada katseklaasi kuumas vees, segades pidevalt kuni segu keemiseni — atsetaniliid lahustub täielikult.

Seejärel valatakse pool saadud alkoholsest lahusest teise katseklaasi ja jahutatakse.

Katseklaasi jäänud kuumale alkoholsele lahusele lisatakse segamisel sooja vett (12—15 ml), kuni nõrga häo ilmumiseni. Siis soojendada lahust kergelt kuni selgimiseni.

Võrrelda kristallide tekkimise kiirust mõlemas katseklaasis.

II. KVALITATIIVNE ORGAANILINE ANALÜÜS

Praktikumi ülesanne: tutvustada üliõpilasi organilise aine olemusega ja kvalitatiivse orgaanilise aine elementaarse koostise määramise praktiliste võtetega.

Analüüsi põhimõte: käesoleval ajal nimetatakse orgaaniliseks aineks aineid, mis sisaldavad süsinikku, ja orgaaniliseks keemiaks — süsinikühendite keemiat. Sellest järeldub, et orgaaniliste ühendite peamise koostisosa moodustab süsinik. Peale süsiniku kui kõigi orgaaniliste ainete püsiva koostisosa leiame orgaanilistes ainetes kõige sagedamini vesinikku (H), hapnikku (O), lämmastikku (N), väävlit (S) ja halogeene (Cl, Br, J, F). Kui orgaaniline aine on puhas (selles veendutakse mõningate füüsikaliste konstantide määramise teel, nagu sulamis- ja keemistemperatuur), siis asutakse määrama, millised elemendid kuuluvad tema koostisesse, s. t. teostatakse kvalitatiivset elementaarset orgaanilist analüüsi.

Esiteks on vaja veenduda, kas antud aine on orgaaniline, s. t. kas ta sisaldab orgaaniliste ainete põhilist koostisosa — süsinikku.

Eelkatsena lihtsaim meetod veendumiseks, kas aine sisaldab C või mitte, on proov söestumisele. Kui aine on orgaaniline, s. t. sisaldab C, siis ta kuumutamisel söestub, seejärel süttib ja põleb ära.

Mõni mg ainet (tärglis, sahharoos, kaseiin) kuumutada portselantiiglis või selle kaanel (tundmatu aine kuumutamisel võtta ainet vähe, sest mõned ained võivad plahvatada).

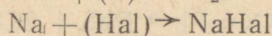
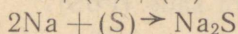
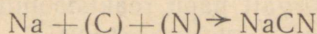
Vaadelda aine lagunemist, aurude, gaaside (suitsu) ja tahma tekkimist, nende põlemist (ühinemine hapnikuga), samuti — tavaliselt soojuse eraldumisel (eksotermiline reaktsioon) — leeki, hõõgumist, söestumist.

Kui aine sisaldab süsinikku ja põleb leegiga (mõned ained ei

2. Lämmastiku, väävli ja halogeenide tõestamine aine kuumutamisel naatriumiga
Lassaigne'i järgi (1843).

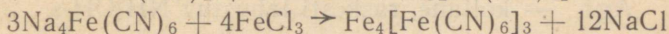
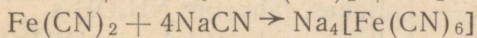
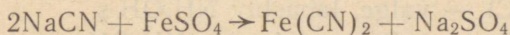
Peenikesesse katseklaasi asetada mõni mg ainet ja umbes 5—10-kordne hulk Na (või K), mis on enne filterpaberi vahel petrooleumist kuivatatud. Kuumutada kuni katseklaasi punase hõõgeni ja pista kohe portselankaussi valatud destilleeritud vette nii, et katseklaas puruneks. (Ettevaatust! Na ja K reageerivad ägedalt veega.) Saadud lahus filtrida vajaduse korral.

Kuumutamisel tekkisid Na mõjul aines leiduvast süsinikust ja lämmastikust naatriumsüaniid NaCN, väävlist Na₂S ja halogeenist halogeeniid.



Filtraat jagatakse kolme võrdsesse ossa ja tõestatakse nendes N, S ja halogeenid.

a. N tõestamine: Uhele osale filtraadist lisada juurde mõni kristallike FeSO₄ või veidi FeSO₄ lahust, keeta paar minutit ja jahtunud hapustada nõrgalt HCl-ga. N sisalduse korral tekib sinakasroheline värvus või sinine sade — berliini-sinine.



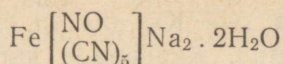
Keetmisel leelises keskkonnas NaCN moodustas rauasoolaga (FeSO₄) ferrotsüüaan-iooni Fe(CN)₆⁺⁴ →, mis õhu oksüdatsiooni toimel tekkinud Fe⁺⁺⁺iooniga (mõnede eeskirjade järgi lisatakse paar tilka FeCl₃ lahust) annabki berliini-sinise Fe₄[Fe(CN)₆]₃.

Selle viisi järgi on võimalik määrata lämmastikku igas orgaanilises ühendis, mis ei ole liig kergesti lenduv või liig kergesti molekulaarset lämmastikku eraldav, nagu diasoühendid, millised ühendid ei saavuta küllaldast kontakti kuuma Na-ga enne lendumist või N₂ eraldumist.

Märkus: N ja S esinemisel aines võivad kuumutamisel Na-ga tekkida sulfotsüaniidid (rodaani-ioon CNS'). Selle tõestamiseks neutraliseeritakse lahuse osa HCl-ga ja lisatakse paar tilka FeCl₃ lahust. Rodaani-iooni olemasolul tekib tumepunane värvus, mis kaob HgCl₂ lahuse lisamisel.

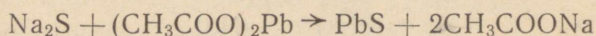
b. S t õ e s t a m i n e: Väavli tõestamiseks määratud osafilt-
raat jagada veel kahte ossa ja tõestada neis eraldi väävel kahel
viisil:

1. Lahuse ühele osale lisada mõni tilk nitroprussiidnaatriumi



värsket lahust, mis on saadud paari kristalli lahustamisel külmas
destilleeritud vees. Sulfiidide olemasolul tekib aluselises keskkonnas
violettvärvus, $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$.

2. Sulfiid-iooni (S^{++}) olemasolu võib määrata ka pliiatsetaa-
diga: lahusele lisada veidi pliiatsetaadi $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Pb}$ lahust
ja äädikhapet kuni nõrgalt hapu reaktsioonini. Tekib vastavalt S
hulgale kas must värvus või sade (PbS).



c. H a l o g e e n i d e t õ e s t a m i n e:

1. Lahuse ülejäänud osale lisada HNO_3 kuni hapu reaktsioo-
nini, keeta (et tõrjuda välja HCN ja H_2S , kui need on olemas)
mõni minut ja vajadusel filtrida eraldunud väävlist. Siis lisada
mõni tilk AgNO_3 vesilahust. Halogeenide sisaldavuse korral tekib
sade:

AgCl — valge, lahustuv NH_4OH -s

AgBr — kollakas, lahustuv NH_4OH -s

AgJ — kollane, raskesti lahustuv NH_4OH -s

2. Halogeene võib orgaanilises aines avastada ka leekreakt-
siooniga Beilsteini järgi. See põhineb asjaolul, et vasehalogeni-
did oma kerge lenduvuse tõttu kõrgel temperatuuril värvivad
põleti leegi iseloomulike värvustega. Kuid see pole täiesti spetsii-
filine ja seda annavad ka mõningad ühendid, mis ei sisalda halo-
geene (näit. tiokarbamiid jt.).

Punasest vasest traati kuumutatakse põleti värvitus leegis
kuni leek jääb värvituks. Siis võetakse traadi otsa veidi ainet
ja hoitakse leegis. Halogeeni sisaldavuse korral värvub leek
rohelisteks või sinakasrohelisteks vähesel määral vasehalogeniidi
tekkimise tõttu.

Reaktsioon on väga tundlik. Esitatud vene akadeemiku
F. F. Beilsteini poolt 1872. a.

3. Lämmastiku tõestamine aine kuumutamisel naatronlubjaga.

Aine kuumutamisel naatronlubjaga eraldub NH_3 .

Vähene hulk ainet kuumutada sama hulga naatronlubjaga segatult katseklaasis; eraldub NH_3 , mida on tunda lõhnast või katseklaasiava kohal hoitud määrjastatud punase lakmuspaberi sinistumisest.

Naatronlubi ei tohi ilma aineta kuumutamisel anda NH_3 , vastasel korral tuleb ta läbi kuumutada.

III. SÜSIVESINIKUD

Süsivesinikud on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad üksnes süsinikku ja vesinikku. Küllastatuse astmelt nad jagunevad kolme suuremasse rühma:

A. Küllastatud ehk piirilised süsivesinikud (alkaanid ja tsükloparafiinid ehk tsüklaanid), mis sisaldavad C-aatomite vahel ainult ühekordseid sidemeid.

B. Küllastumata ehk alapiirilised süsivesinikud (alkeenid, alkiinid, dieenid, terpeenid, polüeenid), mis sisaldavad C-aatomiteahelas (või tsüklis) kas kaksik- või kolmik- või üheaegselt ka mõlemaid sidemeid. Selle tõttu on nende vesinikusisaldus eelmistest madalam, nad on alapiirilised.

C. Aromaatsed süsivesinikud, mis sisaldavad oma molekulis bensooli tuuma ühe- või mitmekordselt, kas kondenseerunult või kondenseerumatult. Keemiliste omaduste poolest nad asuvad eelmiste rühmade vahepeal.

A. Küllastatud süsivesinike põhilisi omadusi on:

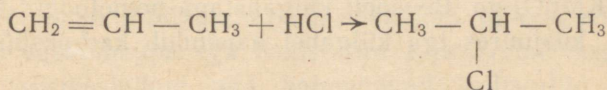
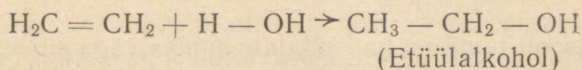
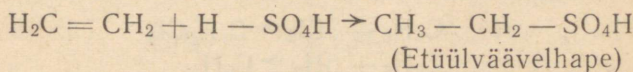
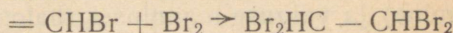
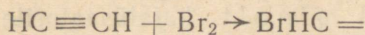
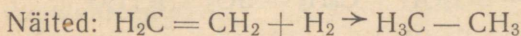
1. suur inertsus kontsentreeritud hapete (H_2SO_4 , HNO_3), leelismetallide (Na, K, Ca), leelishüdroksüüdide ja üldse hapendajate ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 jne.) suhtes — tavalisel temperatuuril ei toimu mingit reaktsiooni (parafiinid).

2. anda peamiselt asendusreaktsioone (mitte liitumisreaktsioone). Nende otsesel käsitlemisel halogeenidega (Cl_2 , Br_2 , J_2 , F_2) asendub üks või mitu H-aatomit, saadakse süsivesinike halogeenderivaate ehk alküülhaloide.

3. eritingimustel (katalüsaatorite manulusel, kõrgendatud temperatuuril ja rõhul) nad hapenduvad, nitreeruvad, sulfureeruvad, dehüdreeruvad, tsükliseeruvad ja lõhustuvad lühema C-aatomite ahelaga süsivesinikeks (krakkimine).

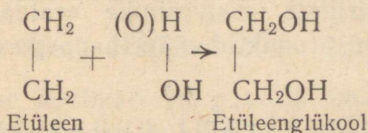
B. Küllastumata süsivesinike peamisi omadusi on nende suur reaktiivsus. Nendele on omased:

1. mitmesugused liitumisreaktsioonid. Nad liidavad mitmekordsetele sidemetele kuni täieliku küllastumiseni vesinikku, halogeene, halogeenvesinikke, alahalogeenehappeid, vett, väävelhapet ja osooni. Liitumisel asümmeetrilisele kaksiksidemele tuleb arvestada Markovnikovi seadust:

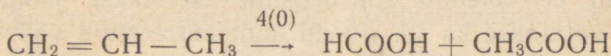


(Isopropüülkloriid)

2. Kerge hapendumine. Hapendumisel neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas KMnO_4 -ga (Wagneri järgi) saadakse kahevalentseid alkohole. Toimub hapniku ja vee molekuli liitumine kaksiksidemele (hüdratsioon):

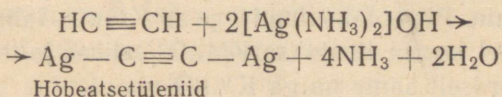


Tugeval hapendamisel katkeb C-aatomite ahel kaksiksideme kohal ja hapendumisproduktidena saadakse kaks karboonhapet:



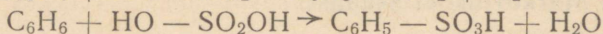
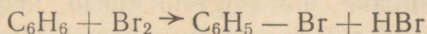
3. Kerge isomeriseerumine ja polümeriseerumine.

4. Metallidega asendamisel atsetüleenis ja tema homologides ($\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$) — moodustuvad atsetüleniidid:

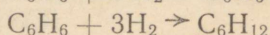
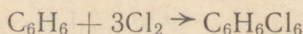


C. Aromaatsetele süsivesinikele on omased:

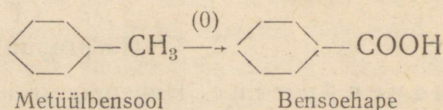
1. mitmesugused asendusreaktsioonid, nagu halogeniseerumine, kerge nitreerumine ja sulfureerumine:



2. Liitumisreaktsioonid ainult katalüsaatorite (hüdreerimine) ja valguse manulusel (halogeniseerumine):



3. Bensooli tuum on hapendajate suhtes väga püsiv, ei hapendu näiteks KMnO_4 -ga. Bensooli külghelaga homoloogid hapenduvad kergesti, kusjuures iga külghel hapendub karboksüülilis:



Broomvett ja KMnO_4 -lahust kasutatakse küllastatud ja küllastumata süsivesinike eritlemiseks. Kontsentreeritud väävelhapet kasutatakse alapiiriliste süsivesinike eraldamiseks piirilistest, sest esimeste liitumisproduktid väävelhappega on vees lahustuvad.

1. Petrooleumi puhastamine.

Küllastatud süsivesinike eraldamine küllastumatutest.

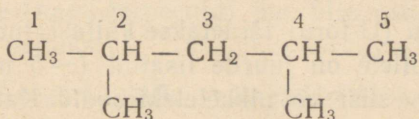
100 ml petrooleumi või bensiini asetatakse jaotuslehtrisse. Samasse valatakse ka 10—15 ml kontsentreeritud väävelhapet ja jaotuslehter suletakse klaaskorgiga. Segu loksutatakse aeglaselt 5—10 minutit. Peale pruunistunud väävelhappekihi eraldumist lastakse väävelhappekiht välja ja jaotuslehtrisse jäänud petrooleumi käsitletakse veel 2—3 korda à 15 ml väävelhappega.

Peale väävelhappega käsitlemist lisatakse jaotuslehtrisse umbes 15—20 ml leelistatud KMnO_4 lahust ja loksutatakse aeglaselt umbes 5 min. Peale loksutamist peab KMnO_4 lahus jääma violetseks, vastasel korral lisatakse KMnO_4 lahust juurde või loksutatakse teistkordselt sama hulga KMnO_4 -ga.

Peale KMnO_4 lahuse eemaldamist pestakse petrooleumi korduvalt veega kuni neutraalse reaktsioonini lakmuse suhtes.

Pärast veekihi eemaldamist jaotuslehtrist kuivatatakse petrooleumi (sama lehttris) veevaba CaCl_2 -ga või Na_2SO_4 -ga.

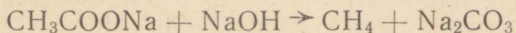
Saadud puhastatud petrooleum (bensiin) peab olema täiesti värvusetu ja lahjendatud KMnO_4 -lahust mitte valastama. Ta sisaldab kõrgemaid küllastatud süsivesinikke, rohkesti näiteks 2,4-dimetüülpentaani:



Saadud puhastatud petrooleumi, mis on vabastatud küllastumatumatest süsivesinikest, kasutatakse süsivesinike küllastatuse tõestamiseks. Põhimõte: küllastatud süsivesinikud ei reageeri kontsentreeritud väävelhappe ega leelistatud KMnO_4 lahusega. Küllastumatud süsivesinikud aga hapenduvad leelistatud KMnO_4 lahusega ja, liitudes kontsentreeritud väävelhappega, annavad vees lahustuvaidprodukte.

2. Metaani saamine Dumas' järgi.

Dekarboksüleerimine.



Uhmris segatakse hoolikalt 50 g veeta naatriumatsetaati ja 100 g läbikuumutatud naatronlupja. Segu asetatakse 250 ml retorti või Wurtzi kolbi. Kolvi äravoolutoru ühendatakse gaasi puhastamiseadmega, kus ühes nõus asub vesi (atsetooni eraldamiseks) ja teises kontsentreeritud H_2SO_4 (küllastumatute süsivesinike eraldamiseks).

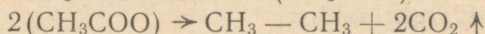
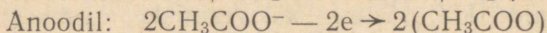
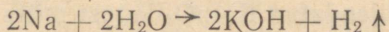
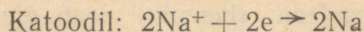
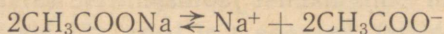
Kolbi soojendatakse põleti lahtisel leegil. Kui kogu seadmest on õhk kõrvaldatud (proov!), kogutakse metaani:

a. veega täidetud katseklaasi ja süüdatakse. Kirjutada metaani täieliku põlemise reaktsiooni võrrand.

b. Metaan juhitakse läbi katseklaasis oleva lahja KMnO_4 vesilahuse. Kas toimub lahuse valastumine?

c. Metaan juhitakse läbi katseklaasis oleva broomvee. Kas toimub lahuse valastumine?

3. Etaani saamine naatriumatsetaadi elektrolüüsil.




Elektrolüüsi nõu (U-toru) täidetakse küllastatud naatriumatsetaadi lahusega, millele on juurde lisatud (~5 ml) äädikhapet. U-torusse asetatakse süsi- või nikkelelektroodid. Katoodiruumi äravoolutoru ühendatakse veega täidetud katseklaasi või lahutuslehtriiga (katoodil eraldub vesinik). Anoodiruumi äravoolutoru ühendatakse esmalt pesupudeliga, milles asub NaOH või Ba(OH)₂ vesilahus (milleks?), ja lõpuks gaasikogujaga (kummulipööratud ja veega täidetud katseklaas või veega täidetud lahutuslehter). Elektroodidele ühendatakse alalispinge 15—20 volti. Kui kogu õhk on eralduvate gaaside poolt välja tõrjutud (proov!), siis alles kogutakse gaasid vastavasse gaasikogujatesse. Süüdata eraldunud gaasid ja jälgida nende põlemist. Osa gaasi (anoodil eralduv) juhtida läbi lahja KMnO₄ ja Br-vee. Mis toimub? Kirjutada mõlemate gaaside täieliku põlemise reaktsiooni võrrandid.

4. Küllastumata sidemete $\overset{|}{\text{C}} = \overset{|}{\text{C}} -$ või $-\text{C} \equiv \text{C} -$ määramine orgaanilises ühendis Br toimel.

Teimitavale ainele (petrooleum, bensool, tärpentiniõli) katseklaasis lisada tilgakaupa broomvett või lahjat broomilahust süsiniktetrakloriidis (CCl₄).

Küllastumata sidemete korral aines kaob broomi värvus kiiresti — broom liitub mitmekordsetele sidemetele.

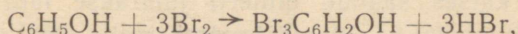
Märkus: Oige tulemuse hindamisel tuleb arvestada asjaolu, et broomvee värvi kadumine alati ei näita veel broomi reageerimist antud ainega. Kui näiteks broomvee kiht küll valastus, orgaanilise aine kiht aga muutus kollaseks, siis näitab see broomi paremat lahustumist orgaanilises kihis ja mingit keemilist reaktsiooni broomi ja orgaanilise aine vahel ei toimunud.

Kolmikside ja aromaatsede (bensooli) tuumaga konjugeeritud kaksikside (nagu kaneelhappes  — CH = CH . COOH) või

paljude asendusrühmadega ümbritsetud kaksiksides (nagu eteeni tetra-asendusproduktides $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$ jne.) liidavad broomi visamalt kui samadel tingimustel tavaline kaksiksides.

Viimasel juhul valastub broomilahus nõrgal soojendamisel paari minuti vältel.

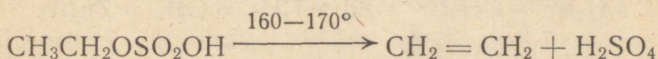
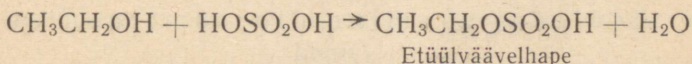
Broom toimib soojendamisel asendavalt mitmetesse teistesse kergesti bromeeritavatesse ühenditesse, nagu paljudesse aldehüüdidesse ja fenooli derivaatidesse, mõnedesse ebastabiilsematesse süsivesinikesse (nagu terpeenid) jne. Siin vabaneb vesiniku asendumisel HBr , näiteks:



mis eraldub gaasina, kui reaktsioon toimub veevabas, s. o. CCl_4 lahuses.

Ka amiinid reageerivad broomiga, andes liitumis- või asendusprodukte. Siin tekkiv HBr seotakse, ega eraldu gaasina.

5. Etüleeni saamine etanoolist väävelhappe toimel.



500 ml ümarkolbi (või Wurtzi kolbi) asetatakse 35 g kuiva puhast liiva (või veevaba $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$), valatakse juurde 20 ml alkoholi ja ettevaatlikult, jahutamisel, 50 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Kolb suletakse korgiga, mis on varustatud tilklehtri ja termomeetriga (termomeetri Hg -reservuaar asub segus). Kolbi soojendatakse liivavannil kuni 160°C .

Tilklehtrisse asetatakse varem valmistatud segu 90 g (~ 110 ml) alkoholist ja 180 g (~ 100 ml) kontsentreeritud H_2SO_4 -st. Kui kolvis olevast segust algab soojendamisel gaasi eraldumine, lisatakse tilklehtrist vähehaaval segu juurde, nii et temperatuur püsiks $160-165^\circ$ ja eralduks ühtlane gaasivool.

Lisanditest vabastamiseks juhitakse eralduv etüleen esmalt läbi kontsentreeritud H_2SO_4 (absorbeerib alkoholi ja eetri), siis läbi 10% NaOH vesilahuse (SO_2 ja CO_2 eraldamiseks).

Saadud etüleeni teha järgmised katsed:

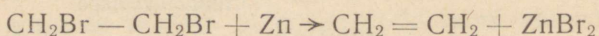
a. etüleenini kogutakse veega täidetud katseklaasi ja süüdatakse. Millise leegivärvusega toimub põlemine? Kirjutada põlemisreaktsiooni võrrand;

b. etüleenini juhitakse läbi katseklaasides oleva lahja KMnO_4 lahuse ja broomvee. Kas toimub lahuste valastumine? Kirjutada reaktsiooni võrrand: 1. etüleenini ja KMnO_4 vesilahuse vahel, 2. etüleenini ja broomvee vahel.

6. Dibroometaani saamine (tõmbekapis)

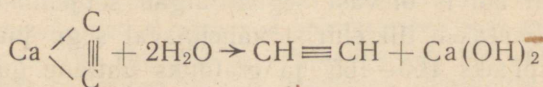
Eelmises katses saadud etüleen juhitakse läbi 50–100 ml Wurtzi kolvis oleva 5–10 ml broomi, mille peal asub ~1 cm veekiht. Wurtzi kolb broomiga asetada külma vette ja selle kolvi äravoolutoru asetada 10% NaOH vesilahusesse (broomi aurude absorbeerimiseks). Kui broom muutub värvusetuks, lõpetatakse etüleenini läbijuhtimine. Saadud produkt pestakse lahutuslehtis üks kord 5% NaOH ja kaks korda à 20 ml veega, kuivatatakse CaCl_2 filtreeritakse ja destilleeritakse. Keemistemperatuur 130° . Saagis ~12–15 g (kui on võetud 5 ml broomi).

7. Etüleenini saamine dibroometaanist.



Ümarpõhjalisse kolbi (250 ml), mis on varustatud tilklehtri ja püstjahutiga, asetatakse 50 ml etüülalkoholi ja 15 g Zn tolmu. Segu soojendatakse vesivannis keemiseni ja lisatakse siis tilklehtrist vähehaaval 45 g dibroometaani. Kohe algab energiline gaasi eraldumine, mis püstjahuti ülemise ava kaudu juhitakse vastavasse kogujasse. Eralduva etüleeniga teha samad katsed nagu töö nr. 5 b. juures.

8. Atsetüleenini saamine.



Tilklehtriga varustatud Wurtzi kolbi (100–250 ml) asetatakse 40–50 g CaC_2 . Tilklehter täidetakse küllastatud NaCl või suhkurlahusega (et reaktsioon toimuks aeglasemalt). Lisades vett

tilgakaupa kaltsiumkarbiidile, algab kohe atsetüleenide eraldamine. Eraldub gaas juhitakse läbi 10% NaOH (H_2S eraldamiseks).

Saadud atsetüleeniga teha järgnevad katsed:

a. Juhtida läbi broomvee. Mis toimub? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b. Juhtida läbi $KMnO_4$ lahuse. Kas toimub valastumine? Reaktsiooni võrrand!

c. Juhtida läbi neutraalse või ammoniakaalse hõbenitraadi lahuse. Mis toimub? Produkt säilitada katseks nr. 10. Reaktsiooni võrrand!

d. Juhtida läbi ammoniakaalse Cu_2Cl_2 lahuse. Millise värvusega sade tekib? Säilitada. Reaktsiooni võrrand.

e. Süüdata eraldub atsetüleen peenekstõmmatud toru otsas. Millise leegiga põleb atsetüleen? Reaktsiooni võrrand!

f. Klooriga täidetud silindrisse juhitakse kõvera toru abil atsetüleen. Atsetüleen süttib. Reaktsiooni võrrand!

g. Arvutada, mitu liitrit atsetüleen (normaaltingimustes) saab 50 g tehnilisest CaC_2 , kui see sisaldab 85% CaC_2 .

9. Atsetüleenide isesüttimine klooris (teha tõmbe-kapis).

a. Silindrisse puistatakse vähe kloorlupja, lisatakse lahjat HCl (5—10%) ja visatakse mõned tüki CaC_2 . Toimuvad sähvatused, mis on tingitud kloori ja atsetüleenide isesüttimisest. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

b. Klooriga küllastatud vette visatakse väikesed CaC_2 tüki-kesed ja juhitakse täiendavalt kloori läbi vee. Vees toimub kloori ja atsetüleenide ühinemine sähvatustega ja eraldub tahm.

Kirjutada reaktsiooni võrrand atsetüleenide ja kloori reageerimisel.

10. Atsetüleenide saamine.

Katseklaasi asetada 1—2 ml ammoniakaalset vasekloriidi (või ammoniakaalset või neutraalset $AgNO_3$ lahust) ja juhtida sellesse mõne minuti vältel atsetüleenide. Eraldub punane vaseatsetüleenid või valkjasmust hõbeatsetüleenid.

Sade filtritakse ja pestakse vähese hulga vee ja etüülalkoholiga. Niiske filter sademega kuivatatakse ettevaatlikult kas port-

selankausis, liivavannil või asbestvõrgul (kõrgel leegi kohal). Saadud kuivatatud filter koos sademega viiakse tiigeltangide vahel gaasi leeki — toimub ohutu pauk-plahvatus.

Plahvatusel atsetüleen-vask laguneb C ja Cu. HCl toimel vabaneb atsetüleen. Analoogiliselt kulgeb reaktsioon ka Ag-atsetüleniidiga.

Kirjutada üldisel kujul vask- ja hõbeatsetüleniidi tekkimise võrrand.

11. Bensooli saamine bensoehappest. Dekarboksüleerimine.

Reaktsioon on analoogiline metaani saamisega Na-atsetaadist.

Uhmris segatakse hoolikalt 2 g tahket bensoehapet ja 4 g kuiva naatronlupja. Segu asetatakse Wurtzi kolbi või äravoolutoruga varustatud katseklaasi ja kuumutatakse. Aurud juhitakse vastuvõtjasse, mis on asetatud külma vette. Vastuvõtjasse kogunevad vesi ja bensool. Eraldada bensool ja määrata hangumistemperatuur (puhtal bensoolil $5,6^{\circ}\text{C}$). Kirjutada reaktsiooni võrrand.

12. Broomi ja kaaliumpermanganaadi toime bensoolisse.

Kahte katseklaasi valatakse kuni 1 ml bensooli. Ühte lisatakse 1—2 ml broomvett, teise 1—2 ml KMnO_4 lahust. Loksutatakse tugevasti. Jälgida, kas kaob reaktiivne värvus või mitte. Kuidas muutub bensooli värvus? Kas toimub neis tingimustes broomi ja bensooli vahel keemilist reaktsiooni või mitte (vt. märkus lk. 24).

13. Bensooli ja vee hangumistemperatuuri võrdlemine.

Jää ja vee segusse (või NH_4NO_3 + vesi) asetatakse samaaegselt kaks peent katseklaasi võrdse hulga (3—4 ml) bensooli ja veega. Segatakse aeg-ajalt. Kui bensool on hangunud, vaadatakse samal ajal vett. Katse näitab, et bensool hangub kõrgemal ($+5,6^{\circ}$) temperatuuril kui vesi.

14. Bensooli nitreerimine.

Katseklaasi pannakse 0,5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ja 1 ml kontsentreeritud väävelhapet. Jahutada ja juurde lisada mõni tilk bensooli. Loksutada. Jahutada, kui reaktsioon toimub liiga ägedalt. Peale 2 min. loksutamist valada segu 10 ml vette. Tekkinud nitroühend sadeneb katseklaasi põhja kollaka vedelikuna (nitrobensool, $C_6H_5NO_2$) või kollaka sademena (m-dinitrobensool). Nitrobensool on mandli lõhnaga vedelik, m-dinitrobensool on kollane tahke aine.

Kirjutada nitrobensooli ja m-dinitrobensooli saamise reaktsiooni võrrand:

15. Toluooli ja naftaliini sulfureerimine.

Kahte katseklaasi asetada — ühte 1 ml toluooli, teise 1 g naftaliini ja mõlemasse 3 ml kontsentreeritud väävelhapet ning soojendada vesivannis 10—15 minutit, aeg-ajalt loksutades. Soojendamine lõpetatakse siis, kui vedelik on muutunud ühtlaseks; jahutatakse ja katseklaaside sisu valatakse kahte keeduklaasi 10—15 ml veega. Saadakse selged lahused, sest mõlemad sulfohapped lahustuvad vees hästi.

Kirjutada toluooli ja naftaliini sulfureerimise võrrandid, teades, et sulfogrupp läheb peamiselt para- ja ortoasendisse (toluooli juures) ja alfa-asendisse naftaliini juures.

IV. SÜSIVESINIKE HALOGEENDERIVAADID

Süsivesinike halogeenderivaadid on ühendid, mis tuletuvad süsivesinikest ühe või mitme vesiniku aatomi asendamisel halogeenidega (Cl, Br, J, F). Vastavalt sellele nad jagunevad metaan-, etüleen-, atsetüleen- ja bensoolrea süsivesinike halogeenderivaatideks. Vastavalt halogeeni aatomite arvule molekulis nad on mono-, di-, tri-, tetra- ja polühalogeenderivaadid.

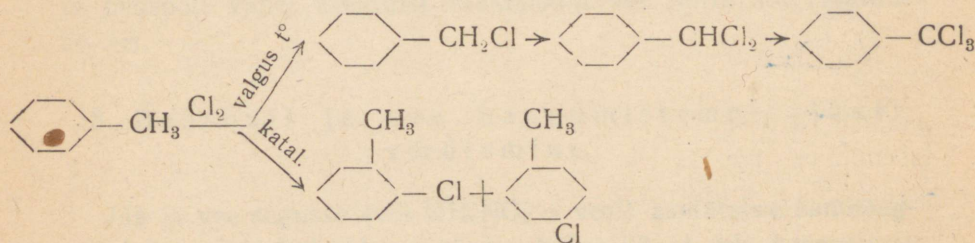
Süsivesinike halogeenderivaate saadakse:

1. halogeenidega (Cl₂, Br₂, J₂) H-atomite otsesel asendamisel,

2. alkoholides OH-rühma asendamisel, kuumutades neid kas kontsentreeritud halogeenvesinikhapetega (HJ, HBr, HCl) või fosforhalogeeniidiga (PCl₃, PCl₅, PBr₅, PBr₃, PJ₃),

3. alapiirilistest süsivesinikest halogeenvesinike (HJ, HBr, HCl) liitumisel kaksiksõdemele, aromaatsetest — halogeeni liitumisel valguse toimel või vesinike asendamisel halogeenidega.

Aromaatsete süsivesinike halogeenimisel on vajalik teada, et madalal temperatuuril, katalüsaatori (Fe, Al, J₂, FeCl₃, AlCl₃) manulusel siirdub halogeen aromaatsesse tuuma, soojendamisel ja valguse toimel aga aromaatses süsivesiniku külghelasse. Aro-



maatses süsivesiniku külghelases asuv halogeen (c1ccccc1CCl) on väga reaktsioonivõimeline, otseselt bensooltuuma süsinikuga

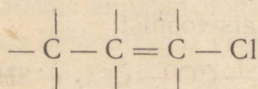
seotud halogeen aga hoopis inertsem ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—Cl}$).

Halogeenderivaatide aktiivsus oleneb: 1) halogeeni iseloomust, 2) sideme C—X polaarsusest, 3) C-aatomite ahela ehitusest, millega halogeen on seotud.

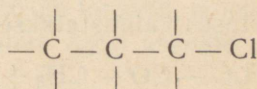
Halogeene võib asendada hüdroksüül- (OH), amiin- (NH₂), nitro- (NO₂), tsüaan- (CN), aldehyüd- (CHO), karboksüül- (COOH), sulfo- (SO₃H) ja teiste rühmadega. Seega, kasutades sünteetil süsivesinike halogeenderivaate, võib saada väga mitmesuguste ühendite tüüpe:

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{AgOH} \rightarrow \text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (alkohole)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{KCN} \rightarrow \text{KJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (nitiile)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{NaOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{NaJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$ (eetreid)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{HJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (amiine)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{AgNO}_2 \rightarrow \text{AgJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (nitroühendeid)
- $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{NaJ} + \text{C}_4\text{H}_{10}$ (süsivesinikke)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{KHS} \rightarrow \text{KJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (tioalkohole)
- $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{K}_2\text{S} \rightarrow 2\text{KJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{—S—C}_2\text{H}_5$ (tioetreid)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{KOH}$ (alkh.) $\rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{KJ} + \text{H}_2\text{O}$ (alapiirilisi süsivesinikke)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{HJ} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{J}_2$ (piirilisi süsivesinikke)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{eetris}} \text{C}_2\text{H}_5\text{Mg—J}$ (Grignardi reaktiiv)
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{—MgJ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{MgJOH}$ (süsivesinikke)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Cl} + \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ (aromaatseid süsivesinikke, Friedel-Craftsi reakts.)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{—Cl} + \text{CH}_3\text{Cl} \xrightarrow{\text{Na}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 2\text{NaCl}$ (aromaatseid süsivesinikke, Wurtz-Fittigi reaktsioon).

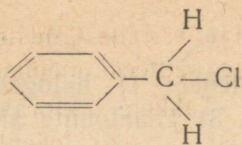
Halogeen on kergesti asendatav, kui ta on seotud C-aatomiga, mis on üksiksidemega seotud teise C-aatomiga (ka aromaatses süsivesiniku külghelas). Sellevastu on halogeen raskesti asendatav, kui ta on seotud bensooltuuma C-aatomiga või C-aatomiga, millest väljub kaksikside. Näit.:



Küllastumata alküülhalogeniid



Küllastatud alküülhalogeniid



Bensüülkloriid



Kloorbensool

Orgaanilistes halogeenderivaatides ei ole halogeen tõestatav tavalisel viisil AgNO_3 -ga, vaid alles peale orgaanilise olluse lõhustamist (Lassaigne'i või mõnel teisel meetodil). Halogeeni, mis asub alifaatses ahelas, võib peale alkoholse KOH-lahusega keetmist tõestada hõbenitraadiga.

Mitmed süsivesinike halogeenderivaadid on paljutarvitatavad lahustid (CHCl_3 , CCl_4), mõned neist on väga toimivad insektitsiidid (DDT, heksaklooraan).

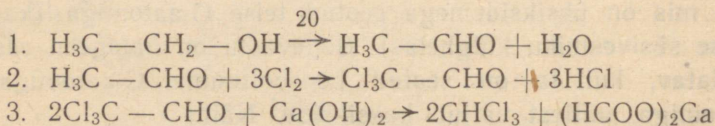
1. Kloroformi — trikloormetaani süntees.

a. Etüülalkoholist või atsetoonist (Liebigi järgi).

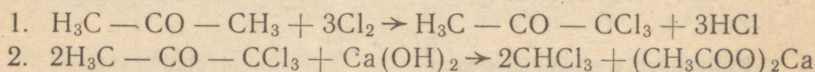
Üheliitrilisse kolbi valatakse uhmris 120 g kloorlubja ja 500 ml vee segamisel saadud segu, millele lisatakse 35 ml etüülalkoholi (või 30 ml atsetooni). Ümarkolb asetatakse vesivanni ja ühendatakse jahutiga, millest läbi voolab vesi. Vesivanni soojendatakse (ca 70° -ni) kuni algab reaktsioon ja kloroformi destilleerumine; edasi destilleeritakse kuni destillatsioon lakkab.

Destillaat ($\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) valatakse jaotuslehtrisse, eraldatakse kraani kaudu kloroform, pestakse viimast jaotuslehtris 2 korda vähese destilleeritud veega ja kuivatatakse kas veevaba kaltsiumkloriidiga või naatriumsulfaadiga. Lõpuks destilleeritakse külgtoruga kolvist, kogudes fraktsiooni keemistäpiga $61\text{--}63^\circ$. Saagis ca 10—12 g.

Reaktsioonid:

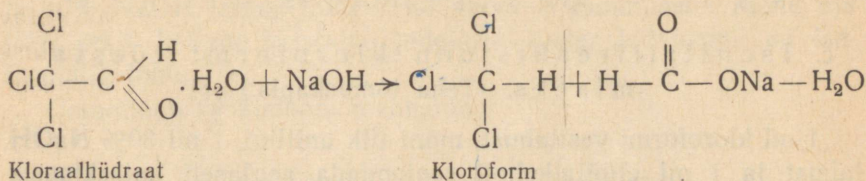


Tööstuses valmistatakse kloroformi atsetoonist:

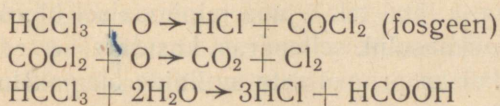


Katse kohta koostada protokoll ja esitada juhendajaie koos sünteesitud preparaadiga. Omandada sünteesi mehhanism!

b. Klooraalhüdraadist. Tahkele klooraalhüdraadile lisada kontsentreeritud NaOH lahust ja segi loksutada. Tekib kloroformi lõhn.



Kloroform on värvusetu, magusavõitu maiguga läbipaistev vedelik, keemistäpiga 61,2° C, $d_4^{20} = 1,526$. Vees lahustub vähe. Valguse ja niiskuse mõjul laguneb, andes Cl₂, HCl, CO₂, COCl₂ (fosgeen, mürgine gaas).



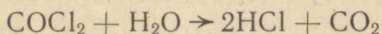
1% alkoholi lisamine ja pimedas säilitamine vähendab lagunemist.

1874. a. leidis Simpson, et kloroformi sissehingamisel kaob teadvus. Sellest ajast alates kasutatakse teda narkootikumina. Tema tarvitamisel on esinenud surmajuhte eespool antud lagunemise tõttu, sest fosgeen on väga mürgine.

2. Kloroformi kvaliteedi määramine.

a. Kloroformile lisada katseklaasis AgNO₃ vesilahust ja loksutada hästi segi. Sadet ei tohi tekkida.

Kui tekib valge opalestsents või isegi hägusus, esinevad kloroformis lagunemisproduktid Cl₂, HCl, COCl₂, mis AgNO₃-ga annavad valge sademe AgCl. Kloroform ise nendel tingimustel vesilahuses ei hüdrolüüsu ega anna kloor-iooni (mis hõbe-iooniga AgCl sademe annaks), küll aga hüdrolüüsub fosgeen, moodustades HCl, mis hõbenitraadi vesilahusega annab AgCl sademe.



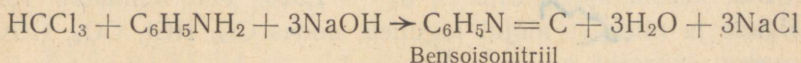
b. Vaba Cl₂ avastamine kloroformis.

Kloroformi loksutada KJ lahusega. Kui on olemas vaba Cl₂, tõrjub viimane kaaliumjodiidist välja joodi, mis lahustub kloroformis ja värvib selle roosaks.



c. Isonitriilreaktsioon kloroformi tõestamiseks. (Teha tõmbekapis.)

1 ml kloroformi vesilahust, mõni tilk aniliini, 1 ml 30% NaOH lahust ja 1 ml etüülalkoholi soojendada aeglaselt katseklaasis (vees lahustuva amiini korral tarvitada amiini vesilahust, siis alkohol ära jätta). Tekib vastik isonitriili lõhn.

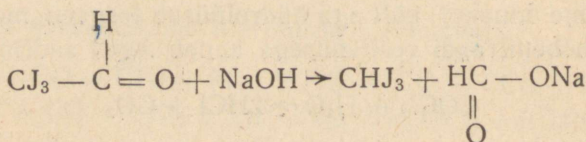
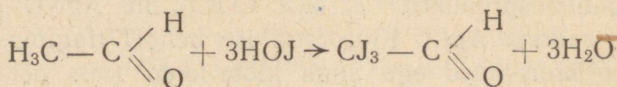
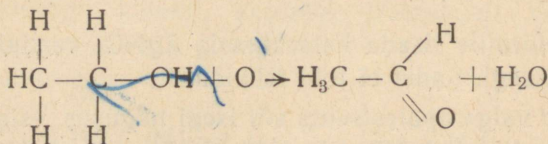
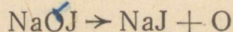
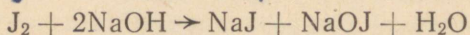


See iseloomulik lõhn tekib juba minimaalsel kloroformi ja primaarse amiini olemasolul, sellepärast kasutatakse seda reaktsiooni nii kloroformi kui ka primaarsete amiinide olemasolu määramisel (vaata amiinid).

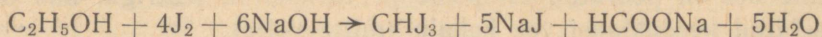
Märkus: Katseklaasi sisu mitte valamusse valada!

3. Jodoformi saamine Liebeni järgi.

Jodoformi võib saada etüülalkoholist või atsetoonist, joodist ja leelisest.



Summaarselt:



Katseklaasi valatakse umbes 1 ml vett ja mõni tilk etüülalkoholi. Lisatakse juurde umbes 3 ml joodilahust kaaliumjodiidis ja 10% NaOH lahust kuni joodi värvuse kadumiseni. Mõne aja järel tekib kollane kristalne jodoformi sade. Jodoformil on iseloomulik lõhn.

Omandada reaktsiooni mehhanism.

4. Etüülbromiidi saamine.

Ärajuhtimistoruga varustatud katseklaasi valada 3 ml etüülalkoholi ja loksutamisel lisada 3 ml väävelhapet. Jahutada. Lisada 2 ml vett, uuesti jahutada ja lisada 5 g KBr. Äravoolutoru ots asetada vastuvõtjasse — katseklaasi, mis sisaldab 1 ml vett ja mis on asetatud külma veega täidetud klaasi. Soojendada katseklaasi umbes 10 min. kuni vastuvõtjasse koguneb raskeid etüülbromiidi tilke. Saadud destillaadile lisada külma vett, loksutada tugevasti ja eraldada pealne veekiht. Saadud etüülbromiid põleb roheka leegiga.

Määrata produkti keemistäpp ja erikaal.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

5. Bensooli tuuma ja külghela halogeeni omadused.

Bensooli tuumas on halogeen raskemini asendatav kui bensooli külghelas. Katseklaasi valada mõni tilk kloorbensooli ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) ja mõni tilk AgNO_3 alkoholset lahust. Soojendada. Kas tekib AgCl sade? Miks?

Teha sama katse bensüülkloriidiga. Milline erinevus on kloorbensooli ja bensüülkloriidi reageerimisel AgNO_3 vesilahusega?

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

6. Bensooli bromeerimine.

100 ml kolbi valada 2—3 ml bensooli ja 1 ml broomi. Jälgida, kas toimub bensooli ja broomi vahelist reaktsiooni. Siis lisada kolbi vähe raud- või Al-laaste (katalüsaator) ja kiiresti kolb sul-

geda korgiga, mida läbib 15—20 cm pikkune vertikaalatoru, mille teine ots on pööratud allapoole ja varustatud lehriga, mis on asetatud keeduklaasi vee kohale (mitte vette).

Kui reaktsioon ei peaks algama, soojendada kergelt, samuti soojendada, et reaktsiooni viia lõpuni (Br värvuse kadumine). Pärast reaktsiooni lõppu valada produkt kolvist külma vette: tekkinud broombensool on lähteainest hoopis raskem — vajub põhja.

Kirjutada reaktsiooni võrrand ja tõestada tekkinud produktid (nii kolvis kui keeduklaasis).

7. Aromaatsete süsivesinike bromeerimise kiiruse võrdlemine.

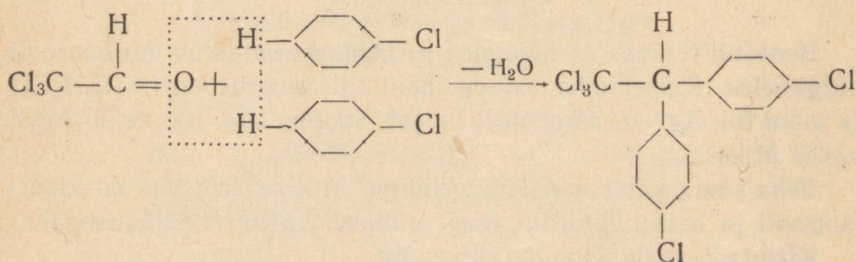
Kolme kuiva katseklaasi asetada vastavalt 1 ml bensooli, 1 ml toluooli ja umbes 1 g naftaliini ning lisada igasse 1 ml 3% broomilahust CCl_4 -s. Peale loksutamist jaotatakse iga katseklaasi sisu kahte ossa — üks osa jäetakse seisma, teist osa aga soojendatakse keemiseni.

Broomimisreaktsiooni kulgemise tunnuseks on värvi kadumine ja õhus suitseva HBr eraldumine.

Märkida, milline neist vedelikest bromeeritakse kõige kergemini, milline kõige raskemini.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

8. «DDT» — 4,4-dikloor-difenüül-triklooretaani — süntees.



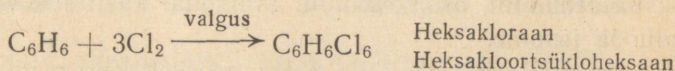
4,2 g (0,025 mooli) kloraalhüdraati asetatakse kolmekaelaga $\frac{1}{2}$ —1 liitrilisse kolvi, mis on varustatud tilklehtri, termomeetri ja segajaga. Tilklehtrist lastakse kolbi 20 minuti vältel 2,4 g (0,025 mooli) kloorisulfoonhapet selliselt, et temperatuur ei tõuseks üle 20° (vajadusel jahutada). Pärast seda segatakse segu

10—15 minutit, et tekkinud HCl eemaldada. Siis lisatakse kolbi edasisel segamisel 5,6 g (0,1 mool) kloorbensooli, hoides temperatuuri 20—30°. Järgnevalt lisatakse 15 minuti jooksul 3,2 g (0,055 mooli) kloorsulfoonhapet niiviisi juurde, et temperatuur ei tõuseks üle 30°. Segatakse 10 minutit ja lastakse ca 6—10 tundi seista. Moodustunud kristalne mass kogutakse klaas-filtertiiglile, pestakse veega ja kuivatatakse eksikaatoris väävelhappe kohal.

Vajadusel puhastatakse keevast alkoholist ümberkristallimisega, kasutades selleks aktiivsütt. Saagis: 5,7—6,3 g = 65—70%.

Valge kristalne aine, mis vees ei lahustu, sulamistäpp 106°. DDT on efektiivne insektitsiid.

9. Heksaklooraani süntees.



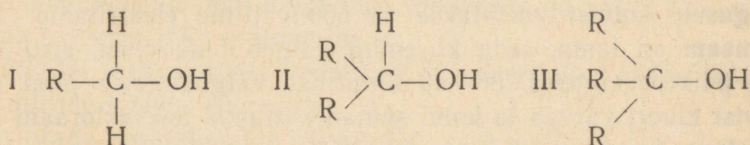
Kolbi valatakse 2 ml bensooli, täidetakse klooriga ja suletakse kummist korgiga. Nõrgas valguses reaktsioon ei toimu. 15—20 cm kaugusele kolvist asetatakse ca 500-watiline elektrilamp. Mida võimsam on lamp, seda kiiremini kulgeb reaktsioon, eriti ruttu aga päikesevalguses. 30—40-minutilise valgustamise järel kaob kolvist kloori värvus ja kolvi seinad kattuvad heksaklooraani kristallidega. Saagis: ca 2,5 g.

Heksaklooraan on võimas insektitsiid. Esmakordselt sünteesis Toroday (1825), toime avastati 1940. a.

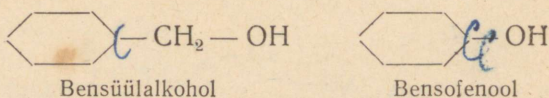
V. ALKOHOLID JA FENOOLID

Alkoholid ja fenoolid on hüdroksüül derivaadid. Alkoholid sisaldavad hüdroksüüli alifaatses C aatomite ahelas, fenoolid — benseoli tuumas. Hüdroksüül derivaatideks on veel oksühapped, oksüaldehydid, oksüketoonid. Siinkohal käsitletakse ainult alkohole ja fenole.

Olenevalt hüdroksüüli (OH) seosest kas primaarse, sekundaarse või tertsiaarse C aatomiga, on alkoholid primaarsed (I), sekundaarsed (II) ja tertsiaarsed (III):



Aromaatsetes alkoholides asub hüdroksüül alifaatses külghelas, fenoolides aga benseoli tuuma C aatomi küljes.



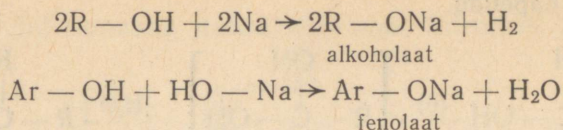
Olenevalt hüdroksüülide arvust on alkoholid ja fenoolid ühe-, kahe-, kolme- ja mitmevalentsed.

Neile on omased rida ühiseid reaktsioone, mis erinevad üksnes reaktsiooni astmelt ja kiiruselt. Osa reaktsioone on omased kas ainult alkoholidele või ainult fenoolidele.

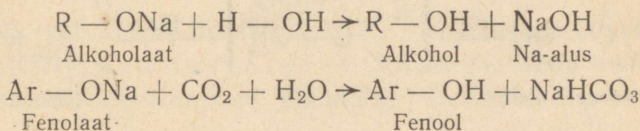
A. Alkoholide ja fenoolide tähtsamaid ühiseid reaktsioone:

1. Alkoholid on neutraalsed, fenoolid happelised ained.
2. Alkoholid moodustavad metallidega, nagu Na, K, Ca, Al jt., mitte aga sööbeleelistega, alkoholate. Fenoolid, olles happe-

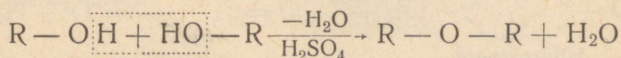
lisemad, moodustavad juba sööbeleelistega, mitte aga karbonaati-
dega, fenolaate:



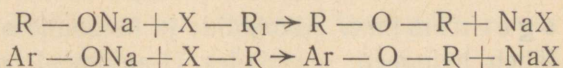
3. Alkoholaadid vees hüdrolüüsuvad; fenolaadid on leeliseses lahuses püsivad, ei hüdrolüüsu, küll aga hüdrolüüsuvad süsi- ja mineraalhappe toimel:



4. Alkoholid moodustavad vettsiduvate ainete toimel (kontsentreeritud H_2SO_4) eetreid. Eetrid on alkoholide anhüdriidid:

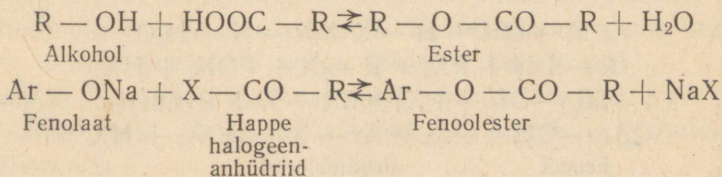


Alkoholaadid ja fenolaadid moodustavad eetreid süsivesinike halogenderivaatidega:

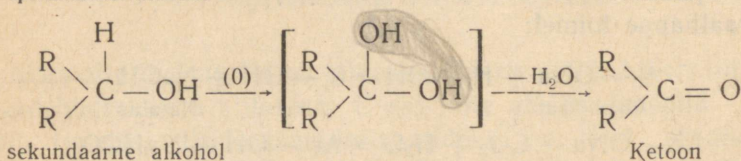
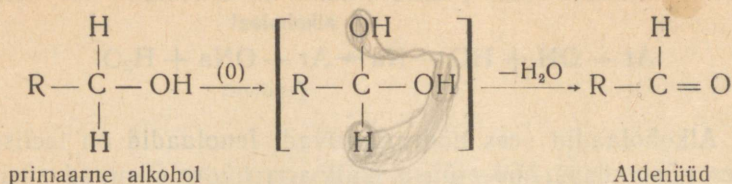


5. Esterdamine. Atsüülimine.

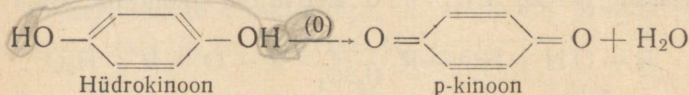
Kõik alkoholid ja fenoolid moodustavad hapetega, happe anhüdriididega ja happe halogeenanhüdriididega eetreid: toimub alkoholide atsüülimine, alkoholi OH-i H-aatomi asendumine atsüül-radikaaliga. Kõige sagedamini kasutatakse atsüülimiseks äädik- (atsetüülimine) ja bensoehapet (bensoüleerimine). Eetreid võib vaadelda kui alkoholide või fenoolide ja hapete anhüdriide. Esterdamine kulgeb vee eraldudes:



6. Hapendumine. Primaarsed alkoholid hapenduvad aldehüüdideks, sekundaarsed ketoonideks, tertsiaarsed ei hapendu.

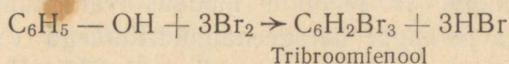
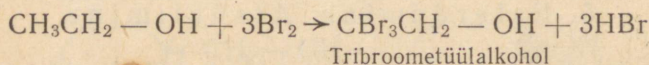


Fenoolid hapenduvad kergesti, eriti 2- ja 3-valentsed fenoolid, andes kinoidse struktuuriga ühendeid — kinoon:



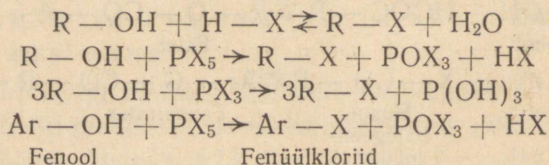
7. Asendusreaktsioonid.

a. Halogeenimine. Alkoholide ja fenoolide otsesel halogeenimisel läheb halogeen, asendades H-aatomeid, süsivesiniku radikaali ja bensooli tuuma:



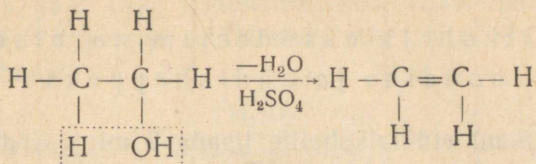
Broomvesi on mõnede fenoolide tõestamise rühmareaktiiviks.

b. Alkoholid moodustavad konts. halogeenvesinikhapetega ja fosforhalogeniididega süsivesinike halogeenenderivaate, fenoolid ainult fosforhalogeniididega:

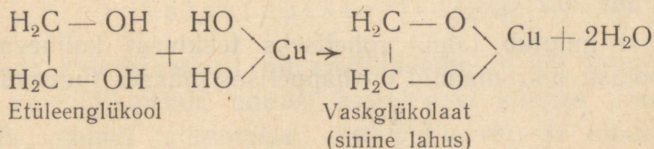


B. Alkoholide ja fenoolide erinevaid reaktsioone.

1. Alkoholid annavad dehüdratatsiooni tulemusel alapiirilisi süsivesinikke:

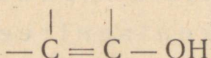


2. Kõik mitmevalentsed alkoholid lahustavad kuprihüdrosüüdi $\text{Cu}(\text{OH})_2$, andes sinise lahuse; seda reaktsiooni kasutatakse mitmevalentsete alkoholide tõestamiseks.



Fenoolid ei anna reaktsioone 1—2.

3. Kõik fenoolid moodustavad ferrikloriidiga (FeCl_3) iseloomulikke värvilisi kompleksühendeid; FeCl_3 on fenoolide rühma-reaktiiviks. Reaktsioon on tingitud fenoolides esinevast enoolrühmast:



4. Kõik fenoolid sulfureeruvad ja nitreeruvad kergemini kui vastavad aromaatsed süsivesinikud, andes vastavaid fenoolsulfohappeid ja nitrofenooli.

Alkoholide reaktsioone.

1. Na-metülaadi või -etülaadi moodustamine.

Umbes 0,1 g Na asetada katseklaasi, kuhu on valatud 2 ml veevaba metüül- või etüülalkoholi. Katseklaas sulgeda korgiga ja toru juhtida poolenisti veega täidetud katseklaasi.

Eraldub H_2 , mis süütamisel põleb värvitu leegiga. Kolbi jääb Na-metülaat, mis ülejäänud alkoholis lahustub ja jahutamisel kristalliseerub.

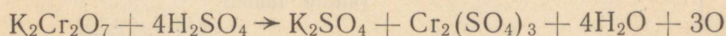
Reaktiivina on Na-metülaat parem kui Na-etülaat, sest viimane aja jooksul vaigustub.

Kui samasse katseklaasi valada 3—4 ml vett, siis värvub lahus alkoholaadi hüdrolüüsi tagajärjel tilga fenoolftaleiiniga punaseks.

2. Etüülalkoholi oksüdeerimine atseetaldehüüdiks ja äädikhappeks.

Umbes 0,5 ml etüülalkoholile lisada 2 ml $K_2Cr_2O_7$ lahust ja 1 ml kontsentreeritud väävelhapet ja ettevaatlikult soojendada. $K_2Cr_2O_7$ oksüdeerib alkoholi atseetaldehüüdiks. Nõrgas kontsentratsioonis on tekkinud aldehüüd healõhnaline, tugevasti kõhmapanev, vastumeelne. Atseetaldehüüd on värvitu vedelik, keemistemperatuur $20,2^\circ C$.

Ühtlasi muutub lahus roheliseks tekkivast kolmevalentsest kroomsoolast: bikromaadid on happelises lahuses tugevad hapendajad.



Vabaneva hapniku toimel hapendub etüülalkohol esmalt atseetaldehüüdiks ja lõpuks äädikhappeks.

3. Metüülalkoholi hapendamine formaldehüüdiks $K_2Cr_2O_7$ ja kontsentreeritud H_2SO_4 toimel.

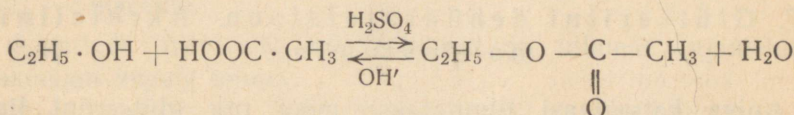
Soojendatakse katseklaasis mõni tilk metüülalkoholi ja $K_2Cr_2O_7$ lahust kontsentreeritud väävelhappega; oksüdeeritakse alkohol formaldehüüdiks, mis on tunda ta erilisest teravast lõhnast. (Reaktsioon analoogiline katsele 2.)

Edaspidisel soojendamisel formaldehüüd hapendub sipelghappeks. Kui hoida sinine märjastatud lakmuspaber katseklaasi suu kohal, värvub see sipelghappe aurudes punaseks. Sipelghape on tunda ka teravast lõhnast.

Lahus värvub tekkivast kolmevalentsest kroomsoolast roheliseks.

4. Äädikhappe etüülester äädikhappest ja etüülalkoholist kontsentreeritud väävelhappe toimetel.

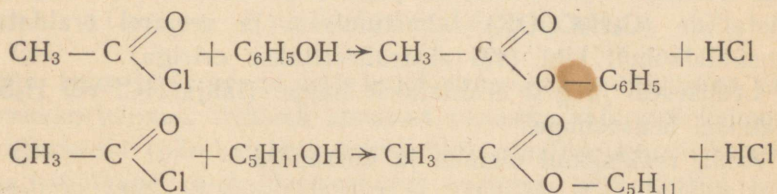
1 ml etüülalkoholi segada umbes sama mahu 98% äädikhappes, lisada paar tilka kontsentreeritud väävelhapet ja soojendada. Tekib äädikhappe etüülester, mis on tunda ta puuviljatalisest lõhnast.



5. Alkoholse või fenoolse OH tõestamine atsetüülkloriidiga.

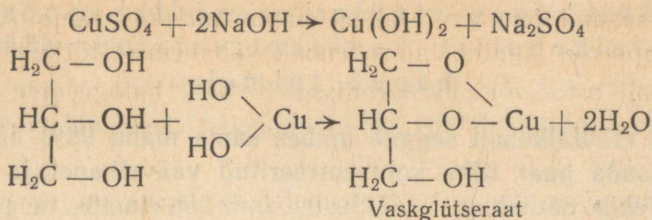
Lisada katseklaasis 1 ml amüülalkoholile või fenoolile tilga kaupa atsetüülkloriidi, ühtlasi katseklaasi külmas vees jahutades, siis, samuti jahutamisel, samapalju vett ja lõpuks NaOH vesilahust kuni nõrgalt leelise reaktsioonini. Alkoholi või fenooli olemasolu korral eraldub kerge vedelikuna segu pinnale healõhnaline ester.

Kui estrikiht ei eraldu, lisada peent NaCl, kuni ta enam ei lahustu. Atsetüülkloriid reageerib alkoholi või fenooli hüdroksüüliga tavaliselt energiliselt. Veevaba Na-atsetaadi lisamine soodustab reaktsiooni.



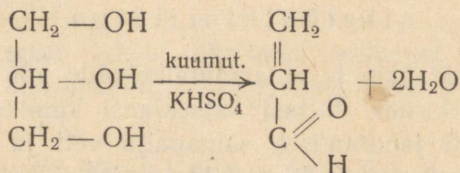
6. Cu(OH)₂ lahustumine glütseriinis. Vaskglütseraadi moodustumine. Mitmevalentsete alkoholide tõestamine.

Lisades ühele CuSO₄ lahuse tilgale 1 tilk NaOH lahust, sadeneb sinine Cu(OH)₂, mis glütseriini lisamisel lahustub tumesiniseks lahuseks. Moodustub vaskglütseraat:



7. Glütseriini dehüdratatsioon. Akroleiini moodustumine.

Kuiva katseklaasi tilgutatakse mõni tilk glütseriini, lisatakse juurde umbes 0,5 g KHSO₄. Loksutatakse ja soojendatakse ettevaatlikult gaasi leegil. Ilmneb terav akroleiini lõhn.



8. Bensüülalkoholi saamine bensaldehüüdist. (Cannizaro-Tiššenko reaktsioon.)

Suures katseklaasis loksutatakse kuni püsiva emulsioonini 5 g bensaldehüüdi ja 4,6 g KOH 3 ml vees ja jäetakse 12–15 tunniks seisma. Siis lisatakse pudrutaolisele massile vett kuni kristallide (C₆H₅COOK) lahustumiseni ja seejärel eraldatakse bensüülalkoholi kiht (või ekstraheeritakse eetriga).

Leelisest jäägist eraldatakse happe (lahja HCl või H₂SO₄) lisamisel bensoehape.

Anda reaktsiooni olemus ja võrrandid.

Fenoolide reaktsioone.

9. Fenooli lahustumine leelistes. Fenolaadi moodustumine

Asetada vähesesse vette tahket fenooli nii, et osa jääb lahustumatuks. NaOH vesilahuse lisamisel toimub lahustumine kiiresti, kuna reaktsioonil tekkinud Na-fenolaat lahustub vees kergemini kui fenool.

Kui saadud fenolaadi lahust hapustada kas lahja sool- või väävelhappega, muutub lahus fenooli vabanemise tõttu häguseks.

Fenooli orto- või paraasendisse — NO_2 , halogeenide jt. rühmade sisseviimine tõstab ühendi happelist iseloomu. Nii näiteks 2,4-dinitrofenool on happelisem kui fenool.

Pikriinhappe (2,4,6-trinitrofenooli) happesus on juba võrreldav karboonhapetega, ta moodustab alustega ja metallidega sooli — pikraate.

Kirjutada fenolaadi moodustumise ja viimase lagunemise reaktsioon hapete toimel.

10. Fenooli saamine salitsüülhapest.

See reaktsioon on analoogiline metaani ja bensooli saamisele vastavatest karboonhapetest või nende sooladest (dekarboksüleerumine).

Korgi ja toruga varustatud katseklaasi asetada 1—2 g tahket salitsüülhapet. Katseklaas kinnitatakse statiivile horisontaalselt ja kuumutatakse. Äravoolutoru teine ots asetatakse kuiva katseklaasi, kuhu koguneb vedel fenool. Tõestada eraldunud fenool ferrikloriidiga.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

11. FeCl_3 toime OH rühma sisaldavatesse ühenditesse. Fenoolide tõestamine.

Kõik fenoolid ja nende derivaadid annavad ferrikloriidiga iseloomulikke värvusi. Näiteks annavad peaaegu kõik o-dioksübensoolderivaadid (pürokatehhiinderivaadid) rohelist, fenool, samuti ka salitsüülhape (o-oksübensoehape) violetset, hüdrokinoon kollase värvuse jne.

Värvus on iseloomulik peamiselt vesilahuses.

a. Reaktsioon fenoolile: Lisades umbes 1 ml fenooli vesilahusele 1 tilk FeCl_3 vesilahust, tekib violetne värvus. HCl lisamisel kaob värvus.

b. Reaktsioon salitsüülhappele. Lisades 1 ml salitsüülhappe vesilahusele 1 tilk FeCl_3 vesilahust, värvub lahus violetseks.

OH c. Reaktsioon pürokatehhiinile: 1 ml pürokatehhiini vesilahusele juurde lisada tilk FeCl_3 vesilahust, tekib roheline värvus.

d. Reaktsioon resortsiinile: 1 ml resortsiini vesilahusele lisada juurde tilk FeCl_3 vesilahust. Tekib violetne värvus.

e. Reaktsioon hüdrokiinonile: 1 ml hüdrokiinooni vesilahusele juurde lisada tilk FeCl_3 vesilahust, tekib kollane värvus. Hüdrokiinon oksüdeerub FeCl_3 toimel kinooniks, mis on kollase värvusega.

f. Reaktsioon pürogalloolile: 1 ml pürogallooli vesilahusele juurde lisada tilk FeCl_3 vesilahust. Tekib punane värvus.

Kirjutada ülalloetletud fenoolide struktuurvalemid.

12. Broomi toime fenoolisse.

Lisades mõnele tilgale fenooli vesilahusele broomvett, sadeneb kollakasvalge 2,4,6-tribroomfenool.

Kirjutada reaktsiooni võrrand, arvestades, et hüdroksüülrühm on orto- ja para-suunaja.

Seda reaktsiooni kasutatakse bensofenooli ja ka teiste fenoolide kvalitatiivseks tõestamiseks. Sade ilmub veel lahjenduses 1:100 000. Kasutatakse ka fenoolide kvantitatiivseks määramiseks.

13. Fenooli nitreerimine. Pikriinhappe (2,4,6-trinitrofenooli) saamine.

Fenooli otsene nitreerimine lämmastikhappega on raskendatud, kuna fenool kergesti oksüdeerub ja vaigustub. Nende protsesside vähendamiseks fenool enne sulfureeritakse ja saadud fenool-sulfohapet siis juba nitreeritakse.

a. Fenooli sulfureerimine. 2 g tahkele fenoolile laias katseklaasis (või keeduklaasis) lisatakse 8 g (~4,2 ml) kontsentreeritud väävelhapet ($d = 1,84$). Segatakse ja soojendatakse vesivannis kuni on saadud ühtlane rohekas või pruunikas vedelik.

Kirjutada reaktsioonivõrrand, teades, et tekib monosulfohapu fenool.

b. Fenoolsulfohape nitreerimine (tõmbekapis). Saadud lahus valatakse segamisel tilgakaupa 5-ml-sse lämmastikhappesse ($d = 1,38 - 1,40$). Pärast seda soojendatakse reaktsioonisegu vesivannis kuni pruunide lämmastikhapendite eraldumise lõppemiseni ($\sim 0,5$ t). Lastakse jahtuda, siis valatakse reaktsiooniprodukt ~ 100 ml jäävette. Filtreeritakse Büchneri lehtril, pestakse väikese hulga (2 korda à 10—15 ml) külma veega ja kuivatatakse temperatuuril maksimaalselt 80° . Puhta produkti saamiseks võib kasutada ümberkristalliseerimist 50% alkoholi lahusest. Saagis 3—3,6 g.

Kirjutada o-fenoolsulfohape nitreerimisreaktsioon pikriinhappeks, teades, et ka sulforühm asendub nitrorühmaga.

14. K-pikraadi saamine.

0,5—1 ml pikriinhappe alkoholset lahust segatakse KOH alkoholse või vesilahusega — sadestub kollane K-pikraat. Filtreerida ja kuivatada. Osa asetada alasile ja taguda, teine osa kuumutada asbestvõrgul — mõlemal juhul toimub plahvatus või väga kiire põlemine.

15. Pikriinhappe värvivad omadused.

Pikriinhappe kuuma kontsentreeritud vesilahusesse asetada puuvilla- ja villatükike. Pärast pestakse vee ja seebiga.

Milline materjal värvub, milline mitte? Põhjendada seda teoreetiliselt. (Pikriinhapet kasutati varem kollase värvainena.)

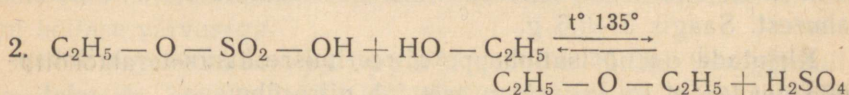
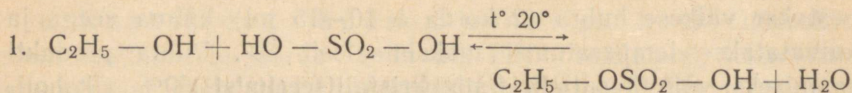
16. Etüüleetri valmistamine.

Kolbi valatakse 15 ml etüülalkoholi ja segamisel lisatakse vähehaaval 15 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Tilklehtrisse valatakse 35 ml etüülalkoholi. Kolbi kuumutatakse baboo-lehtril kuni 135° -ni ja kui algab destillatsioon, lastakse tilklehtrist samapalju alkoholi juurde tilkuda, kuipalju teda vastuvõtjasse destilleerub, säilitades leegi reguleerimisega temperatuuri $135 - 140^\circ$. Destillaat kogutakse jääveega jahutatud vastuvõtjasse. Destillatsioon lõpetatakse ca 20—25 ml destillaadi kogunemisel.

Koos eetriga destilleerub vähesel määral etüülalkoholi, vett ja SO_2 ning teisi lisandeid. Destillaat jaguneb kahte kihti. Eetrikiht

eraldatakse jaotuslehtis veest, pestakse 10% Na₂CO₃ lahusega (SO₂ jälgede eemaldamiseks), siis veega ja kuivatatakse väikeses korgiga suletud kolvis veevaba kaltsiumkloriidiga. Selget eetrit destilleeritakse fraktsioonkolvist, kogudes fraktsiooni temperatuuril 35°.

Reaktsioonid:



Reaktsioon kulgeb H₂SO₄ katalüüsisel, kusjuures alati regeenererub H₂SO₄. Väävelhape muutub lahjemaks vabanenud vee toimel. Sellepärast on tarvis perioodiliselt asendada uue väävelhappega.

17. Etüülalkoholi eraldamine segust ja alkoholi sisalduse määramine destillaatides.

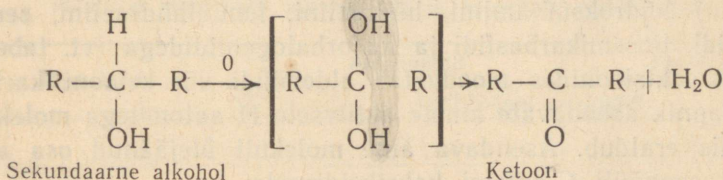
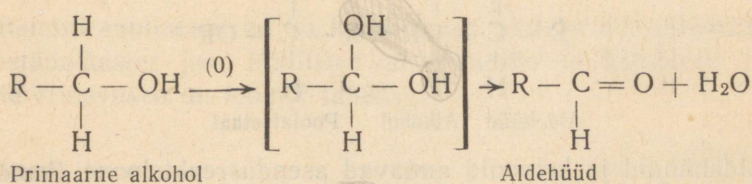
150 ml lahjendatud piiritust valatakse destillatsioonikolbi, lisatakse mõni keedukivike, kolb suletakse deflegmaatoriga, avatakse ettevaatlikult veekraan ja segu kuumutatakse traatvõrgul nii, et destillatsioon toimuks rahulikult. Temperatuuri jälgides ja kogujat vahetades kogutakse neli fraktsiooni, mõõtes silindriga fraktsioonide hulka milliliitrites. Püknomeetriga määratakse I ja II fraktsiooni erikaal ja tehakse vastava tabeli järgi kindlaks fraktsioonide alkoholi sisaldus. Kõik andmed koondatakse tabelisse:

Fraktsioonid	Temperatuur	Hulk ml	Erikaal	Alkoholi %	Põlev või mittepõlev
I	75°—80°				
II	80°—85°				
III	85°—90°				
IV	90°—100°				

Joonistada destillatsiooniseadme skeem.
Fraktsioonidega teha põlemiskatsed.

VI. ALDEHÜÜDID JA KETOONID

Aldehüüdid on primaarsete, ketoonid sekundaarsete alkoholide hapendusproduktid.



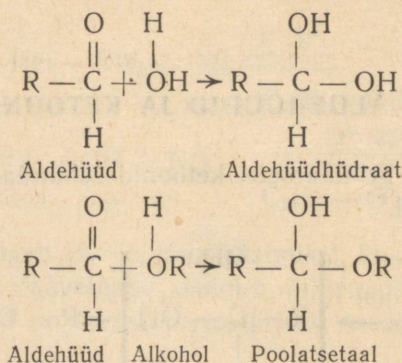
Nii aldehüüdid kui ketoonid on karbonüülrühm, =CO, mille tõttu neile on omased rida liitumis- ja asendusreaktsioone. Aldehüüdid on karbonüülga seotud H-atom ja seetõttu aldehüüdid hapenduvad kergesti vastavateks karboonhapeteks, olles seega tugevateks taandajateks.

Tähtsamateks aldehüüdid hapendamise-, järelkult ka nende tõestamisreaktiivideks on leelisene kuprihüdroksüüdi suspensioon (Trommeri järgi), kuprihüdroksüüdi lahus leelistatud kaaliumnaatriumtartraadis (Fehlingi järgi) ja ammoniakaalne hõbenitraadilahus (Tollensi järgi). Aldehüüdid annavad ka fuksiinvärvilishappe lahusega (Schiffi reaktiiviga) punavioletse värvuse. Ketoonid neid reaktsioone ei anna, kuna analoogilistel tingimustel nad ei hapendu ega moodusta liitumisprodukte.

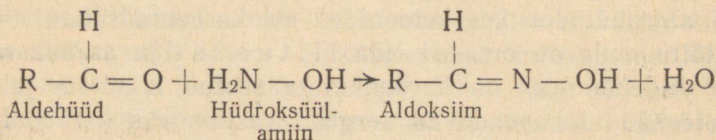
Aldehüüdid ja ketoonid liituvad vesinikuga, veega, tsüaanvesinikuga, bisulfiitiga, ammoniaagiga, alkoholidega ja aldehüüdid (vaata tabel).

Peale selle aldehyüdid polümeriseeruvad kergesti: formaldehyüd paraformaldehyüdiks, atsetaldehyüd paraldehyüdiks jne.

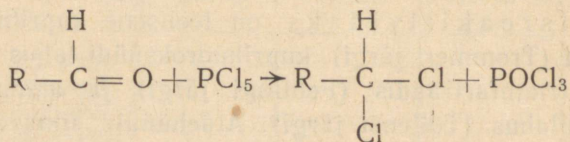
Liitumisreaktsioonides liitub liidetava H aatom alati aldehyüdi või ketooni karbonüülrühma hapnikuga hüdrosüüliks, liidetava molekuli ülejäänud osa aga karbonüüli C-aatomiga:



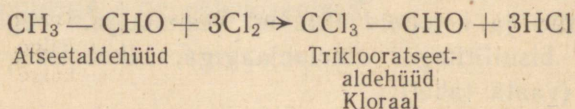
Aldehyüdid ja ketoonid annavad asendusreaktsioone (kondenseeruvad) hüdrosüülamiini, hüdraziini, fenüülhüdraziini, semikarbaasiidi, tiosemikarbaasiidi ja fosforhalogeniididega (vt. tabel). Asendusreaktsioonides moodustab aldehyüdi või ketooni karbonüüli hapnik asendavate ainete aktiivsete H aatomitega molekuli vett, mis eraldub. Asendava aine molekuli ülejäänud osa aga liitub karbonüüli C-aatomi kaksiksidemele:



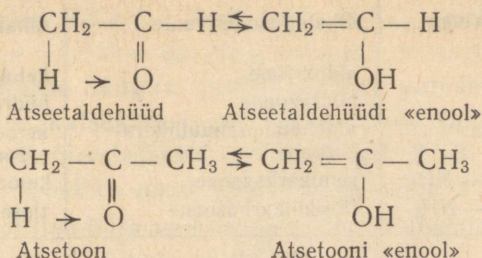
Reaktsioon fosforhalogeniididega toimub järgmiselt:



Aldehyüdide või ketoonide halogeenimisel asenduvad nende radikaali H aatomid:



Aldehüüdid ja ketoonid tautomeriseeruvad, s. t. esinevad üheaegselt molekuli keto- ja enoolkujundina, mis on vastastikku dünaamilises tasakaalus:



Samuti enoliseeruvad ka ketohapped, näiteks atseetäädikhape, atseetäädikester jne. Põhilised aldehüüdide ja ketoonide omaduste erinevused on toodud tabelis 1.

Tabel 1

Põhilised erinevused aldehüüdide ja ketoonide reaktsioonides

Reaktiivid	Aldehüüdid	Ketoonid
	Reaktsiooni produktid	
1	2	3
Hapendumisreaktsioonid		
Ammoniaakaalse hõbenitraadiga (Ag ₂ O)	hapenduvad vastavateks hapeteks, taandades Ag (hõbepeegli reaktsioon)	ei hapendu, ei taandu
Kuprihüdrosüüdi või Fehlingi lahusega	hapenduvad vastavateks hapeteks, taandudes Cu või Cu ₂ O	ei hapendu, ei taandu
Liitumisreaktsioonid		
H ₂	primaarne alkohol (taandumine)	sekundaarne alkohol (taandumine)
H ₂ O	aldehüüdihüdraat	ei kulge
HCN	aldehüüdtsüaanhüdriin ehk oksünitriil	oksünitriil
NaHSO ₃	aldehüüdbisulfit derivaat	ketoonbisulfit derivaat
Fuksiinvärvilishappega	punakasvioletne värvus	ei värvu
Aldehüüdidega	aldoolid	ei kulge
Polümerisatsioon	polümeerid	ei kulge

1	2	3
---	---	---

Hapniku asendamine = CO rühmas:

Fosforhalogeenderivaatidega (PCl ₅)	dihalogeenderivaate	dihalogeenderivaate
NH ₂ OH	aldoksiime	ketoksiime
H ₂ N — NH ₂	hüdrazoone	hüdrazoone
H ₂ N — NH — C ₆ H ₅	aldehüüdi fenüülhüdrazoone	ketooni fenüülhüdrazoon
H ₂ N — NH — CO — NH ₂	semikarbazoon	ketooni semikarbazoon
H ₂ N — NH — CS — NH ₂	tiosemikarbazoon	tiosemikarbazoon

Vesinike asendamine radikaalis:

Halogeniseerimine	Halogeenaldehüüd	Halogeenkatoon
-------------------	------------------	----------------

Värvusreaktsioonid

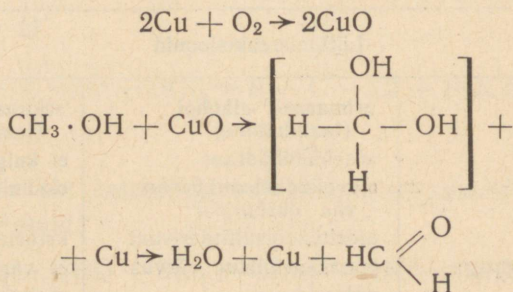
Nitroprussidnaatriumlahus	ei värvu	punase värvuse
---------------------------	----------	----------------

Aldehüüdide reaktsioone.

1. Formaldehüüdi saamine metanoolist.

Katseklaasi valatakse mõni tilk metanooli. Viimase ülihulk valatakse katseklaasist nii välja, et ainult katseklaasi seinad märguvad metanoolist.

Gaasileegis kuumutatakse punase hõõgeni rullikeeratud punasest vasest võrk ja asetatakse ruttu katseklaasi, milles on metanool. Vasehapendi toimel hapendub metanool formaldehüüdiks:



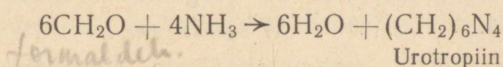
2. Atseetaldehüüdi saamine etüülalkoholi hapendamisel.

Katseklaasi, mis on varustatud äravoolutoruga, asetatakse 0,5 g peenestatud $K_2Cr_2O_7$, 2 ml lahja H_2SO_4 ja 2 ml etüülalkoholi. Katseklaas suletakse korgiga, millesse on asetatud äravoolutoru, ja asetatakse längus statiivklambri vahele. Äravoolutoru asetatakse teise katseklaasi, milles on 2—3 ml vett, peaaegu kuni põhjani. Soojendatakse ettevaatlikult 2—3 minutit, mille vältel kogujas vedeliku maht suureneb peaaegu 2 korda.

Saadud destillaadi ja vee seguga teha atseetaldehüüdi tõestamise reaktsioone. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

3. Formaldehüüd ammoniaagi (urotropiini ehk heksametüleentetramiini) valmistamine.

Lisades mõnele ml formaldehüüdi vesilahusele portselankausis NH_4OH lahust kuni ammoniaagi lõhnani, saadakse vee aurustamisel vesivannil tahke kondensatsiooni produkt urotropiin ehk heksametüleentetramiin:



Hapete mõjul tekib vastupidine reaktsioon: urotropiin ühineb veega, andes formaldehüüdi ja NH_3 , viimane ühineb happega vastavaks ammooniumsoolaks.

Tõestada tekkinud produktid. Selleks lisada urotropiini vesilahusele 50% H_2SO_4 ja keeta mõni minut. Tekkinud formaldehüüd on tunda lõhnast. Peale keetmist ja jahutamist juurde lisada 20% $NaOH$ kuni leeliseses reaktsioonini ja uuesti keeta. Eraldub NH_3 , mis on tunda lõhnast (või tõestada niisutatud lakmuspaberiga).

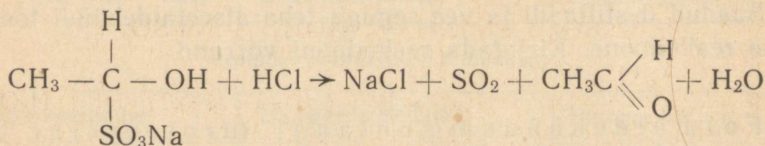
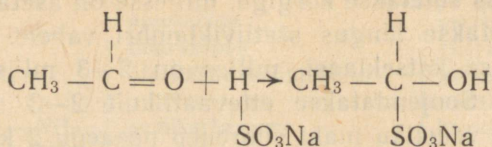
Väljendada kõik toimunud protsessid reaktsioonivõrrandites.

4. Aldehüüdi või ketooni bisulfit-ühendi saamine.

2—3 ml aldehüüdile või ketoonile (atseetaldehüüd, atsetoon, bensaldehüüd jne.) lisatakse 4—5 ml kontsentreeritud naatrium- või kaaliumbisulfiti-lahust ja loksutatakse energiliselt. Kuumene-

nud segu jahutatakse külma veega. Tekkinud valge sade kogutakse filtrile ja kuivatatakse filterpaberi vahel.

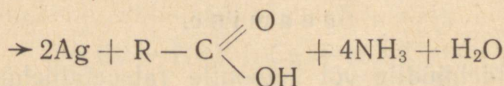
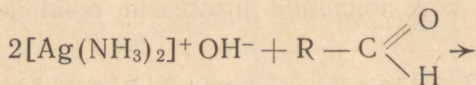
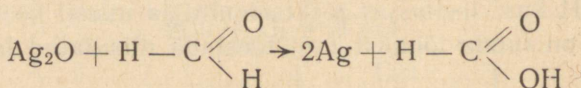
Kui saadud bisulfit-ühendit käsitleda lahja soolhappega, on eralduv SO_2 tunda lõhnast, vabanev aldehüüd aga on tõestatav vastavate reaktiividega.



5. Aldehüüdide taandav toime ammoniakaal- sesse hõbenitraadi lahusesse. Hõbepeegli reaktsioon.

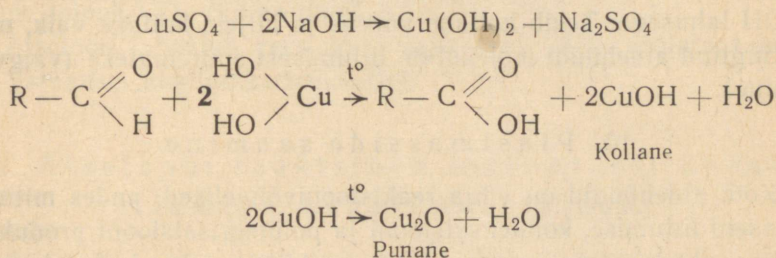
Kõik aldehüüdid hapenduvad kergesti, toimides hapendajatesse taandavalt.

Kui näiteks lisada ammoniakaalsele hõbenitraadi lahusele mõnda aldehüüdi (näit. atsetaldehyüdi, formaldehyüdi või mõnda muud) siis sadeneb lahuse nõrgal soojendamisel katseklaasi seinte metalne hõbe kas amorfse halli pulbrina või hõbepeeglina, aldehüüd aga hapendub vastavaks happeks. Seda reaktsiooni annavad kõik ühendid, millede esineb aldehüüdrühm, samuti ka ketoosid (fruktoos). Ketoonid ei anna seda reaktsiooni.



6. Aldehüüdide taandav toime kuprihüdrosüüdisse leeliseses keskkonnas, Cu_2O sadenemine. Trommeri reaktsioon.

1—2 ml atseetaldehüüdi või formaldehüüdi lahusele lisatakse katseklaasis pool mahuosa lahjat leeliselahust ja siis tilkhaaval 3% vasesulfaadi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) lahust kuni sademe tekkimiseni, mis loksutamisel ei lahustu. Segu soojendatakse keemiseni. Tekkinud sade muutub kollaseks (CuOH) ja jätkuval soojendamisel punaseks (Cu_2O):



Formaldehüüdilahus antud tingimustel taandab $\text{Cu}(\text{OH})_2$ kuni ühevalentse vasehapendini või metalse vaseni. Vabanev hapnik hapendab aldehüüdi vastavaks karboonhappeks.

7. Aldehüüdide reaktsioon fuksiinväävlis- happega. Schiffi reaktsioon.

Katseklaasi valatakse mõnda aldehüüdi, nagu formaliini või atseetaldehüüdi ja lisatakse juurde ca 1 ml fuksiinväävlis-
happe reaktiivi. Aldehüüdide toimel ilmub sinakaspunane värvus, mis lahja soolhappe toimel muutub sinakasvioletseks; värvus püsib formaldehüüdilahusega kaua, atseetaldehüüdiga valastub varsti.

Reaktiivis sisaldub naatriumbisulfiti ja fuksiini värvitu liitumisprodukt, mis aldehüüdiga moodustab kinoidse struktuuriga punakasvioletse värvusega liitumisprodukti.

Reaktsioon fuksiinväävlis-
happega on väga iseloomulik ja tundlik aldehüüdidele. Kasutatakse aldehüüdide tõestamiseks. Ketoonid seda reaktsiooni ei anna.

8. Bensaldehüüdi kerge hapendumine.

Uuriklaasile asetada mõned tilgad bensaldehüüdi ja jätta seisma. Mõne aja pärast õhu hapniku toimel on aldehüüd hapendatud vastavaks tahkeks happeks — bensoehappeks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

9. Aldehüüdide vaigustumine kontsentreeritud leeliste toimel.

Katseklaasis soojendatakse mingit aldehüüdi kontsentreeritud NaOH lahusega. Tekib kollane värvus ja hiljem kollane vaik, mis on tingitud aldehüüdi molekulide liitumisest suuremateks (vaigustumine).

10. Plastmasside saamine.

Kõik aldehüüdid on väga reaktsioonivõimelised, andes mitmesuguseid liitumise, kondensatsiooni ja polümerisatsiooni produkte. Selline aldehüüdide omadus leiab praktilist rakendust tehnikas vaikude, lakkide ja plastmasside tootmisel.

Katse 1. Väikesesse keeduklaasi valada 10 ml 40% formaliini ja sama hulk küllastatud aniliinhüdrokloriidi ($C_6H_5NH_2 \cdot HCl$) vesilahust. Kohe asetada klaasi keskele püsti klaaspulk. Saadakse tihe mass, mis on formaldehüüdi ja aniliini kondensatsiooni produkt.

Katse 2. Suurde katseklaasi asetada 4—5 g tahket fenooli, lisada 10 ml formaliini ja 1—2 ml kontsentreeritud NH_4OH . Segu soojendada ja kui tekib vaik, valada vesi ära — saadakse bake-liitvaik. See asetada katseklaasis kuivatuskappi, kus see umbes 1,5 tunni pärast polümeriseerub kõvaks massiks.

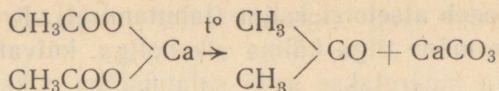
Katse 3. 3 g karbamiidi segada 3 g kontsentreeritud HCl, 1—3 ml veega ja 5 g furfurooliga. Mass valatakse mingisse vormi ja jahutatakse, et vältida liiga ägedat reaktsiooni. Kui mass kõvastub, siis soojendada aeglaselt kuni 100° -ni, reaktsiooni täielikuks lõpetamiseks.

Ketoonide reaktsioone.

11. Atsetooni valmistamine Ca-atsetaadist.

Kuumutada mõni gramm kuivatatud Ca-atsetaati raskestisulavast klaasist katseklaasis või retordis, juhtida tekkivad aurud

klaastorukesega teise katseklaasi, mida vajaduse korral külmas vees jahutada. Vastuvõtjasse kondenseerub mõni tilk vedelikku, peamiselt atsetooni, mis vähesel määral esinevate kõrvalproduktide sisalduse tõttu on kõrbelõhnaline.



Destillaadis tõestada atsetooni nitroprussiidnaatriumi lahusega või jodoformi tekkimise reaktsiooniga. Jäägist katseklaasis eraldub happe toimele CO_2 (kihisemine).

Atsetoon lahustub vees, kust saab teda välja soolata lahuse küllastamisel kaaliumkarbonaadiga.

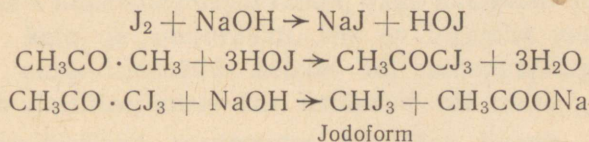
12. Atsetooni reaktsioon nitroprussiidnaatriumiga. Legali reaktsioon.

1 ml atsetooni vesilahusele lisatakse mõni tilk nitroprussiidnaatriumi 10%-list lahust ja mõni tilk 10% NaOH lahust. Hästi loksutada ja hapustada äädikhappega, tekib tumepunane värvus. Kasutatakse atsetooni tõestamiseks uriinis.

Sama reaktsiooni annavad ka mitmed teised ketoonid.

13. Atsetooni reaktsioon joodiga. Jodoformi saamine. Liebeni reaktsioon.

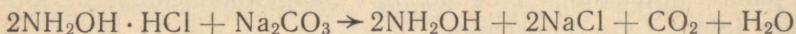
1—2 ml atsetooni vesilahusele lisada 1 ml NaOH lahust ja tilgakaupa J lahust kaaliumjodiidis kuni tekib kollane värvus või kollane jodoformi sade.



Seda reaktsiooni kasutatakse atsetooni kvantitatiivseks määramiseks. Alkoholid annavad sama reaktsiooni soojendamisel. Tihti kasutatakse seda reaktsiooni etüülalkoholi tõestamiseks.

14. Atsetoon-oksiimi saamine.

Avarasse katseklaasi valada 5 ml vett ja lahustada selles 1 — 1,5 g hüdroksüülamiinhüdrokloriidi ja 1,5 g veevaba naatriumkarbonaati. Jahutatud lahusele lisada juurde 1 ml atsetooni. Mõne aja pärast sadeneb atsetoonoksiim (jahutamisel). Kristallid kogutakse, pestakse mõne tilga külma alkoholiga, kuivatatakse filterpaberi vahel ja määratakse selle sulamistäpp. Oksiimi sulamistäpp 60° C. Naatriumkarbonaadi toimet saadakse vaba hüdroksüülamiin

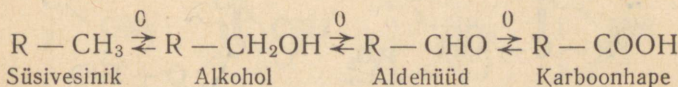


Hüdroksüülamiin moodustab atsetoon-oksiimi.

Kirjutada vastava reaktsiooni võrrand.

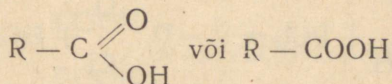
VII. KARBOONHAPPED

Orgaanilised karboonhapped on kas süsivesinike, primaarsete alkoholide või aldehüüdide hapendumise produktid (sama C-aatomite arvu juures ahelas). Täielikul hapendumisel on lõpp-produktideks CO_2 ja H_2O .



Karboonhapete taandamisel kulgevad vastassuunalised reaktsioonid.

Vastavalt molekulis esinevate karboksüülide arvule jagunevad nad ühe-, kahe- ja mitmealuselisteks hapeteks. Ühealuselist karboonhapet võib kõige üldisemal kujul väljendada järgmiselt:

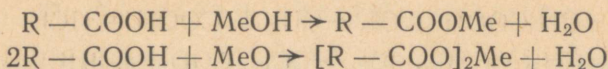


Orgaanilisi happeid klassifitseeritakse C-aatomite ahela ehituse järgi atsüklilisteks ehk alifaatseteks, tsüklilisteks ja heterotsüklilisteks. Küllastatuse astme järgi jagunevad nad piirilisteks ja alapiirilisteks. Kui karboonhapete süsivesiniku radikaalis esineb veel teisi funktsionaalseid rühmi, nagu halogeen-, hüdroksüül-, aldehüüd-, keto- ja amiinrühmi, siis on tegemist vastavalt kas halogeen-, oksü-, aldehüüd-, ketoon- või amiinohapetega. Nad on veeauruga destilleerimisel kas lenduvad või mitte.

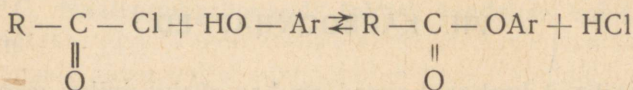
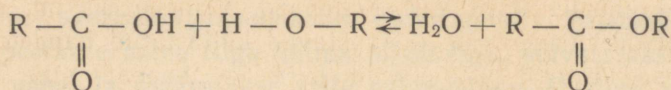
Karboksüülrühma reageerides saadakse hapete anhüdriide, halogeenanhüdriide, estreid, amiide ja soolasid.

Ühealuseliste karboonhapete tähtsamaid reaktsioone on:

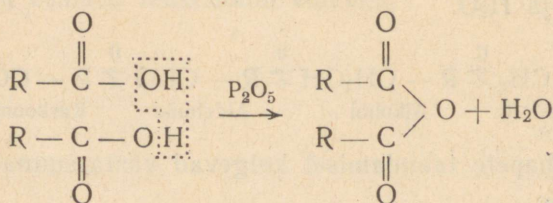
1. Nende dissotsieerumine vesilahuses ning soolade moodustumine metallide, leeliste, karbonaatide ja hapenditega:



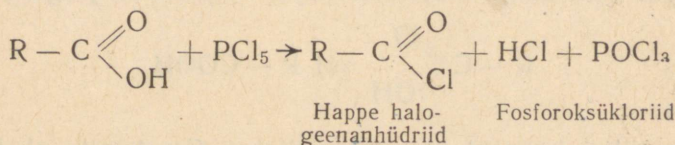
2. Estrite moodustumine (vt. estrid).



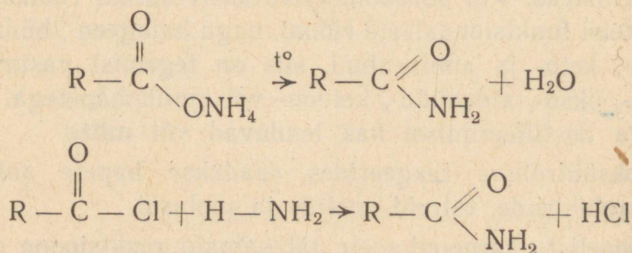
3. Anhüdriidide moodustumine vett siduvate ainete (P_2O_5) toimel:



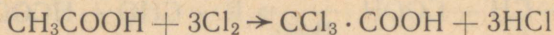
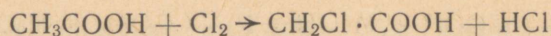
4. Hapete halogeenanhüdriidide moodustumine fosforhalogeeniididega ($\text{PCl}_3, \text{PCl}_5$):



5. Amiidide saamine hapete ammoniumsoolade kuumutamisel või halogeenanhüdriididest NH_3 toimel:

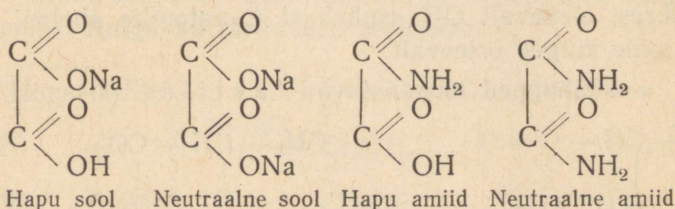


6. Halogeenhapete (halogeen asub happe süsivesinikradikaalis) moodustumine:

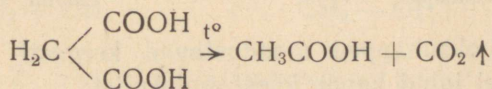


Kõiki ülaltoodud reaktsioone annavad ka küllastumata ehk alapiirilised ühealuselised karboonhapped. Erinevuseks on, et nad paremini dissotsieeruvad kui vastavad küllastatud happed. Neile on omased liitumisreaktsioonid ja kerge hapendumine samuti kui alapiirilistele süsivesinikele.

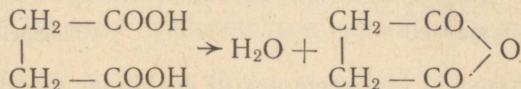
Mitmealuselised karboonhapped annavad samu reaktsioone kui küllastatud ühealuselised karboonhapped, erinevus seisneb selles, et sooli, amiide, estreid võib saada, vastavalt karboksüülide arvule, mitu rida (hapusid ja neutraalseid).



Erinevalt ühealuselistest hapetest dekarboksüleeruvad kahealuselised karboonhapped kuumutamisel kergesti, eriti need, kus karboksüülid asuvad ühe ja sama C aatomi juures:



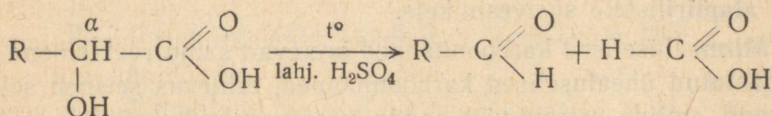
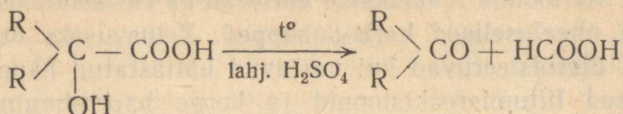
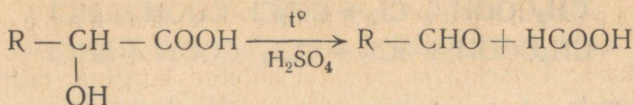
Vee eraldamisel moodustavad happe anhüdriide, näiteks maleiin-, merivaik-, glutaar- ja ftaalhape.



Oksühapete reaktsioone.

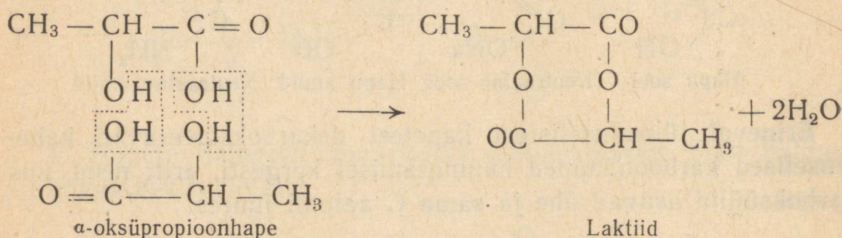
Oksühapped annavad samuti kõiki reaktsioone, mis olenevad karboksüül- ja hüdroksüülrühmast, peale selle aga veel mõningaid reaktsioone, mis on omased ainult oksühapetele.

1. α -oksühapped lõhustuvad kuumutamisel mineraalhappega sipelghappeks ja vastavateks aldehüüdideks või ketoonideks:

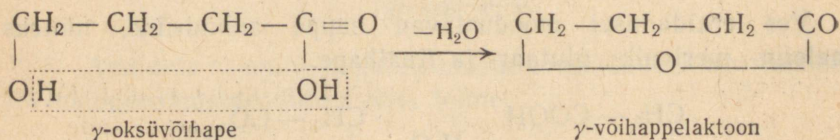


2. α -, β -, γ - ja δ -oksühapped kuumutamisel anhüdroseeruvad, kusjuures, olenevalt OH asukohast C aatomite ahelas, anhüdroseerumine kulgeb erinevalt:

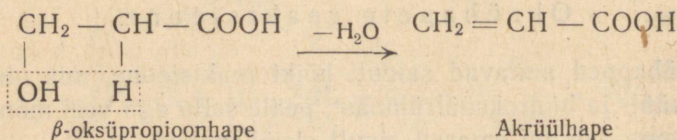
a. α -oksühapped moodustavad laktiide (sisemisi estreid):



b. γ - ja δ -oksühapped moodustavad kergesti laktoone; vesi eraldub sel juhul happe ühest molekulist:

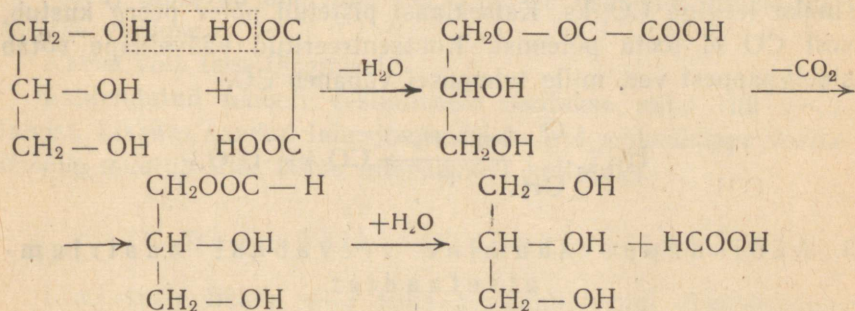


c. β -oksühapetest ühe veemolekuli eraldudes moodustuvad alapiirilised happed:



1. Sipelghappe saamine oksaalhapest.

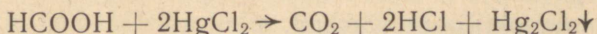
Mahukasse katseklaasi, mis on suletud korgiga, millest käib läbi painutatud klaastoru destillaadi ärajuhtimiseks, asetatakse 3 g tahket oksaalhapet ja 3 g glütseriini. Katseklaas kinnitatakse klambriga statiivi külge lüngus asendis. Segu soojendatakse ettevaatlikult. Peale oksaalhappe lahustumist algab äge gaasi eraldumine. Kui algab happe destilleerumine, lisatakse katseklaasi veel 2 g oksaalhapet ja jätkatakse ettevaatlikult kuumutamist, asetades äravoolutoru teise katseklaasi kuni põhjani, milles on 2 ml vett. Teist katseklaasi jahutatakse võimalikult külma veega. Destillatsiooni jätkatakse, kuni segu katseklaasis muutub mustaks ja kuni on saadud ca 2 ml destillaati, mida kasutatakse järgmisteks katseteks. Kulgevad järgmised reaktsioonid:



2. Sipelghappe omadused.

a. Sipelghappe taandav toime raskemetallide sooladesse.

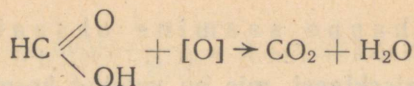
Sipelghappe lahusele lisada sublimaadi (HgCl_2) lahust. Mitte väga hapust lahusest sadeneb soojendamisel valge sade — kalomel:



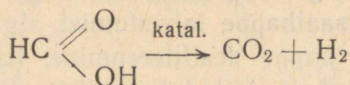
See reaktsioon, algul valge Hg_2Cl_2 ja hiljem halli Hg sadestamine, on iseloomulik sipelghappele. Sipelghape annab ka hõbepeegli reaktsiooni nagu aldehüüdid.

b. KMnO_4 toime sipelghappesse.

1 ml lahjale sipelghappe lahusele lisada 1 ml lahja väävelhappe lahust ja tilgakaupa KMnO_4 lahust. Soojendamisel kaob KMnO_4 violetne värvus ja eraldub CO_2 .

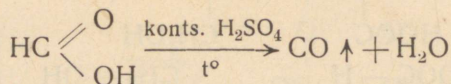


Lagunemine CO_2 eraldamisega sünnib ka kolloidaalselt dispersete metallide Pt, Pd ja Au mõjul:



c. Kontsentreeritud väävelhappe toime sipelghappesse.

1 ml kontsentreeritud sipelghapet soojendada 2 ml kontsentreeritud väävelhappega, eraldub CO (laboratoorne CO valmistamise viis), mis põlemasüütamisel katseklaasi suu kohal põleb sinaka leegiga CO_2 -ks. Katseklaasi pistetud põlev peerg kustub, sest CO ei toeta põlemist. Kontsentreeritud väävelhape võtab sipelghapest vee, mille tulemusel vabaneb CO.



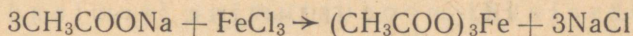
3. Äädikhappe saamine veevabast naatriumatsetaadist.

Umbes 4 g tahket veevaba naatriumatsetaati asetatakse kuiva kolbi, valatakse üle ca 5 g kontsentreeritud väävelhappega ja kolb ühendatakse korgi abil äravoolutoruga, mille ots asetatakse teise katseklaasi, mida jahutatakse jäävega. Katseklaas kinnitatakse klambri vahele statiivi külgi längus asendis ja kuumutatakse kas asetatuna liivavanni või gaasileegil, kuni saadakse 2—4 ml destillaati. Destillaati identifitseeritakse lõhna, hapu reaktsiooni ja ferrikloriidiga.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

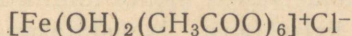
4. Äädikhappe ja atsetaatide reaktsioon ferrikloriidilahusega. Ferriatsetaadi hüdroolüüs.

Kui naatriumatsetaadilahusele või sööbeleelisega neutraliseeritud äädikhappe lahusele katseklaasis lisada 1—2 tilka ferrikloriidilahust, tekib esmalt veripunane ferriatsetaat:



Ferriatsetaat
veripunane

mis kohe osaliselt hüdrolüüsib, andes kompleksühendi — pruunikaspunase heksaatsetaadi:



Viimane hüdrolüüsib soojendamisel täielikult lahustumatuks aluseliseks ferriatsetaadiks $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{FeOH}$.

5. FeCl_3 toime α -oksühappesse.

Hüdrosühapped, eriti α -hüdrosühapped (piimhape, viinhape ja teised) annavad ühe tilga FeCl_3 lahuse lisamisel intensiivselt kollase värvuse.

Katset võib teha järgmiselt:

Lahjendatud fenooli vesilahusele lisatakse mõni tilk FeCl_3 lahust. Lisades saadud lahust vähesel hulgal α -oksühappe vesilahusele, muutub lilla lahus intensiivselt kollaseks.

6. Bensoöülkloriidi hüdrolüüs.

1 ml veele lisada 4—5 tilka bensoöülkloriidi (bensoehappe klooranhüdriidi) ja loksutada. Reaktsiooni ei toimu — tilgad langevad põhja. Soojendada segu ja keeta kuni bensoöülkloriidi tilkade kadumiseni. Siis jahutada külmas vees — sadestuvad bensoehappe kristallid.

Võrrelda bensoöülkloriidi ja atsetöülkloriidi reageerimist veega (erinevused).

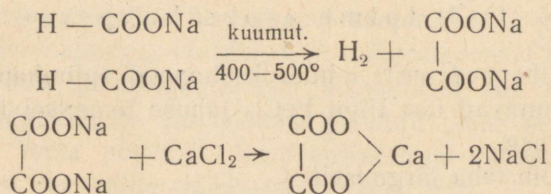
Teha sama katse, võttes vee asemel 2 n NaOH lahust. Võrrelda seda eelmise katsega. Miks viimasel katsel ei eraldu bensoehappe sadet? Kirjutada mõlema katse reaktsiooni võrrandid.

7. Oksaalhappe dekarboksüleerimine

Mõni gramm (ca 2 g) oksaalhapat kuumutada katseklaasis, mis on suletud korgiga, mida läbib gaasi ärajuhtimistoru. Viimase ots asetatakse teises katseklaasis olevasse baariumhüdrosüüdi lahusesse. Eralduva gaaside segu toimel tekib baariumkarbonaadi sade. Tekkiva gaasi süütamisel põleb ta helesinise leegiga (CO). Kirjutada reaktsiooni võrrand.

8. Oksalaadi moodustumine formiaadist.

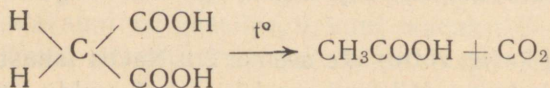
Umbes 1 g veeta naatriumformiaati kuumutada kuivas katseklaasis. Eraldub vesinik, mis plahvatades süttib, kui lähendada gaasileegile. Peale mõneminutilist kuumutamist jahutatakse ja loksutatakse, jääk lahustatakse mõnes milliliitris vees nõrgal soojendamisel. Teises katseklaasis lahustatakse vähe naatriumformiaati. Mõlemasse katseklaasi valatakse nüüd vähe kaltsiumkloriidi lahust. Kaltsiumoksalaadi valge sade ilmub aine lahuses, mis saadi kuumutamisel.



9. Maloonhappe dekarboksüleerimine.

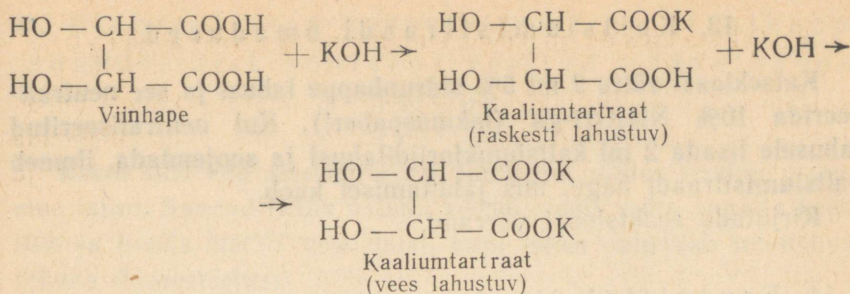
Kahealuseliste karboonhapete (kus mõlemad karboksüülid asuvad ühe ja sama süsiniku juures) kuumutamisel toimub dekarboksüleerumine ja saadakse ühealuseline karboonhape. Seda reaktsiooni annavad näiteks oblikhape ja maloonhape.

Kui 0,5 g maloonhapet kuumutada katseklaasis sulamistemperatuurini (135°), toimub CO₂ eraldumine ja tekib terav äädikhape lõhn:



10. Kaaliumbitartraat ja kaaliumtartraat.

1 ml viinhappe lahusele lisada 1 tilk fenoolftaleiini lahust ja lasta büretist tilkhaaval juurde kaaliumhüdrosüüdi lahust. Varsti tekib kristalne hapu viinhapu kaaliumi (kaaliumbitardaadi) sade. Edasisel kaaliumhüdrosüüdilahuse lisamisel leelise reaktsiooni lahustub tekkinud sade täielikult. Saadud lahust kasutatakse järgnevatel katsetel.



11. Viinhappe ja kuprihüdrosüüdi vaheline toime.

Vähesele vasesulfaadi lahusele katseklaasis lisada tilkhaaval naatriumhüdrosüüdi. Saadud $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sademele lisada juurde eelmisest katsest saadud neutraalset kaaliumtartraadi lahust. Kuprihüdrosüüd lahustub, moodustades kaaliumtartraadiga tumesinise vase komplekssoola lahuse.

Sama komplekssool esineb ka Fehlingi lahuses, mida kasutatakse aldehüüdide ja süsivesikute tõestamiseks.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

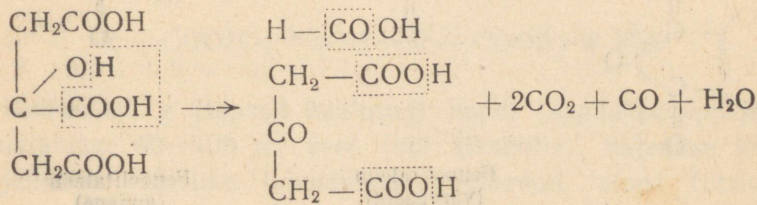
12. Sidrunhappe lõhustamine.

Asetada katseklaasi, mis on varustatud gaasijuhtimise toruga, vähe sidrunhapet ja 20–30 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 ning kinnitada katseklaas längus statiivi külge.

Peale seda võtta teise katseklaasi 5 ml barüütveti ja kolmandasse NaOH -lahusega valastatud joodilahust.

Kuumutades esimest katseklaasi, juhtida lõhustumisprodukte nii teise kui kolmandasse katseklaasi. Jälgida, mis toimub? Tõestada lõhustumisprodukte.

Kuumutamisel väävelhappega sidrunhape lõhustub CO_2 , CO ja atsetooniks:



13. Kaltsiumtsitraadi omadused.

Katseklaasi võtta 2 ml 5% sidrunhappe lahust ja see neutraliseerida 10% NH_4OH -ga (lakmuspaber!). Kui neutraliseeritud lahusele lisada 2 ml kaltsiumkloriidilahust ja soojendada, ilmneb kaltsiumtsitraadi hägu, mis jahutamisel kaob.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

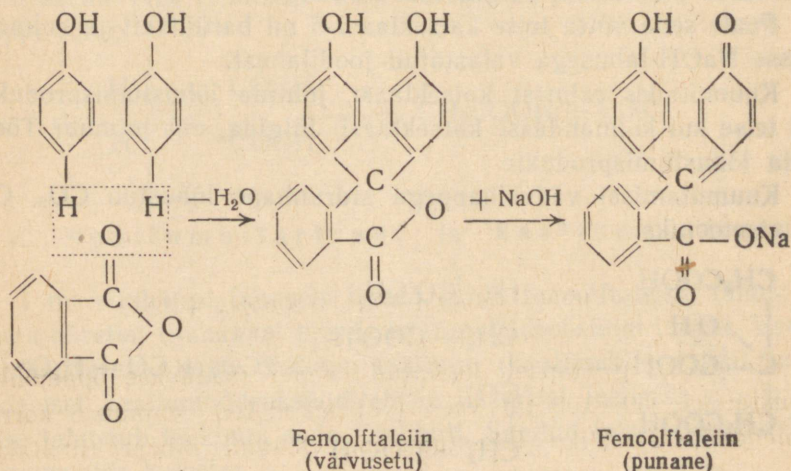
14. Fenoolftaleiin fenoolist ja ftaalhappe anhüdriidist kontsentreeritud väävelhappe toimel.

Ftaleiinid on ftaalhappe anhüdridi ja fenoolide kondensatsiooni produktid. Väga tähtsaks ftaleiinide grupi esindajaks on fenoolftaleiin — indikaator.

Fenoolftaleiini saadakse ftaalhappe anhüdridi ja fenooli kondensatsioonil vett siduvate ainete (näit. väävelhappe) manulusel.

Katseklaasis lisada peenestatud ftaalhappe anhüdriidile sama hulk tahket fenooli ja 4—5 tilka kontsentreeritud väävelhapet. Segu soojendada ettevaatlikult nii, et ta mitte väga tumedaks ei muutuks. Saadud lahus valada keeduklaasi külma vette ja siis lisada NaOH vesilahust seni, kuni lahus muutub tekkinud fenoolftaleiini isomeriseerumise tõttu intensiivselt lillakaspunaseks.

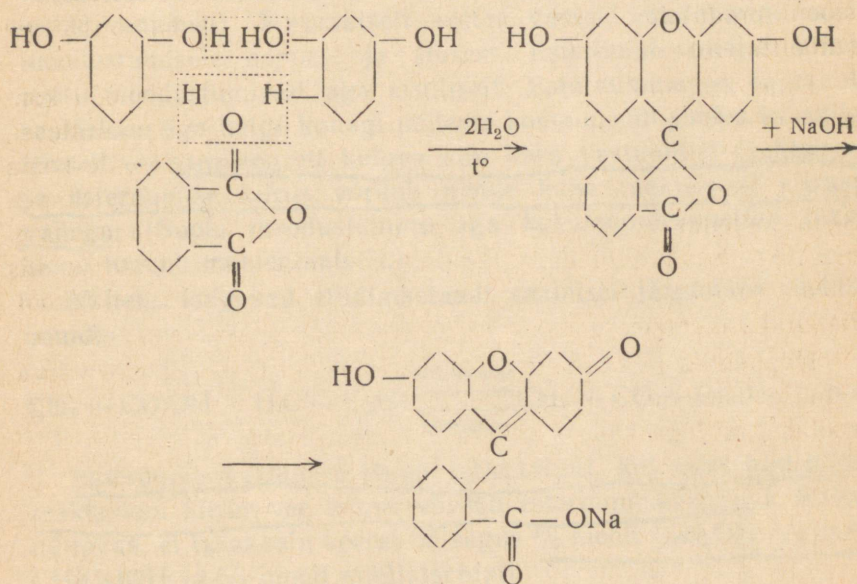
Happelises ja neutraalses keskkonnas on fenoolftaleiin värvusetu, leelises aga isomeriseerub kinoidse struktuuriga soolaks, millega kaasub lillakaspunane värvus.



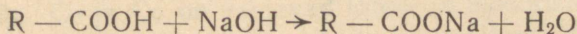
15. Fluorestseini resortsiinist ja ftaalhappe anhüüriidist kontsentreeritud väävelhappe toimel.

Katse läbi viia analoogiliselt eelmisele, võttes fenooli asemel resortsiini. Saadud lahus valada keedüklaasis vette, segada hoolikalt ja lisada NaOH vesilahust, kuni lahus omandab intensiivse roheka fluorestsentsi.

Resortsiin kondenseerub ftaalhappega fluorestseiiniks, mis omades leelises lahuseses kinoidset struktuuri, tugevasti fluorestseerib.



16. Ekvivalentkaalu (EK) määramine.



Umbes 0,2 g (täpselt kaalutud) hapet (saadakse õppejõult) lahustatakse 50–100 ml vees (või alkoholis), vajaduse korral soojendades, täieliku lahustumiseni. Saadud lahust tiitritakse

0,1 n NaOH lahusega 2—3 tilga fenoolftaleiini manulusel. Kui vaja, tuleb määrata ka ca 0,1 n NaOH lahuse normaalsus (K).

Ekvivalentkaal arvutatakse valemist:

$$EK = \frac{\text{aine kaalutis} \cdot 1000}{\text{kulunud } 0,1 \text{ n NaOH lahuse ml} \cdot K}$$

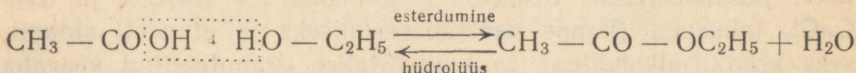
Kui EK korrutada happe molekulis sisalduvate karboksüülide arvuga (aluselisusega), leitakse analüüsitud happe molekuli kaal. Leida määramiseks antud happe molekulikaal.

VIII. ESTRID.

Esterdamine.

Estrid on alkoholide ja hapete anhüüriidid. Nad moodustuvad viimastest vee eraldudes (vaata alkoholide ja karboonhapete keemilisi omadusi). Formaalselt võttes vastab esterdamine soola moodustumisele hapest ja alusest. Esterdumisprotsess erineb soola moodustumisest aga sisuliselt. Esterdamine on tasakaalu reaktsioon ega kulge kunagi mõlema komponendi suhtes kvantitatiivselt — samaaegselt kulgeb siin kaks vastupidist reaktsiooni ja esterdamise kiirus võrdub nende kahe reaktsiooni kiiruste vahega. (Soola moodustumine aga kui ionidevaheline reaktsioon toimub momentaalselt.)

Näiteks kulgevad etüülatsetaadi saamisel järgmised reaktsioonid:



Esterdumisreaktsioon jõuab tasakaaluni, kui estri hüdrolüüsi reaktsiooni kiirus vee toimel võrdub esterdamiskiirusega. Katsed näitavad, et tasakaalu korral on segus $\frac{1}{3}$ mooli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\frac{1}{3}$ mooli CH_3COOH ja $\frac{2}{3}$ mooli etüülatsetaati.

Esterdumisreaktsioon allub massitoime seadusele:

$$\frac{C_A \cdot C_H}{C_E \cdot C_V} = K$$

C_A , C_H , C_E ja C_V on vastavad lähte- ja moodustunud produktide kontsentratsioonid; K on reaktsiooni konstant. Valem võimaldab võetud lähteainetest arvutada estri saagist. Valemist näeme, et estri hulk saadakse seda suurem, mida rohkem on segus alkoholi või hapet, või mida paremini seotakse vesi ja eemalda-

takse reaktsiooni segust moodustuv ester (pideval destilleerimisel).

Vett eemaldava vahendina kasutatakse kontsentreeritud H_2SO_4 , HCl gaasi jne.

Kõige kergemini esterduvad primaarsed, raskemini sekundaarsed ja kõige raskemini tertsiaarsed alkoholid (Menšutkin).

Estrid on tihti madala keemistäpiga, värvusetud, neutraalsed, meeldiva lõhnaga vedelikud.

Estrid hüdrolüüsuvad veega, eriti kergesti aga leelistega, alkomponentideks.

Esterdamiseks kasutatakse sageli hapete asemel hapete halogeenanhüdriide ja anhüdriide. Esterduvad samuti fenoolid ja teised hüdroksüülderivaadid, nagu näiteks oksühapped.

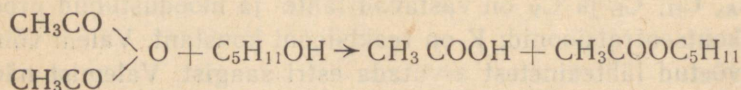
Omandada esterdamise mehhanism ja harjutada esterdamise ja hüdrolüüsi reaktsioonide kirjutamist.

1. Etüülatsetaadi valmistamine.

Destillatsioonikolbi valatakse 10 ml etanooli ja 10 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Soojendatakse kuni 140° (termomeetri ots vedelikus). Tilklehtrisse asetatakse 50 ml alkoholi ja 50 ml äädikhape segu. Destilleerides lastakse segu kolbi tilkuda sel määral (kraaniga reguleerides), kui palju üle destilleerub. Estriga koos destilleerub üle vähe etanooli ja äädikhapet. Destillaat valatakse jaotuslehtrisse. Pestakse järgimööda 2% Na_2CO_3 ja 50% $CaCl_2$ lahusega (hape neutraliseerimiseks ja etanooli sidumiseks kristall-alkoholina) ja kuivatatakse granuleeritud veevaba $CaCl_2$ -ga. Lõpuks destilleeritakse keevast vesivannist, kogudes fraktsiooni keemistäpiga $76-77^\circ$.

2. Amüülatsetaadi saamine äädikhape anhüdriidiga.

Mõnele tilgale amüülalkoholile lisada sama palju äädikhape anhüdriidi ja soojendada. Mõne aja järel tekib iseloomulik amüülatsetaadi lõhn:



Veevaba Na-atsetaadi lisamine soodustab reaktsiooni.

3. Glütseriini esterdamine lämmastikhappega. Glütseriintrinitraadi (nitroglütseriini) valmistamine. (Mürgine! Ettevaatust!)

Segatakse 10 g kontsentreeritud väävelhapet 6 g lämmastikhappega ($d = 1,52$), jahutatakse põhjalikult ja lisatakse tilga-kaupa, segades ja jahutades, 4 g jahutatud glütseriini.

Märkus: Kuna kontsentreeritud hapete kaalumise on tülikas, siis iga praktikanf arvutab antud kaalulised hulgad üle mahulisteks (ml) ja alles siis need segatakse, nagu eespool märgitud.

Glütseriini juurdelisamise lõppedes valatakse segu keeduklaasi kuni 50 ml külma vette. Põhja langeb raske vedelikuna tekkinud ester. Happeline lahus valatakse dekandeerimisel ära, estrit aga pestakse 10% soodalahusega hapete kõrvaldamiseks ja siis uuesti veega sooda kõrvaldamiseks. Saadud ester eraldatakse veest klaaskapillaari või väikese lahutuslehtri abil ja tehakse järgmised katsed.

a. Mõni tilk estrit asetatakse asbestvatile või nõõrile ja asetatakse leeki. Ester põleb energiliselt pika leegiga.

b. Tükk vatti niisutatakse estriga, asetatakse alasile ja lüüakse haamriga; toimub tugev plahvatus.

Kirjutada glütseriini esterdamise reaktsiooni võrrand.

4. Bensüülatsetaadi saamine.

5 g bensüülalkoholi $C_6H_5CH_2OH$, 10 g äädikhappe anhüdrüidi $(CH_3CO)_2O$ ja väike hulk (0,8 g) veeta CH_3COONa soojendada 2 tundi püstjahutiga varustatud kolvis. Reaktsiooniprodukt valatakse vette, õline kiht eraldatakse, pestakse 10% soodalahusega, kuivatatakse ja destilleeritakse vaakumis. $Kt_{760} = 216^\circ$, $kt_{26} = 110^\circ$, $kt_{10} = 92-93^\circ$, $d_4^{18} = 1,058$.

Puhta bensüülatsetaadi lõhn meenutab jasmiooni. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

5. Metüülsalitsülaadi valmistamine.

10 g salitsüülhapet, 10 g metüülalkoholi ja 5 g kontsentreeritud H_2SO_4 viiakse ümarkolbi ja segu kuumutatakse tagasivoolu-jahutiga varustatud kolvis vesivannil ühe päeva jooksul. Kolvist

destilleeritakse ester veeauruga kuni destillaat muutub ühtlaseks ja selgeks.

Destillaat valatakse lahutuslehtrisse ja küllastatakse naatriumkloriidiga (100 ml vedeliku kohta ca 30 g).

Eraldatud ester kuivatatakse seejärel veevaba naatriumsulfaadiga, filtreeritakse.

Saagis: 92%.

Metüülsalitsülaad on värvusetu, iseloomuliku lõhnaga, raskesti vees, kergesti alkoholis ja eetris lahustuv vedelik, mille $kt_{760} = 222^{\circ} \text{C}$. Erikaal: 1,185 — 1,190.

6. Atsetüülsalitsüülhappe (aspiriini) valmistamine.

1 g tahket salitsüülhapet ja 2 g äädikhappe anhüdriidi segada katseklaasis ühtlaseks seguks. Siis lisada 2 tilka kontsentreeritud väävelhapet ja soojendada segu vesivannis 35° -ni, kuni salitsüülhappe lahustumiseni. Edasisel soojendamisel ca 45° -ni sadeneb aspiriin. Kristallpuder lahjendatakse kolvis 20 ml veega ja kuumutatakse peaaegu keemiseni (lahustub aspiriin ja laguneb äädikhappe anhüdriidi ülihulk). Jahutamisel sadeneb kristalne aspiriin. Viimane kogutakse filtrile, pestakse veega SO_4 -vabaks ja kuivatatakse. Saadud valged nõeljad või lehtjad kristallid on happelise reaktsiooniga. Sulamistäpp: $134\text{—}136^{\circ}$.

Kui 0,1 g aspiriini keeta 3 minutit 1 ml 10% NaOH-ga ja saadud lahus peale jahutamist hapustada, siis sadeneb valge kristalne salitsüülhappe, mis sulab temperatuuril $155\text{—}157^{\circ} \text{C}$.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

7. Bensoehappe etüülestri (etüülbensoadi) saamine.

Bensoüülkloriidi kasutatakse sageli alkoholide ning primaarsete ja sekundaarsete amiinide tõestamiseks (Schotten-Baumann'i reaktsioon). Samuti kasutatakse teda atsüülimiseks (bensoüleerimiseks, s. t. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -rühma sisseviimiseks).

Katseklaasis segatakse 1 ml bensoüülkloriidi ja 2 ml etüülalkoholi (soojenemist ei esine); erinevus atsetüülkloriidist. Saadud lahus lisatakse vähehaaval, 1—2 minuti, jooksul 3 ml 20% NaOH lahusele energilisel segamisel. Segu soojeneb, bensoüül-

kloriidi lõhn kaob ja pinnale kerkib meeldivalt lõhnav etüülbensoaat.

Sama katse läbi viia ka butüül- ja isomüülalkoholiga. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

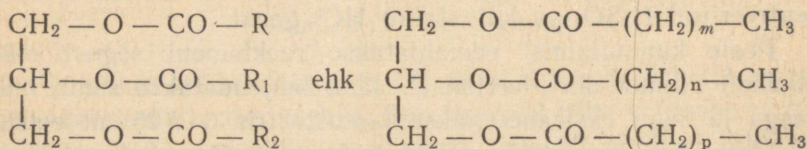
8. Dietüülftalaadi ftaalhappe dietüülestri valmistamine.

Ümärkolbi, mis on varustatud püstjahutiga ja on ühendatud HCl-gaasi saamise aparatuuriga, asetatakse 25 g ftaalhappe anhütriidi, 50 ml etüülalkoholi ja 5 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Segu soojendatakse ca 3 tundi vesivannil, juhtides kolbi kontsentreeritud H_2SO_4 -ga kuivatatud HCl gaasi.

Peale kuumutamist eemaldatakse reaktsiooni segust etüülalkoholi ülihulk destilleerimisel. Jääk lahjendatakse sama mahu veega ja segu ekstraheeritakse jaotuslehtis 3·à 25 ml eetriga. Eraldatud ja ühendatud estri ekstrakt neutraliseeritakse loksutamisel 10%-se Na_2CO_3 -lahusega ja kuivatatakse veevaba $CaCl_2$ -ga. Viimasest eraldatakse ekstrakt filtrimisel ja sellest eeter destilleerimisel. Jääk on dietüülftalaat, mida puhastatakse destilleerimisel vaakumis (15 mm Hg). Värvusetu vedelik. Estri $kt_{760} = 298-299^\circ$, $kt_{15} \text{ mm Hg} = 160-162^\circ$. Kasutatakse ka sääsetõrjevahendina.

IX. RASVAD JA RASVÖLID.

Rasvad ja rasvõlid on kolmevalentse alkoholi glütseriini ja rasvhapete estrite — triglütseriidide segud. Nende üldvalem on:

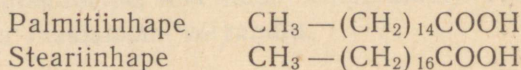


kus R, R₁ ja R₂ on rasvhapete süsivesinike radikaalid, mis moodustavad rasvhapete atsüülrühmi.

Glütseriin on rasvade ja rasvõlide alaline koostisosa. Hapest sisalduvad rasvades ja rasvõlides peamiselt paaris C aatomite arvuga alifaatsed karboonhapped, nagu võihape, kaproon-, kaprüül- ja kapriinhape (võis, kookosõlis), lauriin- ja müristiinhape (searasvas), aarahhiin- (maapähklis) ja beheenhape (sinepiõlis).

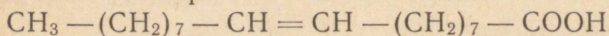
Teistest sagedamini esinevad 16 ja 18 C-aatomiga happed:

Küllastatud happed:

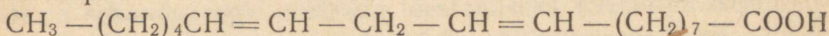


Küllastumata happed:

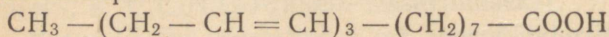
Öli- ehk oleiinhape



Linoolhape



Linoleenhape

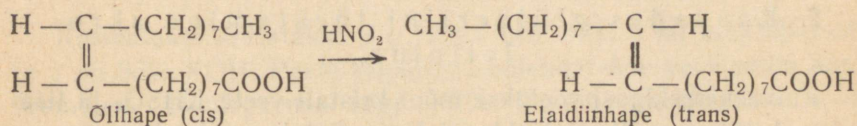


Peale triglütseriidide sisaldub rasvades vähesel hulgal ka vabu rasvhappeid, seebistumatuid aineid (kolesteriin), värvaineid ja vitamiine (A-vitamiin).

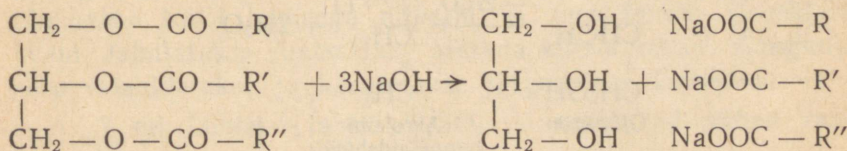
Rasvade sulamistäpp sõltub sellest, missugused rasvhapped kuuluvad nende koostisse. Rasvad, mille koostises on valdavas enamikus küllastatud tahked karboonhapped, nagu palmitiin- ja steariinhape, on tahked (lamba- ja veiserasv). Rasvad, mille koostises on valdavas enamikus küllastumatud vedelad karboonhapped (oleiin-, linool- ja linoleenhapped) on vedelad. Neid nimetatakse rasvõlideks.

Rasvad ja rasvõlid vees ei lahustu, küll aga mitmesugustes orgaanilistes lahustites (eetris, bensiniis, atsetoonis, tetrakloor-süsinikus jne.).

Oma küllastatuse astmelt jagunevad rasvad kahte rühma: «mittekuivavateks» ja «kuivavateks» rasvõlideks. Esimesed sisaldavad suurel määral õlihape glütseriide ja, määratuna õhukese kihina mõnele pinnale, ei kuiva (oliiv-, maapähkli-, mandliõli). «Kuivavad» rasvõlid sisaldavad peamiselt linool- ja linoleenhapete glütseriide, mistõttu määratuna õhukese kihina «kuivavad» kergesti, moodustades õhukese kile. Sellepärast kasutatakse viimaseid värvnitsa valmistamiseks (linaseemne-, kanepi-, tungaõli jne.). Mittekuivavaid õlisisid võib kuivavatest eritleda elaidiinhappe reaktsiooniga, mis põhineb sellel, et mittekuivavates õlides rohkesti sisalduv vedel õlihape isomeriseerub lämmastikushappe toimele tahkeks elaidiinhappeks. Viimane on õlihape trans-isomeer.



Kõik rasvad hüdrolüüsuvad hapete, eriti kiiresti aga sööbeleeliste toimele glütseriiniks ja vastavate karboonhapete soolade seguks — seebiks (vt. katse 3). Naatriumleelisega seebistamisel saadakse tahke, kaaliumleelisega — pehme seep.



Rasvade tõestamiseks tehakse seebistamise katse alkoholse KOH lahusega. Puhas rasv annab vees lahustuva, hästi vahutava seebilahuse; mineraalõlid ei seebistu.

Säilitamisel rasvad rääsistuvad ehk mõrkjenevad autoksüdatsiooni tagajärjel, mille tulemusel rasvad omandavad ebameeldiva lõhna, maitse ja muutuvad toiduks kõlbmatuks. Rasvade autoksüdatsiooni soodustavad õhk, valgus, niiskus ja temperatuur.

Rääsistumisel võivad kulgeda kaks protsessi. Esimene neist põhineb alapiiriliste rasvhapete oksüdatsioonil, mille tagajärjel moodustuvad peroksüüdid ja hiljem, happe molekuli C-atomite ahela katkedes, aldehüüdid (epihüdriinaldehüüd). Teises protsessis moodustuvad β -ketokarboonhapped, mis peale dekarboksüleerumist annavad metüülketoone. Rasvade autoksüdatsiooni võib jälgida vastavate reaktsioonidega (Kreisi reaktsioon).

Rasvade iseloomustamiseks kasutatakse sulamistäpi ja happe-seebistumis-, jood- ning peroksüüdarvu määramist.

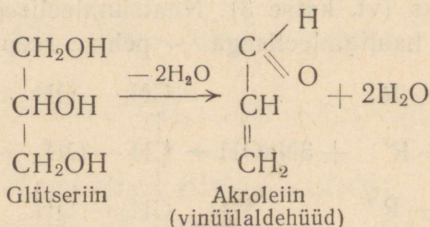
1. Elaidiinhappe reaktsioon mittekuivavate õlide tõestamiseks.

Vähesele hulgale õlihappele või mittekuivavale rasvõlile lisatakse veidi NaNO_2 küllastatud lahust ja 20% väävelhapat. Mõne aja järel muutub segu püdelaks. Kuivavad õlid seda reaktsiooni ei anna.

Seletada reaktsiooni mehhanismi ja kirjutada õlihappe isomeriseerumise võrrand.

2. Rasvades glütseriini tõestamine akroleiinina.

Kuiva katseklaasi võetakse mõni kristall veeta KHSO_4 ja lisatakse 1 tilk rasvõli. Katseklaasi kuumutatakse tuel kuni terava lõhnaga aurude tekkimiseni, mis on akrolejinist tingitud; viimane tekib glütseriinist vee eraldumisel KHSO_4 toimel.



Katset tehakse ka rasva seebistamisel peale seebi eraldamist järelejäänud vedelikuga, mida enne soolhappega neutraliseeritakse.

3. Rasva seebistamine leelisega vesilahuses.

Lähteained: mitmesugused rasvad.

Väikesesse portselankaussi asetatakse 3 g rasva ja 5—7 ml kontsentreeritud NaOH. Segu soojendatakse asbestvõrgul või liivavannil kuni nõrga keemiseni 20—30 minutit (hästi segades). Aurunud vesi asendatakse aeg-ajalt destilleeritud veega, säilitades algmahtu.

Umbes 20 minuti pärast proovitakse seebistumise täielikkust. Selleks valatakse 2—3 tilka reaktsioonisegu katseklaasi, lisatakse 5—6 ml kuuma destilleeritud vett ja soojendatakse, pidevalt loksutades. Kui seep vees täiesti lahustub, rasva mitte eraldades, on rasva seebistumine lõppenud. Vastasel korral tuleb segu veel soojendada ja uuesti proovida seebistumise täielikkust.

On seebistumine täielik, siis lisatakse seebiliimile (reaktsiooni-produktile) juurde kuuma küllastatud NaCl lahust (alalisel segamisel). Jahutatakse. Seep koguneb vedeliku pinnale ja tardub jahutudes. Saadud seep eraldatakse ja kasutatakse edaspidisteks katseteks (vt. punkt 4).

Seebist vabanevad mineraalhapete toimel rasvhapped. Ca- ja Mg-soolade toimel sadenevad vees lahustumatud Ca- ja Mg-seebid.

4. Rasva seebistumine alkoholse leelisega.

Katseklaasi asetatakse 3 g rasva (või õli), 3 ml etüülalkoholi ja 3 ml 30% KOH. Peale segamist soojendatakse vesivannis kuni keemiseni. Homogeense segu tõttu toimub seebistumine 3—5 minuti jooksul.

Tehakse seebistumise täielikkuse proov (nagu eelmises katses).

Saadud püdelale vedelikule lisatakse kuuma keedusoolalahust ja segatakse. Segust eraldub vedeliku pinnale seep. Katseklaas täidetakse NaCl lahusega niipalju, et seep tõuseb katseklaasi avani. Jahutatakse (katseklaas asetada külma vette). Hanganud seep eemaldatakse ja kasutatakse järgmisteks katseteks.

1. 2 ml lahust + lahjat H_2SO_4 — eralduvad vabad rasvhapped.

2. 2 ml lahust + NaCl küllastumiseni. Seep soolatakse välja.

3. 2 ml lahust + $CaCl_2$ lahust — sadeneb vees mittelahustuv Ca-seep.

4. 2 ml lahust + pliiatsetaadi lahust, sadeneb valge pliiseep, mis soojendamisel muutub veidi sitkemaks. Pliiseepe kasutatakse plaastrite valmistamisel.

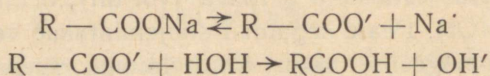
Vesi- või alkoholses lahuses (pärast seebi eraldamist järelejäänud vedelikus) tõestatakse kuprihüdrosüüdiga, peale selle neutraliseerimist kontsentreeritud HCl-ga, glütseriini. Saadakse sinine lahus.

5. Seebi hüdrolüüs.

Umbes 1 g saadud seepi lahustatakse soojendamisel 4—5 ml destilleeritud vees ja sadestatakse korduvalt NaCl-ga. Jahutatakse ning hangunud seep kogutakse filterpaberile ja pressitakse kuivaks.

Tükike selliselt kuivatatud seepi asetatakse kuiva katseklaasi, lisatakse 1—2 ml alkoholi ja loksutatakse segu 2 tilga fenoolftaleiiniga. Alkoholine seebilahus võib ainult vähe roosaks värvuda. Kui sellele lahusele lisada aga 3—5 ml vett, muutub punane värvus intensiivsemaks. Alkoholses lahuses on seep väga vähe dissotsieerunud, lahuse lahjendamisel veega suureneb seebi hüdrolüüs vähe dissotsieeritud rasvhapete tekkimisega. (Fenoolftaleiin teeb kindlaks OH' liia tekkimise lahuses.)

Seebi hüdrolüüs veega kulgeb järgmiselt:

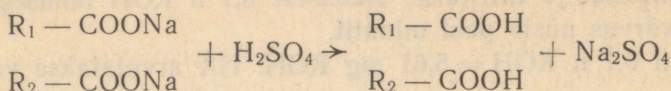


6. Rasvhapete eraldamine seebist.

Eelmisel katsel väljasoolatud seebist lahustatakse umbes 1 gramm 5—6 ml destilleeritud vees. Lisatakse 1:5 lahjendatud väävelhapet ja katseklaas seguga asetatakse keeva vesivanni (keeduklaasi) nii, et seebilahuse pind oleks allpool vesivannis oleva vee pinda. Rasvhapped eralduvad vedeliku pinnale. Peale rasvhapete eraldumist võetakse katseklaas välja, lisatakse niipalju vett, et rasvhapped tõusevad peaaegu katseklaasi ava ääreni, ja katseklaas asetatakse külma vette.

Päevalilleseemneõlist eraldatud rasvhapped jäävad peale jahutamist vedelaks ja on lõhnatud, andes vaid vähese sademe. Võist

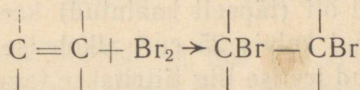
eraldatud rasvhapped moodustavad pehme segu. Loomarasvast eraldatud rasvhapped on tahked (steariinhape).



7. Rasvade küllastumatuse määramine.

Katse tehakse mitme rasvaga. 2 tilka igast uuritavast rasvast (tahke rasv sulatatakse soojendades) lahustada kuivas katseklaasis 1 ml CCl_4 -s. Peale seda lisada büretist Br_2 -lahust CCl_4 -s kuni segu Br_2 -lahust enam ei valata.

Tehakse kindlaks Br_2 -lahuse hulk, mis kulus kuni ühtlase heleoranž värvuse saamiseni. Tulemused korraldada tabeliks tõusva küllastumatuse järgi. Reaktsiooni kohaselt liidab iga kaksikside kaks aatomit broomi:



Rasvade küllastumatust hinnatakse veel nn. joodarvuga. Joodarvuks nimetatakse joodi hulka grammides, mille seob 100 g mingit rasva või rasvõli.

8. Riknenud rasvõli või rasva tõestamine. Kreisi reaktsioon.

Katsutisse võetakse 2 ml soolhapet (erikaal 1,19), 2 ml rasvõli (või rasva) ja 2 ml floriglutsiini lahust eetris (1 : 1000). Segatakse loksutamisel. Mõne minuti möödudes värvub soolhappe kiht vastavalt riknemise astmele violetseks või punaseks, mis ka veega lahjendamisel püsib. Värvuse tingib epihüdroinaldehüüdi kondenseerumine resortsiiniga.

Katse teha mitme rasvaga.

9. Happearvu määramine.

Happearv (HA) näitab, mitu milligrammi KOH kulub 1 g rasvas sisalduvate vabade rasvhapete neutraliseerimiseks.

Määramine: Umbes 5 g (täpselt kaalutud) ainet lahus-

tatakse 50 ml etanooli ja eetri segus (10 + 40), mis eelnevalt on neutraliseeritud 0,1 n KOH lahusega, segule lisatakse 1 ml fenoolftaleiinilahust ja tiitritakse alkoholse 0,1 n KOH lahusega, kuni roosa värvus püsib pool minutit.

1 ml 0,1 n KOH = 5,61 mg KOH. HA arvutatakse valemist:

$$HA = \frac{K \cdot 5,61}{a}$$

K = 0,1 n KOH hulk milliliitrites,

a = võetud aine kaalutis grammides.

Happearv tõuseb rasvade autoksüdatsiooni suurenedes.

10. Seebistumisarvu määramine.

Seebistumisarv (SA) näitab, mitu milligrammi KOH kulub 1 g rasvas sisalduvate vabade rasvhapete neutraliseerimiseks ja estrite seebistamiseks.

1—2 g rasva või õli (täpselt kaalutud) keedetakse tagasivoolujahutiga varustatud kolvis 25 cm³ alkoholse 0,5 n KOH lahusega 1/2 tundi. Võetud leelise liigi tiitritakse tagasi 0,5 n HCl lahusega indikaatori fenoolftaleiini manulusel.

SA arvutatakse järgmisest valemist:

$$SA = \frac{K \cdot 28}{a}$$

K = 0,5 n KOH lahuse hulk milliliitrites, mis kulub rasva hüdrolüüsiks,

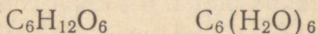
a = võetud rasva kaalutis grammides,

Arvutada, kui palju kulub sööbeleelist x kg rasva seebistamiseks?

X. SÜSIVESIKUD.

Süsivesikud ehk sahhariidid on taimedes väga levinud ja nad etendavad taime, inimese ja looma elus tähtsat osa.

Süsivesikud koosnevad C, H ja O-st, sisaldades enamasti H ja O samas vahekorras nagu vesi. Näiliselt on nad süsiniku hüdraadid:



Molekuli ehituse poolest on nad kas liht- või liitsüsivesikud ehk mono- või polüsahhariidid ehk monoosid või polüosid.

A. MONO- JA DISAHHARIIDID

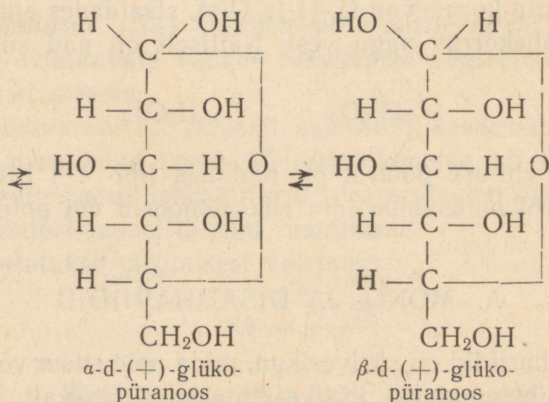
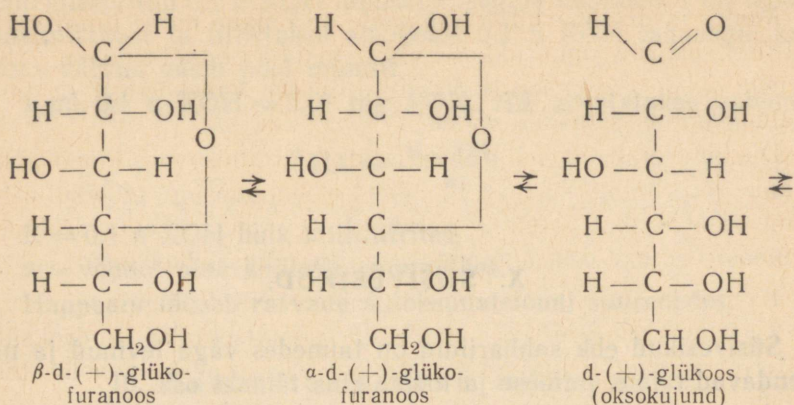
Monosahhariidid on süsivesikud, mida pole enam võimalik hüdrolüüsida lihtsamateks süsivesikuteks. Olenevalt C-aatomite arvust molekulis jagunevad nad trioosideks (C₃), tetraosideks (C₄), pentoosideks (C₅) ja heksoosideks (C₆). Praktiliselt tähtsust omavad pentoosid ja heksoosid. Olenevalt sellest, kas monooside molekulis esineb peale alkoholsete hüdroksüülide veel aldehyüd- või ketorühm, on nad kas aldoosid või ketoosid.

Monosahhariidid kristalliseeruvad hästi, lahustuvad kergesti vees ja on magusa maiguga (nad on «tõelised» suhkrud).

Tähtsamaid pentoose on l-arabinoos, d-ksüloos ja d-riboos, tähtsamaid heksoose — d-glükoos, d-galaktoos, d-mannoos ja d-fruktoos.

Sahhariidid esinevad nii atsüklilise kui tsüklilise kujundina. Vesilahuses on nende atsüklilised molekulid (oksokujund) dünaamilises tasakaalus tsükliseerunud poolatsetaalsete molekulidega.

d-glükoosi tautomeeriat kujutavad järgmised valemid:



Monosahhariidide isomeeria oleneb:

1. Karbonüülrühma, —CO—, asukohast C-aatomite ahelas: asub ta C-aatomite ahela otsas, on tegemist aldoosiga, asub ta aga teise C-aatomi küljes, siis on tegemist ketoosiga;
2. poolatsetaalse hüdroksüüli asukohast C-aatomite tsükli tasapinna suhtes (α - ja β -isomeerid);
3. tsükliis esinevate aatomite arvust (kas viieliikmeline furanoos- või kuueliikmeline püranoostsükkel).

Mono- ja disahhariidid on kõik optiliselt aktiivsed. Aldoheksoside (glükoosi) molekulis on näiteks 4 asümmeetrilist C-aatomit, seega on võimalik 16 isomeeri ($N = 2^4 = 16$), mis kõik on tuntud. Olenevalt molekuli konfiguratsiooni sarnasusest kas d- või l-glütseriinaldehüüdiga, kuuluvad monosahhariidid kas

d- või l-ritta. Optilise pöörangu suund märgitakse nimetuse ees (+) või (—) märgiga.

Mono- ja disahhariidide lahustele on omane mõne tunni vältel optilise pöörde muutlikkus ehk mutarotatsioon. See on α- ja β-isomeeride kvantitatiivsest vahekorrast ja tasakaalu tekkimisest nende vahel.

Disahhariidid ja polüsahhariidid hüdrolüüsuvad monosahhariidide molekulideks, mis tõendab, et monooside molekulid on ühinenud hapniku aatomite kaudu, C—C sidemed ei hüdrolüüsu. Monoosid võivad olla ühinenud disahhariidiks kahel viisil:

1. molekulide poolatsetaalsete hüdroksüülide kaudu,
2. monosahhariidi ühe molekuli poolatsetaalse hüdroksüüli ja teise molekuli neljanda C-aatomi küljes oleva alkohoolse hüdroksüüli kaudu.

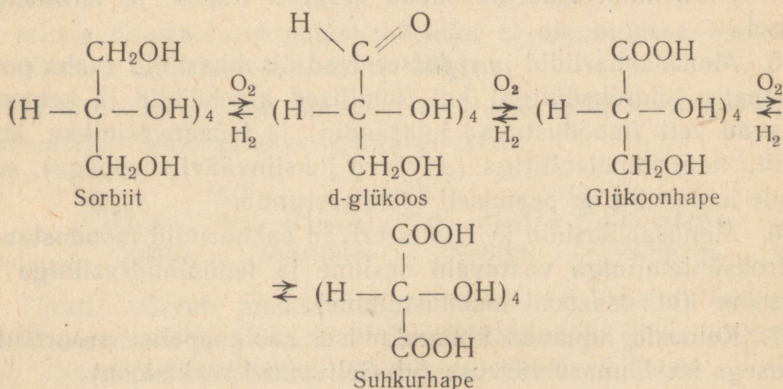
Esimesed on mittetaandavad (sahharoos, trehhaloos), teised taandavad disahhariidid (maltoos, laktoos, tsellobioos).

Mittetaandavad disahhariidid annavad alles peale hüdrolüüsi taandava monosahhariidide segu (vt. sahharoosi invertteerimine).

Disahhariidid on magusa maiguga, vees lahustuvad ja hästi kristalliseeruvad ühendid (nad on suhkrutaolised polüsahhariidid).

Keemilisi omadusi.

1. Monosahhariidid ja redutseerivad disahhariidid kui oksüaldehyidid ja oksüketoonid hapenduvad või taanduvad kregesti vastavateks hapeteks või alkoholideks. Näiteks d-glükoosi hapendumisel saadakse glükoon- ja suhkurhape; taandamisel aga kutüaatomiline alkohol — sorbiit:

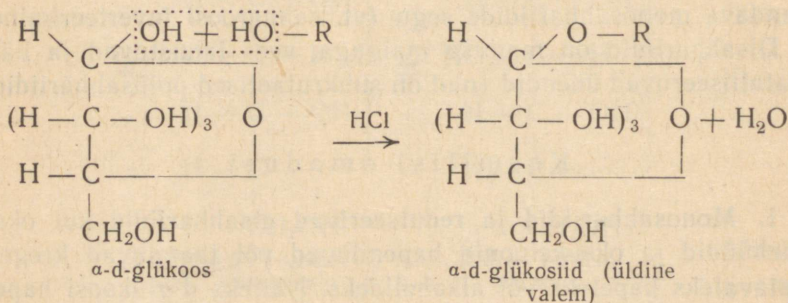


Hapendamiseks kasutatakse sageli kuprihüdrosüüdi leelisest suspensiooni (Trommeri järgi), ammoniakaalset hõbenitraadi lahust (Tollensi järgi); sellejuures taandub $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tellispunaseks Cu_2O ja hõbenitraat hõbedaks (hõbepeegli reaktsioon), sahhariid aga hapendub vastavaks happeks.

2. Sahhariidid moodustavad metallhüdrosüüdidega (NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja $\text{Sr}(\text{OH})_2$ alkoholaate, mida nimetatakse sahharaatideks. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lahustub mono- ja disahhariidide lahustes, andes sinise lahuse (polüoksüühendid).

3. Monosahhariidid, disahhariidid ja polüsahhariidid (tselluloos, tärklis ja teised) moodustavad käsitlemisel alküülhaloididega (CH_3I) eetreid, hapetega (HNO_3 , H_3PO_4) ja äädikhappeanhüdriidiga (H_2SO_4 manulusel) estreid.

4. Monosahhariidid ja redutseerivad disahhariidid moodustavad poolatsetaalse hüdrosüüli reageerides kas alkoholi või fenooliga glükosiide. Näiteks d-glükoosist saadakse mingi hüdrosüül-derivaadiga α - ja β -glükosiidid.



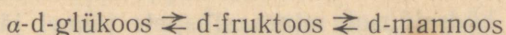
Glükosiidid on tsüklilised atsetaalid ja leelises keskkonnas püsivad ühendid. Hüdrolüüsuvad kergesti hapete ja fermentide toimel.

5. Monosahhariidid ja redutseerivad disahhariidid (vaba poolatsetaalse hüdrosüüliga) kui tüüpilised aldehüüdid ja ketoonid liidavad vett (moodustuvad hüdraadid) ja tsüaanvesinikku, kuid ei liitu naatriumbisulfitiga (ei värvu fuksiinvärvlishappega), sest nende molekulid on peamiselt tsükliseerunud.

6. Monosahhariidid ja redutseerivad sahhariidid moodustavad hüdrosüülamiiniga vastavaid oksiime ja fenüülhüdraziiniga — osazoone (vt. osazooni moodustumine).

7. Ketoosid annavad kuumutamisel soolhappelise resortsiini-lahusega kirsipunase värvuse (vt. Selivanovi reaktsioon).

8. Mono- ja disahhariidid kuumutamisel karamelliseeruvad, eriti kergesti leeliste (NaOH, K₂CO₃) manulusel. Käsitlemisel lahjendatud leelistega nad isomeriseeruvad, näiteks:

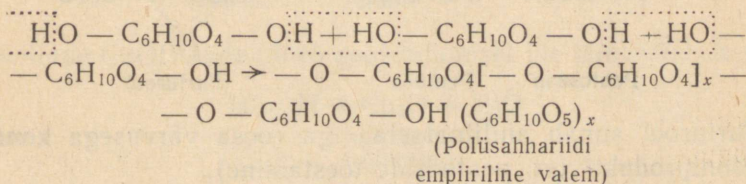


9. Kõik süsivesikud moodustavad rea fenoolidega (α -naftool, tümool, resortsiin, pürokatehiin ja teised) kontsentreeritud H₂SO₄ manulusel värvilisi kondensatsiooniprodukte (vt. Molisch-Udranskzy reaktsioon). Reaktsioon põhineb eralduva 5-oksümetüülfurfurooli kondenseerumisel α -naftooliga värviliseks sulfoproduktiks.

10. Sahharoos hüdrolüüsib d-glükoosiks ja d-fruktoosiks, laktoos — d-glükoosiks ja d-galaktoosiks, maltoos — kaheks α -d-glükoosi ja tsellobioos — kaheks β -d-glükoosi molekuliks.

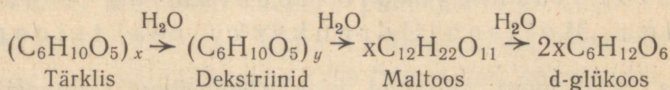
B. POLÜSAHHARIIDID.

Kõrgemolekulaarsed ehk mittesuhkrutaolised polüsahhariidid (tärkelis, glükogeen, tselluloos ja inuliin, pentosaanid) on monosahhariidide anhüdriidid. Ühinemine on toimunud vee eraldudes ühe monoosi molekuli poolatsetaalse hüdroksüüli ja teise molekuli 4. süsinikuaatomi küljes oleva alkoholse hüdroksüüli kaudu:



Mittesuhkrutaolised polüsahhariidid ei ole magusa maiguga, on näiliselt amorfsed ja vees ei lahustu.

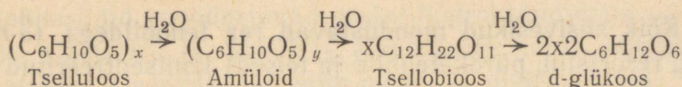
Tärkelis hüdrolüüsib fermendi amülaasi (süljes, linnastes) ja lahjendatud mineraalhapetega järgmiselt:



Tärkelis värvub joodilahusega siniseks, dekstriinid punavioletteks, maltoos ja glükoos ei värvu. Maltoos ja glükoos taandavad vaskhüdroksüüdilahust (Trommeri, Fehlingi järgi).

Tselluloos ei lahustu vees, lahjendatud leelistes ja hapetes, küll aga kontsentreeritud väävel- ja soolhappes, osalt hüdrolüüsudes, samuti lahustub kergesti vaskhüdrosüüdi ammoniakaalses lahuses (Schweitzeri reaktiivis) millest hapustamisel uuesti sadeneb.

Tselluloos hüdrolüüsib mineraalhapete toimel järgmiselt:

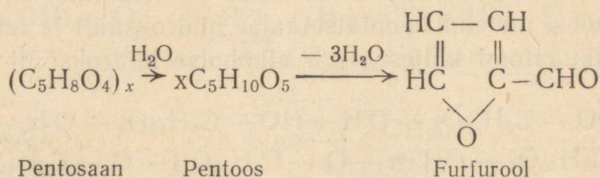


Tselluloos ei värvu joodilahusega siniseks, amüloid värvub.

Tselluloos esterduv kontsentreeritud HNO_3 toimel, moodustades nitrotselluloosi.

Rööbiti tärglise ja tselluloosiga sisaldub taimedes liitsüivesikuid, mis lahjade hapetega hüdrolüüsimisel kergesti lõhustuvad pentoosideks ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), neid nimetatakse üldiselt pentosaanideks. Kirsikummi sisaldub pentosaan arabaan, mis lõhustub l-arabinoosiks. Puidus ja taimede puitunud osades sisaldub pentosaan ksülaan, mis lõhustub ksüloosiks.

Pentosaanid ja pentoosid lõhustuvad sool- või väävelhappega keetmisel furfurooliks:



Furfurool annab aniliinatsetaadiga roosa värvusega kondensatsiooniproducti (vt. pentooside tõestamine).

Ligniini esinemist tselluloosis tõestatakse kas alkoholise floriglutsiini- või aniliinatsetaadilahusega.

Mono- ja disahhariidide reaktsioone.

1. Üldine süsivesikute tõestamine α -naftooliga. Molisch-Udrankszky reaktsioon.

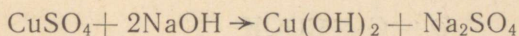
Seda reaktsiooni annavad kõik süsivesikud, glükosiidid ja glükoproteiidid.

Katse sooritatakse üheaegselt glükoosi, sahharoosi ja tärglisega. 1 ml sahhariidi lahusele lisatakse 1 tilk 15%-list α -naftooli

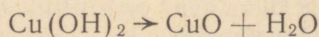
lahust alkoholis ja ettevaatlikult, mööda katseklaasi seina, 1 ml kontsentreeritud väävelhapet nii, et kihid ei seguneks. Kihtide kokkupuutekohal tekib violetne ring. Rohekad ringid võivad tekkida lämmastikushappe manulusest.

2. Sahhariidide taandav toime kuprihüdrosüüdisse. Trommeri reaktsioon.

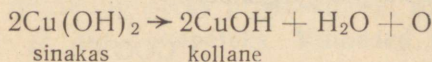
Sahhariidi (glükoosi) lahusele lisatakse vähe 10%-list NaOH lahust ja mõni tilk 1%-list CuSO_4 lahust. Soojendamisel sadeneb punane Cu_2O . Toimuvad järgmised reaktsioonid:



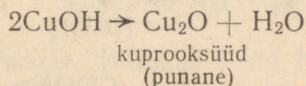
Cu(OH)_2 lahustub suhkrutes kui mitmevalentsetes alkoholides, andes sinise värvusega lahuse. Soojendamisel Cu(OH)_2 võib anda:



Aldooside või ketooside juuresolekul CuO hapnik kulub suhkrute oksüdeerimiseks; Cu(OH)_2 taandub seejuures kollaseks CuOH -ks:



Kollane CuOH sade läheb soojendamisel üle punaseks Cu_2O -ks



3. Sahhariidide taandav toime Fehlingi lahusesse.

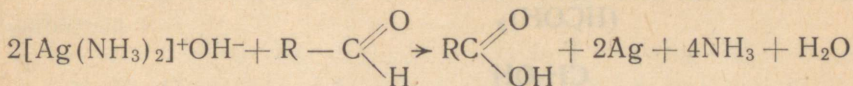
Sahhariidi (glükoosi) lahusele lisada 1—2 ml Fehlingi lahust. Soojendamisel keemiseni sadeneb punakaspruun Cu_2O .

Fehlingi lahuse. Kuna Fehlingi lahuse seismisel aegamööda laguneb, valmistatakse kaks lahust, mis säilitatakse eraldi:

Fehling I: 20 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse vees 500 ml-ni.

Fehling II: 100 g naatrium-kaaliumtartraati ja 75 g NaOH lahustatakse vees 500 ml-ni.

Katseklaasis lisatakse 1 ml AgNO_3 ammoniakaalsele lahusele glükoosilahust, Ag sadeneb vesivannis soojendamisel hõbepeegliks katseklaasi seintele.



Seda reaktsiooni annavad kõik ühendid, mis sisaldavad aldehüüdühendit $\text{H}-\text{C}=\text{O}$. Seega ka formaldehüüd, sipelghape, aldoosid (glükoos, galaktoos), ketoosid (fruktoos) ja redutseerivad disahhariidid. Ketoosid isomeriseeruvad leelise toimele aldooideks.

5. Süsivesikute lõhustumine kontsentreeritud väävelhappe toimele.

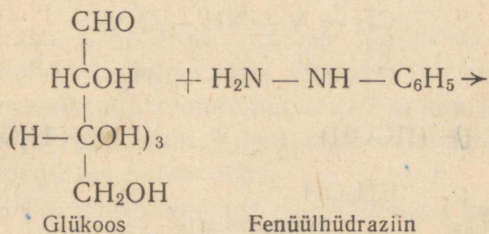
Lahustatakse ühes milliliitris vees mõni mg mõnda süsivesikut. Saadud lahusele kihitatakse alla 1—2 ml kontsentreeritud väävelhapet. Kihtide kokkupuutel tekib mõne aja möödudes tumepruun ring.

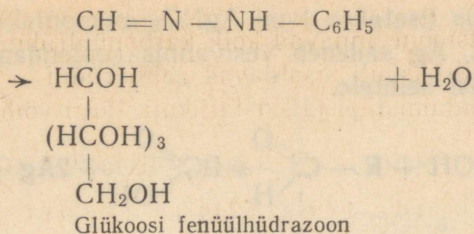
Kontsentreeritud väävelhappe toimele süsivesikud lagunevad, osalt söestudes, mitmesugusteks produktideks, nagu furfurooliks, levuliin-, sipelg- ja humiinhapeteks. Viimased on tumeda värvusega.

6. Osazooni moodustumine glükoosist.

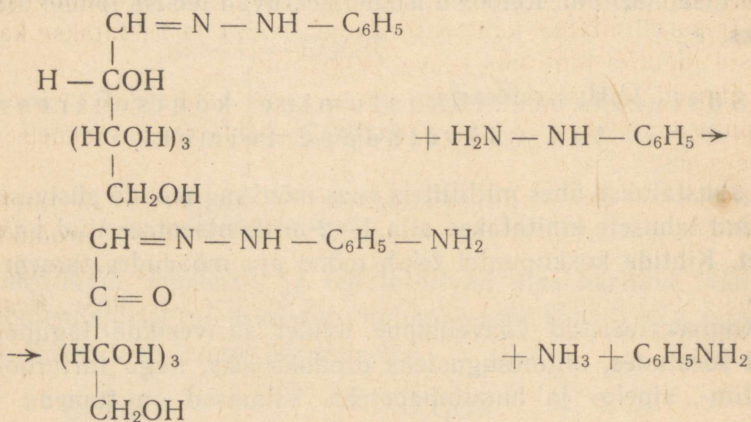
2 ml glükoosi lahusele lisatakse 1 ml Na-atsetaataädikhapet (50%-line aädikhape küllastatud Na-atsetaadiga) ja noatsatäis fenüülhüdraziinkloorhüdraati (või atsetaati). Keeta kuni poole mahuni ja lisada vett endise mahuni.

Tekib kollane lobjakas glükosazooni sade, kollakad kristallnõelakesed. Vaadelda mikroskoobis.

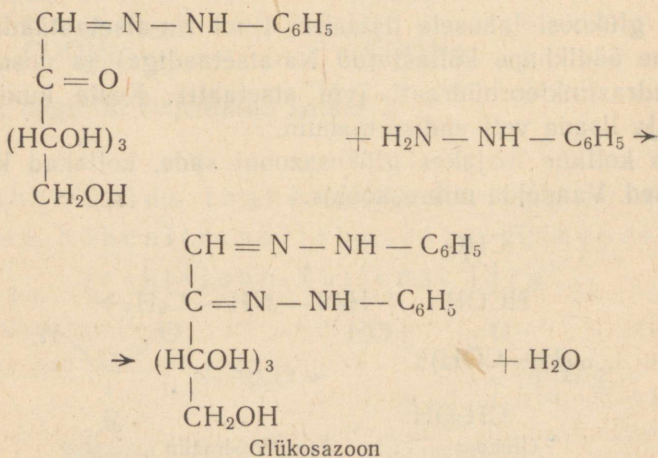




Samal ajal redutseerib C-aatomi juures olev naaberrühm HC—OH H eraldumisel teise fenüülhüdraziini molekuli anilini-ks ja NH₃-ks, hapendudes ise karbonüülks = C=O.



Tekkinud uus karbonüülrühm reageerib kolmanda fenüülhüdraziini molekuliga, andes dihüdrazooni ehk osazooni:



Seda reaktsiooni annavad kõik karbonüülrühma ja vaba poolatsetaalset hüdroksüüli sisaldavad sahhariidid.

Osazooni sulamistäpi ja kristallikuju järgi võib identifitseerida suhkruid.

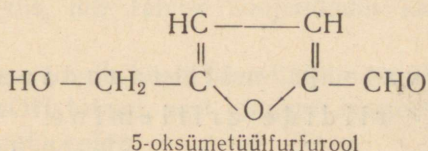
7. Ketooside tõestamine resortsiinsool- happega. Selivanovi reaktsioon.

Katse tehakse üheaegselt mitme suhkruga, näiteks glükoosi, fruktoosi, sahharoosi ja meega.

0,5 ml vastava suhkru lahusele lisatakse 2 ml Selivanovi reaktiivi (resortsiinilahus kontsentreeritud HCl-s) ja asetatakse katseklaasid mõneks minutiks keeva vesivanni.

Lahused, mis sisaldavad fruktoosi või sahharoosi, värvuvad helepunaseks, edasisel põleti leegil soojendamisel sadeneb värviline sade.

Heksoosid annavad soojendamisel soolhappega oksümetüülfurfurooli, mis resortsiiniga kondenseerub värviliseks produktiks. Ketoosid lõhustuvad antud tingimustes ca 20 korda kiiremini kui aldoosid, mis põhjustabki punase värvuse kiire tekkimise. Kestval kuumutamisel reageerivad ka aldoosid.



F. F. Selivanov avastas selle reaktsiooni 1887. a. See võimaldab tõestada ketoheksoose ja sahharoosi. Resortsiini asemel võib reaktiivina võtta ka difenüülamiini, sel juhtumil tekib intensiivne sinine värvus.

8. Süsivesikute atsüülimine.

1,5 g veevaba sahhariidi (näiteks glükoosi) lahustatakse 7,5 kaaluosa äädikhappeanhüdriidis, lisatakse lahusele ca 1 g veevaba (värskelt sulatatud) naatriumatsetaati ja kuumutatakse segu 1—2 tundi keevas vesivannis. Kuum segu valatakse tugeval lokutamisel viiekordsesse hulka vette.

Peale anhüdriidi hüdrolüüsimist soojendamisel kogutakse sadenenud atsetaat filtrile ja kristalliseeritakse etanoolist ümber.

9. Sahharoosi hüdrolüüs (inversioon). Invert-suhkru saamine.

Sahharoosi lahus pöörab polariseeritud valguspinna tugevalt paremale. Lahjade hapetega keetmisel hüdrolüüsib sahharoos d-glükoosiks ja d-fruktoosiks. Tekkinud monooside segu pöörab polariseeritud valguse võnketasapinna tugevalt vasakule, sest d-fruktoos pöörab palju tugevamalt vasakule kui sama hulk d-glükoosi paremale. Toimub polariseeritud valguse võnketasapinna pöörde suuna muutumine (inversioon). Sellepärast nimetatakse seda hüdrolüüsi ka inversiooniks.

Kahte katseklaasi valatakse ligikaudu 10 ml 5%-list sahharoosi lahust. Ühte katseklaasi lisatakse 4—5 tilka 20% H_2SO_4 . Mõlemat katseklaasi soojendatakse keevas vesivannis ligikaudu 15 minutit. Jahutatakse ja väävelhape neutraliseeritakse mõne tilga 20% NaOH-ga; mõlema katseklaasi sisu jaotatakse kahte ossa. Lahuse kummagis osas tõestatakse sahhariide Trommeri ja Fehlingi järgi (katsed 2 ja 3).

Jälgida, millised lahused annavad ülalnimetatud reaktsioone.

Kirjutada sahharoosi hüdrolüüsi võrrand empiiriliste ja struktuurvalemitega.

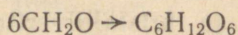
10. Taandavate ja mittetaandavate sahhariidide eritlemine.

m-Dinitrobensooli alkoholsele lahusele juurde lisada mingi süsivesiku lahust ($\sim 0,5\%$).

Redutseerivate suhkrute toimel ilmub varsti intensiivne violetne värvus, nende mittesisaldumisel jääb segu värvus peaaegu muutumatuks.

11. Monosahhariidi süntees A. Butlerovi järgi.

Katseklaasi võetakse 5 ml 5% lubjapiima, lisatakse juurde 5—10 tilka formaliini ja soojendatakse mõni minut. Kui segu muutub kollaseks, kaob formaldehüüdi lõhn ja tekib karamelli lõhn. Filtritakse. Filtraat on magusa maiguga ja taandab Fehlingi lahust.



12. Sahharoosi eraldamine suhkrupeedist.

400 g puhastatud suhkrupeedi riivitakse peeneks ja hõõrutakse uhmris homogeenseks pudruks. Liitrisesse kolbi valatud 500 ml 15% lubjapiimale lisatakse juurde puder. Segu loksutatakse mõne tunni vältel ja kurnatakse läbi riide vastavamahulisse keeduklaasi. Jääki ekstraheeritakse veel umbes 300 ml veega. Ühendatud kurnatise juhatakse CO_2 kuni CaCO_3 täieliku sadenemiseni. Viimane eraldatakse filtrimisel läbi nutši. Selge filtraat filtreeritakse veel läbi aktiivse söe ja koondatakse 5—7 korda. Jahutatakse. Eraldatakse kristallid kas kurnamisel või tsentrifugeerimisel. Saagis 30 g.

Polüsahhariidide reaktsioone.

13. Tärklise omadusi.

a. Kliisterdumine. Mõni milligramm tärklist segatakse 6 ml veega. Segu soojendamisel keemiseni saadakse kolloidaalne lahus — kliister. Lahus jagatakse kolme ossa.

b. Siniseks värvumine joodilahusega. Saadud lahuse ühele osale lisatakse 1 tilk joodilahust ($\text{J}_2 + \text{KJ}$), tekib tumesinine värvus, mis lahuse soojendades kaob, jahtudes aga uuesti ilmub.

Sinise värvuse tingib joodi lahustumine amüloosis. Sinine värvus kaob ka NaOH toimel, sest viimane reageerib joodiga kergemini kui jood amüloosiga.

c. Hüdrolüüs hapetega. Ülalsaadud lahuse teisele osale lisatakse juurde 10—15 tilka 10% H_2SO_4 . Segu soojendatakse keevas vesivannis 30 minutit, neutraliseeritakse 10% NaOH -ga (lakmus!), lisatakse 1 ml Fehlingi lahust ja soojendatakse. Sadeb punane Cu_2O .

d. Tärklise kliistri kolmanda osaga teha Fehligi reaktsiooni väävelhapet lisamata.

Tselluloos.

14. Tselluloosi lahustumine vask-ammoniaagi lahuses (Schweitzeri reaktiivis).

3—4 ml selgesse vask-ammoniaagi lahusesse asetatakse tükike filterpaberit või puuvilla. Loksutamisel toimub filterpaberi või

puuvilla täielik lahustumine. Saadud viskoossest lahusest valatakse 2 ml selget lahust teise katseklaasi, lahjendatakse 4—5 ml veega ja segu valatakse 10—12 ml lahjendatud soolhappesse, mis asub väikeses keeduklaasis.

Segu valastub ja tselluloos eraldub valgete helvestena.

15. Tselluloosi muundumine amüloidiks.

Pergamendi valmistamine.

1 ml veele katseklaasis lisatakse ettevaatlikult juurde alalisel loksutamisel 3 ml kontsentreeritud väävelhapet. Segu jahutatakse külma veega. Saadud 80% väävelhappelahusesse asetatakse otsapidi filterpaberi riba. 10 sekundi pärast võetakse paber välja ja pestakse kraani all voolavas vees, lõpuks pestakse veega, millele on lisatud mõni tilk NH_4OH .

Tähele panna happega käsitletud paberi tihedust ja tumedust (isegi niiskelt). Peale kuivatamist ilmnevad need omadused selgemini.

Filterpaberi kahe vööndi piirjoonele asetatakse tilk joodilahust. Happega mittekäsitletud paberiosa värvub joodilahusega pruuniks, käsitletud osa siniseks (amüloid).

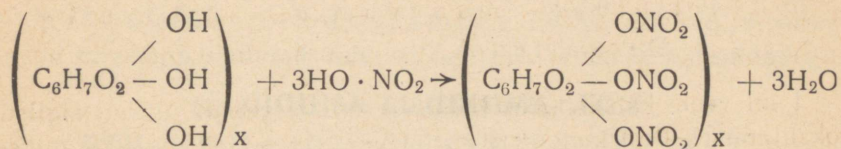
16. Tselluloosi esterdamine. Nitrotselluloosi saamine.

Laias katseklaasis (või väikeses keeduklaasis) lisatakse 4 ml kontsentreeritud HNO_3 -le juurde 8 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Kergelt jahutades kuumenenud segu, asetada sellesse klaaspulga abil väike puuvillatopp ja aeglaselt segades hoida selles 15—20 minutit. Siis võtta puuvill klaaspulgaga välja ja pesta portselankausis suures hulgas külmas vees (või kraani all) kuni neutraalse reaktsioonini (puuvilla sõrmedega lahti tõmmates). Pestud puuvill pressitakse sõrmede vahel, hiljem filterpaberi vahel kuivaks ja kuivatatakse portselankausis vesivannil või kuivatuskapis (maksim. 90° juures).

Kuivatatud kollaka puuvillataolise nitrotselluloosiga ehk koloksüliiniga tehakse järgmised katsed:

1. Tükike puuvilla viiakse tiigeltangidega põleti leeki — puuvill plahvatab energiliselt.

2. Teine tükike puuvilla asetatakse kuiva katseklaasi ja lisatakse 2 ml etanooli + eetri segu. Selles pundub nitrotselluloos, andes viskoosse vedeliku — kollooidiumi. Viimane valatakse klaasplaadile; peale lahusti lendumist jääb klaasile värvusetu kile. Viimane viiduna tiigeltangidega leeki, põleb aeglasemalt kui puuvill 1. katses.



Tselluloostrinitraat (püroksiliin) on tugev lõhkeaine. Antud katse tingimustes ei kulge reaktsioon lõpuni — tekib peamiselt tselluloosdinitraat.

17. Furfurooli saamine pentosaanidest. Pentosaanide tõestamine.

Umbes 1 g materjali (kliid, õled või kirsikummi) segatakse väikeses kolvis 2—3 ml kontsentreeritud HCl-ga, 4—5 ml veega ja mõne tilga 1%-lise ferrikloriidilahusega (toimib katalüsaatorina). Siis destilleeritakse segust (asbestvõrgul või otse leegil) vastuvõtjasse mõni ml vedelikku.

Destillaat on furfurooli lõhnaga. Kui destillaadile (või osale sellest) lisada võrdsetes hulkades (tilkadena) aniliini ja äädikhapet (aniliinatsetaati), tekib heleroosa värvus. Reaktsiooni võib ka aniliinatsetaadi lahusega niisutatud filterpaberiga teha: saadakse heleroosa laik.

18. Ligniini tõestamine tselluloosis.

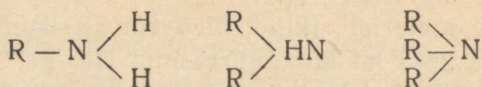
a. Floroglutsiiniga. Ajalehepaberile või mõnele muule puitu sisaldavale paberile tilgutada 1—2 tilka floroglutsiinilahust (0,05—0,1%-ne lahus 1:5 HCl-is). Tekib punane värvus, mis on tingitud ligniinist. (Võib kasutada reaktiivina ka alkoholset floroglutsiini lahust samas kontsentratsioonis + 1 tilk kontsentreeritud HCl.)

b. Aniliinatsetaadiga või aniliinhüdrokloriidiga. Tilgutades ajalehepaberile aniliinatsetaadi lahust, tekib pruun laik. See on tingitud ligniinist. Puhas tselluloos ei anna ülaltoodud reaktsiooni.

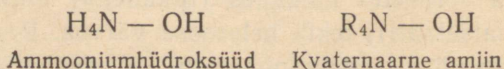
XI. AMIINID JA AMIIDID.

A. AMIINIDE REAKTSIOONE.

Amiinid on ammoniaagi derivaadid, mille 1, 2 või 3 vesiniku aatomit on asendatud süsivesinike radikaalidega. Olenevalt asendumise astmest amiinid on primaarsed, sekundaarsed ja tertsiaarsed.



Peale selle tuletuvad analoogiliselt ammooniumhüdrosüüdist veel orgaanilised ammooniumalused ehk kvaternaarsed amiinid:



Süsivesinike radikaalid võivad amiinide molekulides olla kas alifaatsed (alküülid = R) või aromaatsed (arüülid = Ar), ühesugused või erinevad. Aromaatsete amiinide molekulis peab vähemalt üks radikaal olema aromaatne.

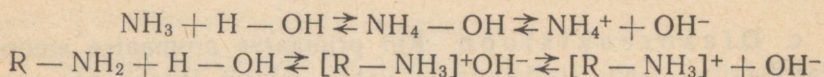
Amiine saadakse süsivesinike halogeenderivaatidest NH_3 toimel (Hoffmann) või nitroühendite taandamisel (Zinin).

Keemilisi omadusi.

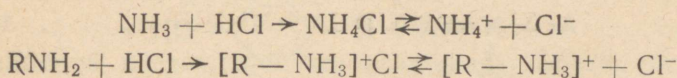
Olles ammoniaagi derivaadid, on amiinid aluselistel omadustega ühendid. Alifaatsed amiinid on tugevamad alused kui NH_3 , aromaatsed nõrgemad.

1. Hüdrolüüs.

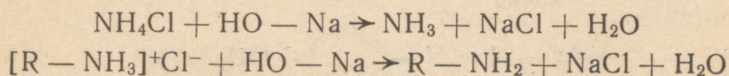
Amiinid hüdrolüüsuvad vees, seetõttu on vesilahused analoogiliselt ammoniaagile leelisele reaktsiooniga:



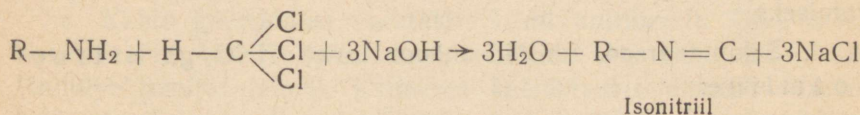
2. Soolade moodustamine. Kõik amiinid moodustavad hapetega soolad, mis on sarnased ammooniumsooladega:



Sooladest vabanevad amiinid aluste toimel kui alused:

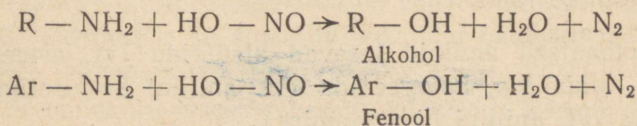


3. Isonitriilreaktsioon. Kõik primaarsed amiinid moodustavad soojendamisel kloroformiga alkoholes leeliseses lahuses ebameeldiva lõhnaga isonitriile:



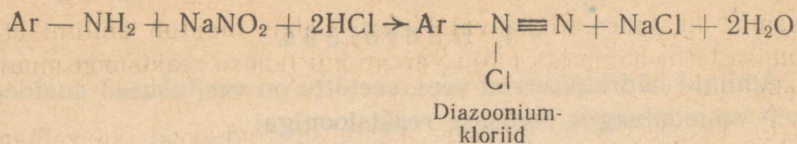
4. Lämmastikushappe toime.

a. Primaarsed amiinid moodustavad lämmastikushappega, mida saadakse mineraalhappe toimel nitritidest, kas alkohole (alifaatsetest amiinidest) või fenoole (aromaatsetest amiinidest):

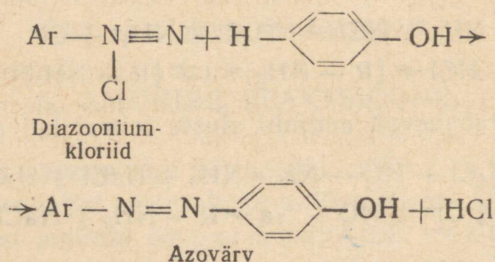


Seejuures amiinid lõhustuvad molekulaarse lämmastiku eraldumisega.

b. Diazoteerimine. Reaktsiooni segu jahutamisel (kuni $+5^\circ$) moodustavad primaarsed aromaatsed amiinid lämmastikushappe toimel diazooniumühendid (diazoteeruvad, molekulaarne N_2 ei eraldu), mis on püsivad happelises keskkonnas:

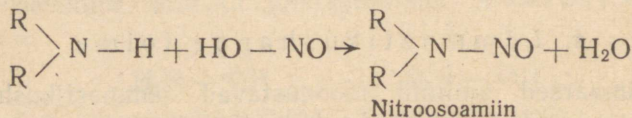


c. Diazoreaktsioon. Kui primaarse aromaatsse amiini diazoteeritud lahus leelistada ja lisada mingit fenooli või aromaatsset amiini, moodustub azovärv, mis ilmneb kas värvuse või värvilise sademe tekkimises:



Seda reaktsiooni kasutatakse sageli primaarsete aromaatssete amiinide (ka amiinohapete) tõestamiseks ja kolorimeetriliseks määramiseks.

d. Sekundaarsed amiinid moodustavad HNO_2 -ga nitrosoamiine:



e. Tertsiaarsed amiinid antud tingimustel HNO_2 -ga ei reageeri.

5. Aromaatsed amiinid lasevad atsüülida (vt. asteetaniliidi saamine), alküülida, halogeenida (vt. aniliini bromeerimine) ja hapendada (vt. aniliini hapendamine).

1. Aniliini soola moodustumine ja hüdrolüüs.

Katseklaasis loksutatakse 5 tilka aniliini 2—3 ml veega ja saadud emulsioon jagatakse kahte katseklaasi.

a. Ühele osale lisatakse tilkhaaval, alalisel loksutamisel lahja HCl kuni saadakse ühtlane lahus. Peale 2 tilga fenoolftaleiini

lisamist lisatakse tilkhaaval leelist. Lahus muutub aniliini eraldumise tõttu häguseks palju varem, kui lahuse reaktsioon muutub leeliseks.

b. Teisele osale lahusest lisatakse tilkhaaval väävelhapet, tekib kristallne aniliinsulfaadi sade.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

Aniliin moodustab mineraalhapetega püsivaid sooli; aniliin-hüdrokloriid isegi destilleerub lagunemata. Aniliini soolad on harilikult vees kergesti lahustuvad, raskesti lahustub aniliinsulfaat.

Aniliin on nõrgem alus kui ammoniaak. Aniliini dissotsiatsiooni konstant on $4 \cdot 10^{-10}$. Sellepärast dissotsieeruvad aniliini soolad hästi ja soolade lahused on happelise reaktsiooniga.

2. Aniliini hapendamine.

Katseklaasis olevale 5—6 ml veele lisatakse 1 tilk aniliini ja loksutatakse lahustumiseni. Seda aniliinivett kasutada järgmisteks katseteks.

a. Kahte katseklaasi valatakse 1 ml aniliinivett. Uhte neist lisada mõni tilk kaltsiumhüpokloriidi lahust, teise mõni tilk Na-hüprobromiidi lahust. Esimeses katseklaasis muutub vedelik punaseks, mis varsti muutub intensiivselt tumevioletseks, teises katseklaasis tekib helepunane värvus, hiljem sade.

b. 1 ml aniliiniveele lisatakse 2—3 tilka $K_2Cr_2O_7$ küllastatud lahust ja 0,5 ml väävelhapet. Lahus muutub intensiivselt tumeheliseks, mis üle sinise muutub mustaks.

Kirjeldatud aniliinireaktsioonid on väga tundlikud (eriti reaktsioon hüpokloriidiga) ja spetsiifilised. Nad õnnestuvad veel mitmekordselt lahjendatud aniliiniveega.

Aniliin hapendub väga kergesti. Olenevalt hapendaja iseloomust saadakse mitmesuguseid hapendusprodukte. Käesoleva katse tingimustes aniliin annab mitmesuguseid värvilisi liitprodukte, mis sisaldavad kinoidset struktuuri $= \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle =$. Aniliini hapendamisel $K_2Cr_2O_7$ saadakse aniliinmust. Viimane on hapete ja leeliste suhtes väga püsiv. Kasutatakse näiteks laboratooriumi laudade värvimiseks.

3. Aniliini bromeerimine.

1 ml aniliini lahusele vees lisatakse tilkhaaval broomvett. Broomvee värvus valastub ja sadeneb valge tribroomaniliin.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

4. Isonitriilreaktsioon primaarsete amiinide tõestamiseks.

Katseklaasi võetakse 1 tilk aniliini, 2—3 tilka lahjendatud leelist, 2 tilka kloroformi ja 0,5—1 ml alkoholi.

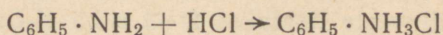
Segu ettevaatlikult soojendades tekib iseloomulik isonitriili lõhn. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Märkus: Katse teha tõmbekapis!

5. Primaarse aromaatses amiini tõestamine azovärvi moodustamise teel. Diazoreaktsioon.

1 tilk aniliini (primaarset aromaatses amiini) lahustatakse lahjendatud HCl-s lisatakse 1 ml Na-nitriti (NaNO_2) 1%-list lahust, loksutatakse 1—2 minutit jahutamisel külma veega ja lisatakse 1 tilk 1%-list β -naftoolilahust NaOH-s. Tekib intensiivselt punane värvus või sade.

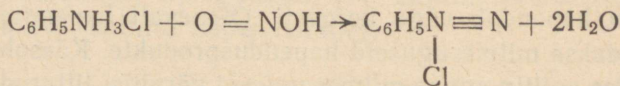
Aniliini lahustamisel HCl-s tekkis aniliinhüdrokloriid:



NaNO_2 -st HCl toimel vabaneb salpeetrishape (HNO_2), mis



diazoteerib aniliini diazooniumsoolaks:



Fenüüldiazoonium-
kloriid

Tekkinud diazooniumühend on püsiv madalal temperatuuril ja kondenseerub fenooli või naftoolidega azovärviks (vt. üldine osa, punkt 4 c). Kirjeldada katse tulemusi ja kirjutada reaktsiooni võrrand.

6. Amino- (NH₂) rühma asendamine OH rüh-
maga HNO₂ toimel. Alkoholid või fenoolide
saamine.

1 tilk aniliini lahustatakse lahjas HCl-s, lisatakse mõni tilk
1%-list NaNO₂ lahust ja keedetakse. Tekib fenool, mida võib
tunda lõhnast. HCl toimel NaNO₂-st vabanev salpeetrishape
(HNO₂) diazoteerib aniliini. Tekkinud diazoühend aga ei ole
kõrgemal temperatuuril püsiv ja laguneb kohe, moodustades
fenooli ja molekulaarse lämmastiku.

7. Aniliini atsetüleerimine. Atseetaniliidi süntees.

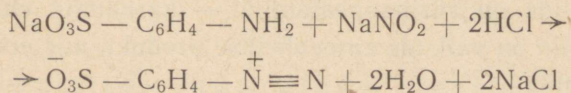
a. 1 ml aniliinile lisatakse tilkhaaval, pideval loksutamisel
ja jahutamisel, 1 ml atsetüülkloriidi (CH₃COCl). Saadud
segule lisatakse 10 ml vett ja loksutatakse tugevasti, sadeneb
kristallne atseetaniliid. (Soovitav katseklaasi seinu hõõruda
klaaspulgaga.)

b. Kummikorgiga katseklaasis loksutatakse tugevasti 1 ml
aniliini 3 ml veega kuni emulsiooni tekkimiseni, lisatakse 1 ml
äädikhappe anhüdriidi ja loksutatakse uuesti tugevasti, sulgedes
katseklaasi kummikorgiga. Tekib kristallne atseetaniliidi sade,
mis hangub tihedaks massiks.

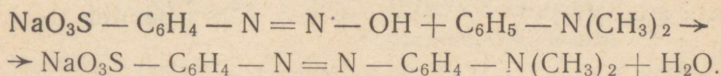
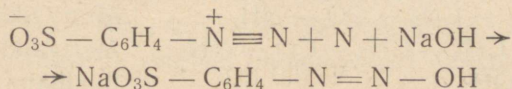
Eraldatult ja pestult on puhta atseetaniliidi sulamistäpp
115° C. Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

8. Azovärvi metüüloranži süntees.

Diazoteerimine:



Azovärvi saamine:



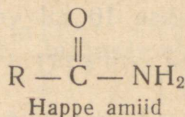
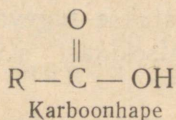
Valmistatakse kaks lahust. L a h u s 1: Lahustatakse 1,0 g dimetüülaniliini 10 ml n-HCl-s. L a h u s 2: Lahustatakse 1,0 g sulfaniilhapet 2,5 ml 2 n NaOH-s. Sellele lahusele lisatakse juurde 0,4 g NaNO₂ lahus 5 ml H₂O. Jahutatakse ja valatakse 2,5 ml 2 n HCl-happesse.

Lahus 2 valatakse juurde lahusele 1 ja leelistatakse NaOH-lahusega (lakmus!). Tekkinud oranžkollane sade eraldatakse 3 tunni pärast ja kristalliseeritakse ümber veest.

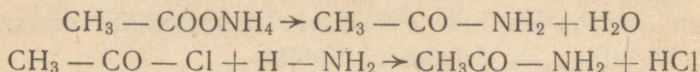
Kaaluda saagis ja arvutada saagis protsentides.

B. AMIIDIDE REAKTSIOONE.

Amiidid on karboonhapete derivaadid, milles happe karboksüülrühma hüdroksüül on asendatud amiinrühmaga NH₂:



Amiide saadakse kas karboonhapete ammooniumsoolade kuumutamisel või hapete halogeenanhüdriididest NH₃ toimel (võrdle amiinide saamisega):



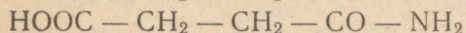
Igale karboonhappele vastab oma amiid.

Kahealuselistest karboonhapetest tuleb kaks amiidi: pool- ja täisamiid. Viimased nimetatakse diamiidideks. Tähtsaimad diamiide on süsihappediamiid — karbamiid ehk kusiaine.

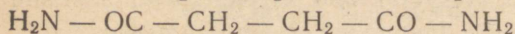
Karbamiid on valkude ainevahetuse produkt, mis eraldub organismist uriiniga.



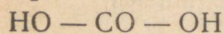
Merivaikhape



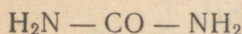
Merivaikhappeamiid



Merivaikhappediamiid



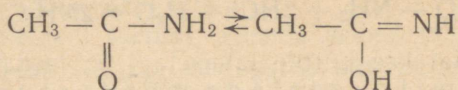
Süsihape



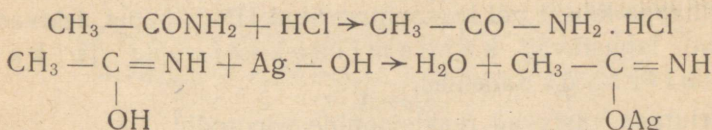
Karbamiid

Keemilisi omadusi:

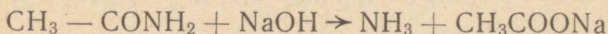
Amiidid, sisaldades happe karboksüülis aluselise NH_2 -rühma, on neutraalsed ühendid, mis tautomeriseeruvad:



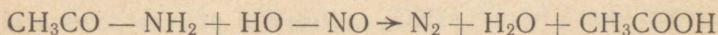
1. Nad moodustavad soolaseid nii hapete kui alustega



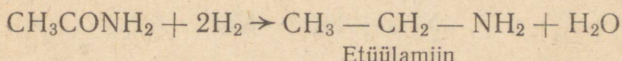
2. Aluste toimel eraldub NH_3 :



3. Lämmastikushappe toimel eraldub N_2 ja saadakse vastavaid happeid:



4. Taandamisel vesinikuga *in statu nascendi* moodustuvad amiinid:

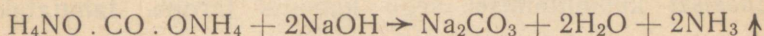
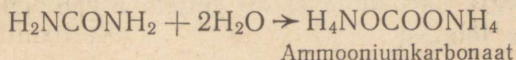


Karbamiidi reaktsioone.

Karbamiid on lõhnata, värvusetu, vees kergesti lahustuv aine. Happeamiidina on ta kergesti hüdroolüüsuv nii leeliste kui hapete toimel.

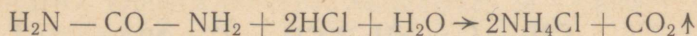
1. Karbamiidi hüdroolüüs leeliste toimel.

Mõnele mg karbamiidile lisatakse 1 ml lahjendatud NaOH lahust. Soojendamisel tekib NH_3 , mis on tunda lõhnast või katseklaasi suu kohal hoitud punase niisutatud lakmuspaberi sinistumisest.



2. Karbamiidi hüdrolüüs hapete toimel.

Mõnele mg karbamiidile lisada 1 ml lahjat HCl. Keetmisel eraldub CO₂, mida võib tõestada Ba(OH)₂ lahusega:



3. Karbamiidi soolade moodustumine.

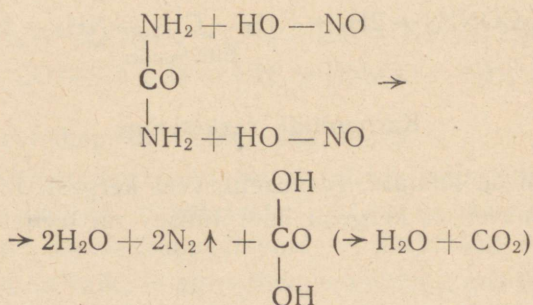
Kui karbamiidi konts. lahusele lisada mõni tilk küllastatud oksaalhappe lahust või kontsentreeritud HNO₃-hapet, tekivad vees raskesti lahustuvad karbamiidoksaaladi ja karbamiidnitraadi sademed.

Kirjutada vastavad reaktsioonide võrrandid.

4. Lämmastikushappe toime karbamiidisse.

Kui karbamiidi vesilahusele lisatakse 10—15 tilka 1% naatriumnitritilahust ja samal hulgal 10% HCl-hapet, siis ilmneb gaaside eraldumine.

Karbamiidisse toimib HNO₂ samuti kui primaarsetesse alifaatsetesse amiinidesse — eraldub N₂, ja NH₂-rühmad asenduvad OH-dega, mille tulemusel tekib süsihappe, mis lõhustab CO₂ ja H₂O-ks.



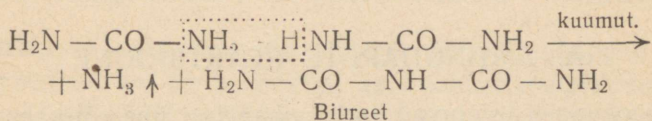
5. Biureetreaktsioon.

Katseklaasi asetatakse umbes 0,1—0,2 g karbamiidi ja kuumutatakse leegil, karbamiid sulab, hiljem algab NH₃ eraldumine, mis on tunda lõhnast.

Edasisel kuumutamisel segu katsutis tardub. Jahutatakse.

Valatakse jäägile 2 ml vett, loksutatakse ja lahus valatakse teise katseklaasi. Kui sellele lahusele lisada 3—4 tilka lahjendatud NaOH-lahust ja üks tilk 1%-list vasefulfaadilahust, tekib puna-violetne värvus. Lahustumatuks jäi karbamiidi kuumutamisel moodustunud tsüanuürhape.

Biureetreaktsiooni olemus seisneb selles, et karbamiidi kuumutamisel eraldub NH_3 ja moodustub biureet, milles moodustub peptiidside, $-\text{CO}-\text{NH}-$; biureet moodustab vasega värvilisi kompleksühendeid:

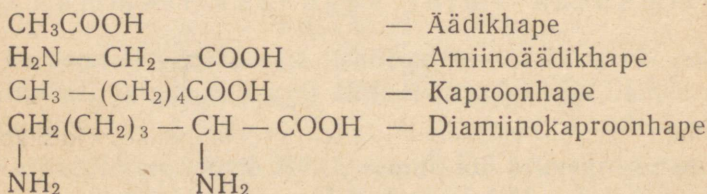


Biureetreaktsiooni annavad ka valgud ja peptiidid.

XII. AMIINOHAPPED JA VALGUD.

A. AMIINOHAPETE REAKTSIOONE.

Amiinohapped tuletuvad karboonhapetest ühe või kahe vesinik-
aatomiga asendamisel happe süsivesinikradikaalis (alküülis) NH_2 -
rühmaga. Näiteks:



Olenevalt amiinorühma asukohast happe radikaalis eritletakse α -, β - ja γ -amiinohappeid. Neutraalsetes valkudes sisalduvad peamiselt α -amiinohapped. Saadakse valkude hüdroolüüsimisel kas a) tugevate hapetega (HCl , H_2SO_4) (kasutatakse sageli), b) tugevate leelistega (NaOH , KOH) (harva) või c) fermentide proteaasidega (sageli).

Käesoleva ajani on valkudest eraldatud ligi 55 erisugust amiinohapet. Nad jagunevad:

1. monoamiino-monokarboonhapped (neutraalsed);
2. diamiino-monokarboonhapped (aluselised);
3. monoamiino-dikarboonhapped (happelised);
4. aromaatsed amiinohapped (fenüülalaniin, p-amiinobensoehape);
5. heterotsükliilised amiinohapped (trüptofaan, proliin, histidiin).

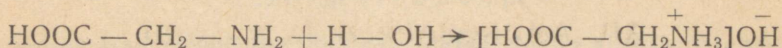
Keemilisi omadusi.

Amiinohapped on amfolüüdid. Nad sisaldavad molekulis aluselist amiino- ja happelist karboksüülrühma. Olenevalt keskkonna

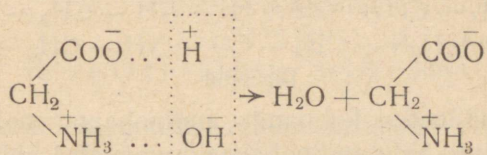
reaktsioonist nad reageerivad nagu alused või kui happed, moodustades vastavaid soolaid.

1. Hüdraadi moodustumine.

Amiinohapped moodustavad veega hüdraate — asendatud ammoniumhüdroksüüdi derivaate:



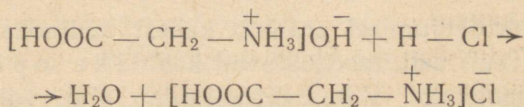
Neutraalses keskkonnas dissotsieeruvad amiinohapped nii karboksüülrühmast kui ka asendatud ammoniumkompleksist; H^+ ja OH^- -ioonid ühinevad veeks, moodustub dipolaarne amfioon:



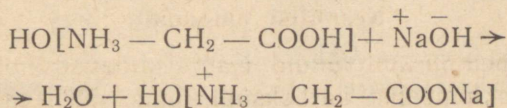
Viimane liigub elektrivoolu toimel happelises keskkonnas katoodile ja leeliseses anoodile.

2. Soolade moodustumine.

Kui amiinohappe neutraalsele vesilahusele lisada hapet, siis H^+ -ioonide suur hulk tõrjub karboksüüli dissotsiatsiooni tagasi ja amiinohape dissotsieerub kui asendatud ammoniumhüdroksüüd, eritades hüdroksüül-ioone — moodustub happe sool:



Kui neutraalsele amiinohappelahusele lisada tugevat alust, siis hüdroksüül-ioonide suur hulk tõrjub tagasi asendatud ammoniumhüdroksüüdi kompleksi dissotsiatsiooni ja amiinohape dissotsieerub kui karboonhape — moodustub alusega vastav sool:



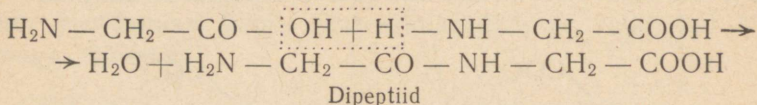
Nii esinevad amiinohapped happelises keskkonnas katioonidena ja leelises keskkonnas anioonidena.

pH-väärtust, mille juures karboksüüli ja asendatud ammoniumi kompleksi dissotsiatsioonid on võrdsed (neutraalne reaktsioon), nimetatakse amiinohapete isoelektriliseks täpiks.

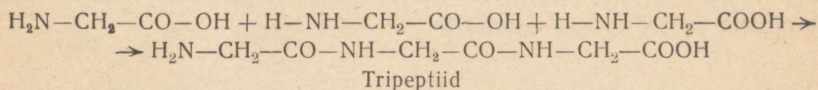
3. Anhüdroseerumine ehk peptiidide moodustumine.

Analoogiliselt oksühapetele eraldub amiinohapetest kuumutamisel kergesti vett.

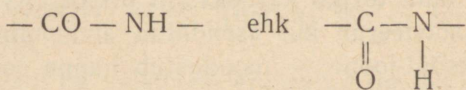
a. α -amiinohapped moodustavad anhüdroseerumisel kas di-, tri- või polüpeptiide või diketopiperaziine:



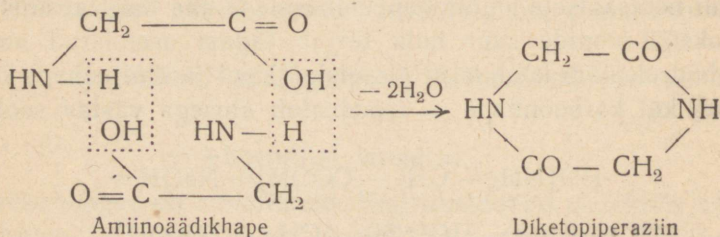
Dipeptiid, ühinedes kolmanda amiinohappe molekuliga, moodustab tripeptiidi, hulk amiinohappeid omavahel ühinedes — polüpeptiide:



Peptiidideks ühinemine toimub ühe amiinohappe molekuli karboksüüli hüdroksüüli ja teise molekuli amiinorühma vesiniku aatomi ühinedes veeks, mis eraldub. Moodustub peptiidside:

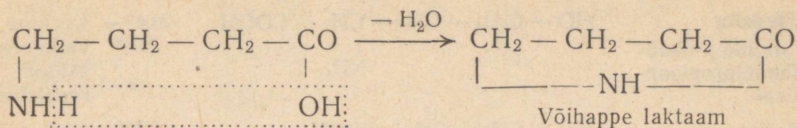


Kui anhüdroseerumisel eraldub kahest amiinohappe molekulist kaks molekuli vett, moodustuvad kas diketopiperaziin või tema homologid. Viimaseid sisaldub alati valkude hüdrolüsaatides.



b. β -amiinohapped moodustavad NH_3 eraldudes alapiirilisi happeid.

c. γ -amiinohapped vee eraldudes moodustavad laktaame:

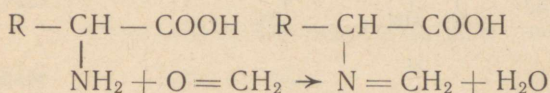


4. Amiinohapped moodustavad alkoholidega estreid, fosforhalogeniididega — halogeenanhüdride. Aromaatsed amiinohapped diazoteeruvad nagu primaarsed aromaatsed amiinid.

Iseloomulik on amiinohapetele moodustada kristalset, sinise värvusega vase komplekssoola (vt. katse 2).

5. Kvantitatiivne määramine.

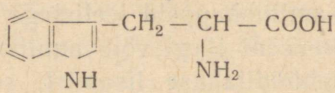
Vesilahuses ei saa amiinohappeid leelistega tiitrida, küll aga alkoholses lahuses. Sörenseni järgi võib amiinohappeid leelisega tiitrida peale formaldehüüdlahuse lisamist, sest formaldehüüd blokeerib amiinorühma, vabaks jääb karboksüül:



Tabel 2

Tähtsamate amiinohapete valemid.

Nr.	Nimetus	Valem	Sulamis- täpp	Esinemine
ÄÄDIKHAPPE DERIVAADID				
1.	Glükokoll. Glüt- siin Amiinoäädikhape	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	240°	Liimis. Magusa maiguga
PROPIOONHAPPE DERIVAADID				
2.	α -alaniin α -amiinopropioon- hape	$\text{CH}_3 - \overset{\alpha}{\text{CH}} - \text{COOH}$ NH_2	297°	Taimsetes ja loomse- tes valku- des
3.	Fenüülfalaniin α -amiino- β -fenüül- propioonhape	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ NH_2	282°	

Nr.	Nimetus	Valem	Sulamis- täpp	Esinemine
4.	Türosiin α -amiino- β -oksü- fenüülpropioon- hape	$\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	314°— 318°	Levinud valkudes. Milloni reaktsioon.
5.	Seriin α -amiino- β -oksü- propioonhape	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	228°	Siidis oksüamiino- hape
6.	Tsüsteiin α -amiino- β -tio- propioonhape	$\text{HS} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$		Karvades, juustes, kapjades.
7.	Tsüstiin Di- α -amiino- β -tiopropioonhape	$\begin{array}{c} \text{S} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH} \\ \\ \text{S} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH} \end{array}$	258°— 261°	Karvades, juustes, kapjades.
8.	Trüptofaan α -amino- β -indo- lüülpropioonhape		289°	Valkudes, kaseiinis.
9.	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{HN} \\ \text{=CH} \end{array}$	251°— 252°	Hemoglobii- nis, aluseline.	
10.	Proliin Pürrolidiin- α -karboonhape	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{NH} - \text{C} - \text{COOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	215°— 220°	Seemnetes valkudes. Suurel hul- gal prota- miinides.

VOIHAPPE DERIVAADID

11.	Metioniin α -amiino- γ -me- tüültiool-n-võihape	$\text{H}_3\text{C} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	283°	
12.	Treoniin α -amiino- β -oksü- võihape	$\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$		Asendamatu amiinhape.

PALDERJANHAPPE DERIVAADID

13.	Valiin α -amiino-isopal- derjanhape	$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	298°	Valkudes.
-----	---	--	------	-----------

Nr.	Nimetus	Valem	Sulamis- täpp	Esinemine
14.	Arginiin α -amiino- δ - guanidüül-n- palderjanhape	$\begin{array}{c} \text{HN} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C} = \text{NH} \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	207°	Loomsetes ja okaspuu- de seemne- te valku- des.

KAPROONHAPPE DERIVAADID

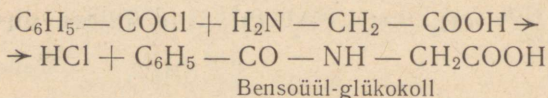
15.	Lüsiin α -, ϵ -diamiino-n- kaproonhape	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COOH}$ $\qquad \qquad \qquad $ $\qquad \qquad \qquad \text{NH}_2$	252°	Aluseline. Kõigis valkudes.
16.	Nor-leutsiin α -amiino-n- kaproonhape	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ $\qquad \qquad \qquad $ $\qquad \qquad \qquad \text{NH}_2$	301°	Idanevates seemnetes.
17.	Leutsiin α -amiino-isokap- roonhape	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ $\quad \qquad \qquad $ $\quad \text{CH}_3 \qquad \text{NH}_2$	295°	Kõigis loom- setes valku- des. Juustes.
18.	Isoleutsiin α -amiino- β -me- tüülpalderjanhape	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH}$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2$	275°	Veres. Melassis.

MONOAMIINO-DIKARBOONHAPPED

19.	Asparagiinhape α -amiino-merivaik- hape	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$	270°	Hapu! Nii taimsetes kui loomse- tes valku- des.
20.	Glutamiinhape α -amiino-glutaar- hape	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	206°	Taimsetes ja pärmide valkudes. Hapu!
21.	Asparagiin α -amiinomerivaik- happe monoamiid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$	234°	Taimedes ja loomsetes kudedes.
22.	Glutamiin α -amiino-glutaar- happe-monoamiid	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	184° - 185°	Taimsetes ja loomse- tes kudedes.

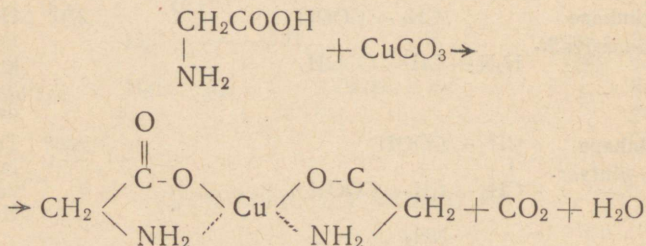
1. Hipuurhappe ehk bensoüülglükokolli saamine.

1—2 g glükokolli lahustatakse 5 ml vees ja leelistatakse 10%-lise NaOH-ga. Alalisel segamisel või loksutamisel lisatakse juurde 2—4 g bensoüülkloriidi ($C_6H_5 - COCl$), kontrollides, et segu reaktsioon jääks happeliseks. On bensoüülkloriidi lõhn kadunud, hapustatakse kontsentreeritud soolhappega, kuni lahus värvib kongopaberi siniseks. Lastakse seista mõnda aega. Eraldunud kristallid kogutakse nutšile. Kuivatatud kristallid vabastatakse eetriga käsitlemisel moodustunud bensoehappest ja jääk kristalliseeritakse keevast veest ümber. Sulamistäpp $187^\circ C$.



2. Glükokollvase saamine.

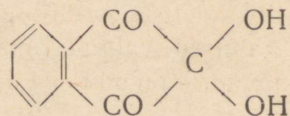
Katseklaasi võtta 3 ml 5%-list glükokollilahust, lisada naotsetäis vaskkarbonaati, keeta 1 minut ja filtrida kuumalt. Tumesinises filtraadis kristalliseerub glükokollvask peenikeste nõeljate kristallidena.



3. Ninhüdriinreaktsioon.

Amiinohapped, polüpeptiidid ja peptonid annavad keetmisel neutraalse ninhüdriini lahusega sinise värvuse.

Ninhüdriin (triketohüdrindeen-hüdraat) omab järgmise struktuurivalemi:



4. Glükokolli kvantitatiivne määramine Sörenseni järgi

6 ml 20% formaldehüüdilahusele lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval 0,1-n. NaOH lahust kuni roosa värvuseni.

Keeduklaasi mõõdetakse pipetiga 3,0 ml glükokollilahust (saadakse õppejõult), lisatakse juurde 1 tilk fenoolftaleiinilahust ja 0,1-n. NaOH lahust kuni roosa värvuseni. Sellele lahusele lisatakse siis juurde 2 ml ülalvalmistatud leelist formaldehüüdilahust. Segu punane värvus kaob ja varem leelisene lahus on nüüd happeline (lakmuspaberiga proovida!). Lõpuks tiitritakse 0,1-n. NaOH lahusega kuni tekib uuesti punane värvus.

Arvutada tiitritud lahuse normaalsus ja glükokollisisaldus.

B. VALGUD.

Valgud on kõrgemolekulaarsed, enamasti amorfsed, lämmastikku sisaldavad ühendid, mis lahustudes annavad kolloidseid lahuseid. Nad ei difundeeru läbi poolläbilaskvate membraanide. Nende lahused koaguleeruvad (kalgenduvad) kuumutamisel; hapete ja neutraalsete soolade toimele tekivad sademed. Koaguleerumine võib olla pöörduv või mitte. See on valkude denatureerumine.

Valgud jagunevad kahte suurde rühma:

1. lihtvalgud ehk proteiinid,
2. liitvalgud ehk proteiidid.

I. Lihtvalgud jagunevad molekuli kuju järgi: 1) globulaarseteks ja 2) fibrillaarseteks valkudeks.

Globulaarsed valgud:

1. albumiinid: piima, vereseerumi ja muna albumiinid. Nad lahustuvad vees, sadenevad küllastatud $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lahuse toimele. Kuumutamisel koaguleeruvad;

2. globuliinid: piima, vereseerumi, lihase (müosiin) ja taime globuliinid. Ei lahustu vees, lahustuvad lahjendatud neutraalsete soolade lahustes. Sadenevad poolküllastatud $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lahuse toimele. Kalgenduvad kuumutamisel. Sisalduvad ka liblikõieliste ja õlitaimede seemnetes;

3. gluteliinid: taimsed valgud, mis sisalduvad peamiselt teraviljades. Lahustuvad ainult lahjendatud (0,2%) leelistes ja hapetes;

4. prolamiinid: ei lahustu vees, lahustuvad 70—80% alkoholis. Ei koaguleeru kuumutamisel. Hüdrolüüsimisel annavad palju proliini, asparagiini ja glutamiinhapet. Sisalduvad teraviljades: glüadiin nisus, zeiin maisis, aveniin kaeras, hordeiin odras. Glüadiin on teraviljade liimaine;

5. histoonid: aluselise iseloomuga valgud, mis lahustuvad ainult lahjendatud hapetes. Ei kalgendu kuumutamisel. Hüdrolüüsuvad, andes diamiinohappeid (rohkesti arginiini). Sisalduvad punastes ja valgetes verelibledes. Taimedes ei sisaldu;

6. protamiinid: samuti aluselise iseloomuga valgud — annavad hüdrolüüsimisel kuni 80% diamiinohappeid. Ei kalgendu kuumutamisel. Sisalduvad kalade spermas. Taimedes ei esine.

Fibrillaarsed (kiulised) valgud.

Albuminoidid: Skleroproteiinid. Keratiin (sarvaine), kollageen (sidekoe aine) annab liimi, fibroiin sisaldub siidis.

II. Liitvalgud annavad hüdrolüüsimisel amiinohapete kõrval veel «prosteetilisi» ühendeid (süivesikuid, värvaineid, nukleiinhappeid ja fosforhapet). Vastavalt sellele nad jagunevad:

1. fosfoproteiidid: kaseiin ja vitelliin, sisaldavad H_3PO_4 ;

2. glükoproteiidid: limained; mutsiin (ilas), sisaldavad glükoosi;

3. kromoproteiidid: (hemoglobiin) sisaldavad värvaineid;

4. nukleoproteiidid: valkude ühendid nukleiinhapetega, sisalduvad rakutuumades.

Valkudele on omased rida sadestus- ja värvusreaktsioone.

A. SADESTUSREAKTSIOONID.

Valkude lahuste kuumutamisel lahjendatud CH_3COOH või HNO_3 -ga toimub nende kalgendumine (sade). Sadenemine toimub täielikult pH 5,8 juures (Sörenseni reaktiiv).

Valgud moodustavad sademeid raskemetallide sooladega, andes metallalbuminaate. Kasutatakse Cu, Fe, Hg soolasid. Valgud sadenevad ka parkhappe ehk tanniini, pikriinhappe ja sulfoalitsüülhappe toimel.

1. Valkude koaguleerumine keetmisel.

Katseklaasi valada 2—3 ml uuritavat valgu lahust ja kuumutada põleti leegil kuni keemiseni 0,5—1 minuti jooksul. Enamik valke langeb seejuures sademesse häo või helveste näol. Pärast jahutatakse vedelikku kergelt ja lisatakse ühele osale 1—2 tilka kontsentreeritud äädikhapet, teisele osale 1—2 tilka ammooniumsulfaadilahust. Uuesti kuumutades mõlemaid segusid kuni algava keemiseni, ilmneb mõlemas katseklaasis koaguleeruva valgu hulga märgatav suurenemine.

Kergelt jahutatud segule ühes katseklaasis lisada loksutades algul võrdne hulk vett, seejärel 1 ml lahjendatud leelise lahust. Koaguleerunud valgu helbed vees ei lahustu, küll aga lahustuvad kiiresti leelises.

Leelise lahuse keetmisel ei ilmne enam valgu koagulatsiooni. Želatiini lahus soojendamisel ei koaguleeru isegi soolade juuresolekul.

B. VÄRVUSREAKTSIOONID.

2. Biureetreaktsioon.

2—3 ml valgu lahusele lisatakse 1 ml 10% NaOH, segatakse. Kui sellele segule tilkhaaval lisada 1% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lahust, tekib punakasvioletne värvus. Katse sooritada ka ringreaktsioonina. Ei ole spetsiifiline valgureaktsioon, seda annavad kõik ühendid, milles esineb peptiidside $-\text{CO}-\text{NH}-$ (vt. karbamiid).

3. Ksantoproteiinreaktsioon.

2—3 ml valgulahusele lisada 1—2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet; esmalt tekib valge sade, mis keetmisel muutub kollaseks. Kui peale jahtumist lisada vähe NH_4-OH või NaOH lahust, muutub kollane värvus oranžiks.

Põhineb valgus sisalduvate aromaatsete amiinohapete türosiini, fenüülalaniini ja trüptofaani nitreerumisel.

4. Türosiini tõestamine valkudes. Milloni reaktsioon.

Kui mõnele ml valgulahusele lisada mõni tilk Milloni reaktiiv (ühe- ja kahevalentse elavhõbeda nitraadi lahus), tekib peale

soojendamist punane värvus või punakaspruun
s a d e. (Fenoolne hüdroksüül.)

5. Trüptofaani tõestamine valkudes. Adam-
kiewiczi (Hopkinsi ja Cole'i) reaktsioon.

a. Kui valgulahus segada vähese glüoksüülhappega ja alla
kihitada kontsentreeritud H_2SO_4 , tekib sinivioletne ring.

b. Kui valgulahusele lisada formaliini ja kontsentreeritud
soolhapet (NO_2 -sisaldavat), tekib sinivioletne värvus.

6. Väävli tõestamine valkudes.

Kui 2—3 ml valgulahusele lisada 1 ml kontsentreeritud NaOH
lahust ja 1 tilk pliiatsetaadilahust, siis tekib peale kuumutamist
mustjas värvus (PbS). Keetmisel leelisega valkudes sisaldu-
vad S sisaldavad amiinohapped lõhustuvad, moodustades Na_2S ,
viimane moodustab $Pb(OOCCH_3)_2$ -ga musta sademe PbS.

Põhineb valkude tsüstiini ja metioniini sisaldusel.

XIII. HETEROTSÜKLILISED ÜHENDID.

Heterotsüklilised ühendid sisaldavad tsüklites peale C aatome veeli teisi, nagu O, S ja N aatomeid. Tähtsamad neist on viie- ja kuuelülilised ning mõned kondenseerunud N-u sisaldavad heterotsüklid: pürrool ja pürrolidiin, püridiin ja piperidiin, pürimiidiin, indool, indoksüül ja indigo, trüptofaan ja heteroauksiin, kinoiin ja isokinoliin, akridiin, puriin ja kusihape, adeniin.

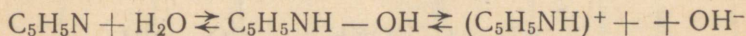
Need on aluseliste omadustega ained, kas sekundaarsed või tertsiaarsed amiinid.

A. HETEROTSÜKLILISTE ÜHENDITE REAKTSIOONE.

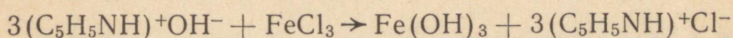
1. Püridiini reaktsioone.

Järgmisteks katseteks segatakse 1 ml püridiini ja 5 ml vett. Täheleandades iseloomulikku lõhna, tehakse selle lahusega järgmisi reaktsioone:

a. Määratakse püridiinilahuse reaktsioon lakmuse suhtes:

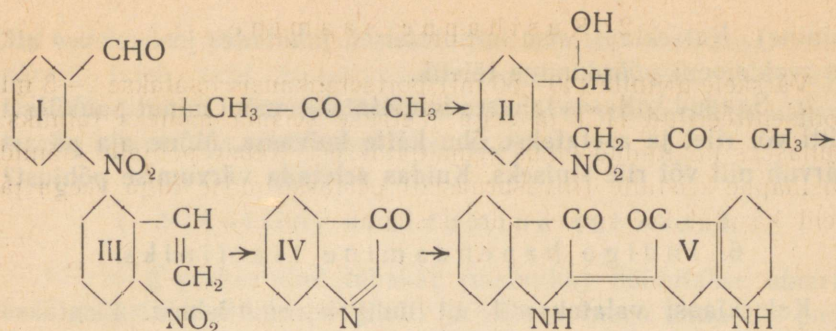


b. 0,5 ml püridiinilahusele lisatakse 1 ml ferrikloriidilahust: tekib pruun ferrihüdroksüüdi sade:



c. Segatakse võrdsed mahud püridiinilahust (0,5—1 ml) $KMnO_4$ lahuse ja vähesese Na_2CO_3 -ga. Valastumist ei toimu, miks?

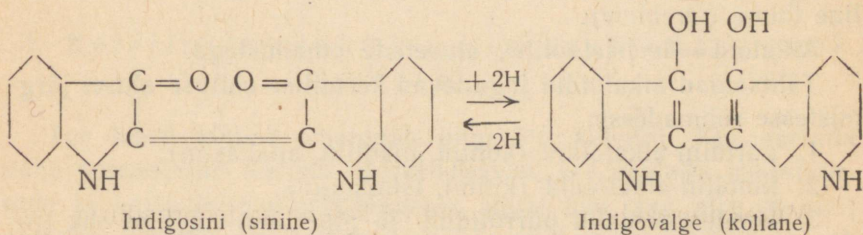
d. 2 ml pikriinhappe lahusele lisatakse 0,5 ml püridiini lahust. Tekivad püridiinpikraadi kristallid (sulamistemperatuur 167°), $[C_5H_5N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH]$.



0,5 g o-nitrobensaldehüüdi lahustatakse atsetoonis ja lisatakse 1—1,5 ml H₂O. Sellele lahusele lisatakse tilkhaaval 5% NaOH. Sadeneb sinine värvaine, mis eraldatakse filtrimisel (või tsentrifugeerimisel), pestakse etanooli ja eetriga, sade pressitakse filterpaberi vahel kuivaks. Saadakse punavioletsed kristallid — indigo. Viimase sulfohape on indigokarmiin.

5. Indigosini taandamine indigovalgeks ja viimase hapendumine indigosiniks.

Indigosini põhiliseks omaduseks on selle kerge taandumine indigovalgeks (taandajate toimel) ja viimase hapendumine (juba õhuhapniku toimel) indigosiniks. See seisneb vesinikaatomite liitumises ja eraldumises:



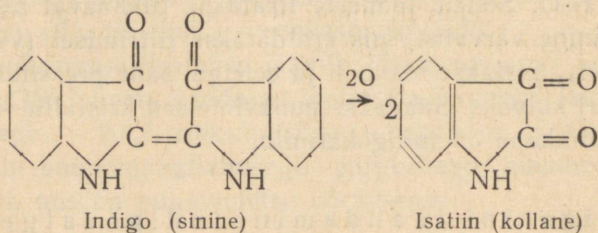
a. Katseklaasi võtta 2 ml 5% glükoosilahust, lisada 1 ml 5% soodalahust ja 5 tilka indigokarmiini 1% lahust. Katseklaasi kuumutamisel kaob indigosini värvus ja lahus muutub kollaseks. Glükoos dehüdreerub leelises keskkonnas glükoonhappeks ja vesinik ühineb indigokarmiiniga, andes kollase leukoühendi — valge indigo. Katseklaasi loksutamisel lahuse pealmine osa värvub uuesti siniseks. Tekkinud leukoühend väga kergesti oksüdeerub õhuhapniku toimel, moodustades lähteaine indigokarmiini

(sinine). Katseklaasi sisu loksutamisel, jahutades jooksva vee all, on reaktsiooni pöördumine täielik.

b. Saadud kollases lahuses immutatakse mõni minut puuvillast niiti või riidet ja asetatakse õhu kätte kuivama. Mõne aja pärast värvub niit või riie siniseks. Kuidas seletada värvumise põhjust?

6. Indigo hapendamine isatiiniks.

Katseklaasi valatakse 1 ml indigokarmiinilahust. Lisatakse mõned tilgad kontsentreeritud HNO_3 ja kuumutatakse. Sinine värvus muutub kollaseks, mida tingib indigo hapendumine isatiiniks:



B. ALKALOIDIDE REAKTSIOONE.

Alkaloidide all mõistetakse aluselise iseloomuga, lämmastikku sisaldavaid, taimedes sisalduvaid keerulise keemilise ehitusega heterotsüklilisi ühendeid, millel tihti on tugev farmakoloogiline toime (Orehhov).

Alkaloid = leelisetaoline, aluseliste omadustega.

Tähtsamad alkaloidid jagunevad keemilise ehituse alusel järgmistesse rühmadesse:

1. püridiin-alkaloidid (koniin, nikotiin, anabasiin);
2. kinoliin-alkaloidid (kiniin, tsinhoniin);
3. kondenseerunud pürrolidiin- ja piperidiin-tsükliga ehk tropiinrühma alkaloidid (atropiin, kokaiin);
4. fenantreen-alkaloidid (morfiin, kodeiin);
5. puriin-alkaloidid (kofeiin, teobromiin).

Harilikult on alkaloidid tahked, kristalsed ained; vaid üksikud on vedelikud (koniin, nikotiin, anabasiin). Alkaloidid on kas tertsiaarsed või sekundaarsed amiinid, ainult üksikud neist on primaarsed. Alkaloidid-alused vees ei lahustu, küll aga orgaanilistes lahustites. Alkaloidide soolad lahustuvad kergesti vees, ei lahustu aga orgaanilistes lahustites. Alkaloidid on taimses materjalis seo-

tud taimhapete (õun-, sidrun-, viin-, parkhapped) sooladena. Sellepärast tuleb neid isoleerimiseks nende sooladest leelistega (NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃, CaO) käsitlemisel vabastada ja orgaaniliste lahustitega ekstraheerimisel eraldada.

1. Nikotiini eraldamine tubakast.

10—15 g peenestatud tubakat (mahorka) hõõrutakse uhmris 2—3 g kustutamata lubja (CaO) ja vähese veega ühtlaseks pudruks, asetatakse destillatsioonikolbi ja lisatakse juurde 70—80 ml vett. Destilleeritakse (veeauruga), kogudes 40—50 ml destillaati.

Destillaat on (olenevalt nikotiinisaldusest) selge või piimjas ja värvub fenoolftaleiiniga roosaks. Destillaadis tõestada alkaloide vastavalt katsele 4.

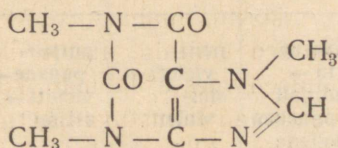
2. Alkaloidi eraldamine tema soola lahusest.

Alkaloidilahus (saadud õppejõult) leelistatakse lahutuslehttris 10% NaOH lahusega (lakmuspaber!) ja ekstraheeritakse 3—4 korda 15—20 ml eetriga. Eraldatud eetrikstraktid ühendatakse ja kuivatatakse hõõgutatud naatriumsulfaadiga. Eeter kõrvaldatakse aurustamisel keeval vesivannil (mille alt on leek eemaldatud), kaalutud kaalumisklaasis. Jääk kuivatatakse ja kaalutakse.

3. Kofeiini eraldamine mikrosublimateerimise teel.

Tee lehed võivad sisaldada kuni 5% kofeiini. Kui asetada vähe peenestatud teelehti objektiklaasile, see asetada asbestvõrgule ja katta teise objektiklaasiga, mille ühe otsa alla on risti asetatud tuletikk, siis kattub nõrgal kuumutamisel (mikroleegiga) pealne objektiklaas vähese sublimateerimisega. Mikroskoobiga vaatlemisel on näha nõeljaid kofeiinikristalle.

Kofeiin on 1,3,7-trimetüülksantiin:



4. Sadestamisreaktsioonid.

Kõigi alkaloidide lahused viin-, sool- või väävelhappes moodustavad alkaloidide sadestamisreaktiividega lahustumatuid soolade sademeid. Sellepärast kasutatakse allpool toodud reaktiive alkaloidide esinemise üldiseks tõestamiseks.

a. Mayeri reaktiiviga (HgCl_2 lahus KJ-is)

Uuriklaasile (või klaasplaadile) mustal taustal asetatakse klaaspulgaga paar tilka alkaloidi lahust ja üks tilk 2% H_2SO_4 . Segule lastakse klaaspulgaga küljelt juurde 1 tilk Mayeri reaktiivi. Alkaloidi sisaldumisel tekib tilkade kokkupuutel valge hägu. Kui hägu ei teki, alkaloidi lahuses ei ole.

b. Jood-joodkaaliumi lahusega tekib analoogilistel tingimustel pruun sade.

c. Analoogiliselt teha reaktsioone tanniini ja pikriinhappe lahusega.

5. Alkaloidide tõestamine värvusreaktsioonidega.

Üksikute alkaloidide tõestamiseks kasutatakse mitmesuguseid reaktiive, mis annavad alkaloididega iseloomulikke värvusreaktsioone.

Reaktiividest kasutatakse sagedamini:

kontsentreeritud H_2SO_4 ;

kontsentreeritud HNO_3 ;

Marquis' reaktiivi: 10 ml H_2SO_4 + 1 tilk HCHO ;

Fröhde reaktiivi: 10 ml H_2SO_4 + 0,1 g ammoniummolübdaati;

Erdmanni reaktiivi: 20 g H_2SO_4 + 1 tilk 30% HNO_3 ;

Mandelini reaktiivi: 10 ml H_2SO_4 + 0,75 g ammoniumvanadaati.

Alkaloidide tõestamiseks segatakse klaaspulgaga vähesel hulgal ainet või 2 tilka lahust portselanplaadil või portselankausi- keses 1—2 tilga reaktiiviga. Tekkinud värvus määratakse kohe ja vähe hiljem; vajaduse korral võrreldakse seda sama reaktiiviga saadud tuntud alkaloidi lahuse värvusega.

Reaktiiv	Fröhde	Erdmann	Mandelin	Marquis	Konts. H_2SO_4	Konts. NHO_3
Morfiin	violett → sini- roheline kollane roosa	värvuse- tu → nõrgalt punakas kollane	puna- violett → sini- violett	purpur- punane → violett → sinine	värvusetu	sinakas → punane → kollane

Kasutatud ja soovitatav kirjandus.

1. Берлин А. Я. — Техника лабораторных работ. Москва, 1952.
2. Вайбель, С. — Идентификация органических соединений. Изд. иностр. литер. Москва, 1957.
3. Воскресенский, П. И. — Техника лабораторных работ. Госхимиздат. Москва, 1947.
4. Гатгерман, Л. и Виланд, Ф. — Практические работы по органической химии. Госхимиздат. Москва, 1948.
5. Зонис, С. А. и Мазуров, С. И. — Лекционные опыты и демонстрационные материалы по органической химии. Ленинград, 1956.
6. Либ, Г. и Шенигер, В. — Синтез органических препаратов из малых количеств веществ. Госхимиздат. Ленинград, 1957.
7. Некрасов, В. В. — Руководство к малому практикуму по органической химии. Госхимиздат. Москва, 1954.
8. Прянишников, Н. Д. — Практикум по органической химии. III изд. Госхимиздат. Москва, 1954.
9. Юрьев, Ю. К. — Практические работы по органической химии. Выпуск II. Москва, 1957.
10. Шрайнер, Р. и Фьюсон, Р. — Систематический качественный анализ органических соединений. Изд. иностр. литер. Москва, 1950.

Sisukord

	Lk.
Orgaanilise keemia laboratoorsete tööde läbiviimise juhised	3
I. Füüsikalised meetodid	5
A. Füüsikaliste konstantide määramine	5
1. Sulamistäpi määramine	5
2. Keemistäpi määramine	7
3. Erikaalu määramine	8
B. Orgaaniliste ühendite eraldamise ja puhastamise viise	9
1. Destillatsioon harilikul rõhul	10
2. Fraktsioneeritud destillatsioon	10
3. Veeauruga destillatsioon	11
4. Destillatsioon madalal rõhul	12
5. Kristallisatsioon	13
II. Kvalitatiivne orgaaniline analüüs	15
1. Süsiniku ja vesiniku tõestamine	16
2. Lämmastiku, väävli ja halogeenide tõestamine Lassaigne'i järgi	17
a. Lämmastiku tõestamine	17
b. Väävli tõestamine	18
c. Halogeenide tõestamine	18
3. Lämmastiku tõestamine naatronlubjaga	19
III. Süsivesinikud	20
Küllastatud süsivesinike omadusi	20
Küllastumata süsivesinike omadusi	21
Aromaatsete süsivesinike omadusi	22
1. Petrooleumi puhastamine	22
2. Metaani saamine Dumas' järgi	23
3. Etaani saamine elektrolüüsil	24
4. Küllastumata sidemete määramine	24
5. Etüleeni saamine etanoolist	25
6. Dibroometaani saamine	26
7. Etüleeni saamine dibroometaanist	26
8. Atsetüleeni saamine	26
9. Atsetüleeni isesüttimine klooris	27
10. Atsetüleenide saamine	27
11. Bensooli saamine bensoehappest	28
12. Broomi ja kaaliumpermanganaadi toime bensoolisse	28
13. Bensooli ja vee hangumistemperatuuri võrdlemine	28
14. Bensooli nitreerimine	29
15. Toluooli ja naftaliini sulfureerimine	29

IV. Süsivesinike halogeenderivaadid	30
1. Kloroformi süntees	32
2. Kloroformi kvaliteedi määramine	33
3. Jodoformi saamine Liebeni järgi	34
4. Etüülbromiidi saamine	35
5. Bensooli tuuma ja külghela halogeeni omadused	35
6. Bensooli bromeerimine	35
7. Aromaatsete süsivesinike bromeerimise kiiruse võrdlemine	36
8. «DDT» süntees	36
9. Heksakloraani süntees	37
V. Alkoholid ja fenoolid	38
A. Alkoholide ja fenoolide tähtsamaid ühiseid reaktsioone	36
B. Alkoholide ja fenoolide erinevaid reaktsioone	41
Alkoholide reaktsioone	
1. Naatriumetülaadi saamine	41
2. Etüülalkoholi oksüdeerimine	42
3. Metüülalkoholi hapendamine	42
4. Äädikhappe etüülestri saamine	43
5. Alkoholse või fenoolse hüdroksüüli tõestamine	43
6. Vaskglütseraadi moodustumine	43
7. Glütseriini dehüdratatsioon	44
8. Bensüülalkoholi saamine bensaldehyüdist	47
Fenoolide reaktsioone	
9. Fenolaadi moodustumine	44
10. Fenooli saamine salitsüülhapest	45
11. Ferrikloriidi toime fenoolidesse	45
12. Broomi toime fenoolisse	46
13. Fenooli nitreerimine. Pikriinhape	46
14. Kaaliumpikraadi saamine	47
15. Pikriinhappe värvivad omadused	47
16. Etüüleetri valmistamine	47
17. Etüülalkoholi eraldamine segust	48
VI. Aldehüüdid ja ketoonid	49
Aldehüüdide reaktsioone.	
1. Formaldehüüdi saamine metanoolist	52
2. Atseetaldehüüdi saamine etüülalkoholist	53
3. Urotropiini valmistamine	53
4. Aldehüüdi või ketooni bisulfitühendite saamine	53
5. Hõbepeegli reaktsioon	54
6. Trommeri reaktsioon	55
7. Aldehüüdide reaktsioon fuksiinväävlisshapetega	55
8. Bensaldehüüdi hapendumine	56
9. Aldehüüdide vaigustumine	56
10. Plastmasside saamine	56
Ketoonide reaktsioone.	
11. Atsetooni saamine kaltsiumatsetaadist	56
12. Legali reaktsioon	57
13. Liebeni reaktsioon	57
14. Atsetoonoksiimi saamine	58
VII. Karboonhapped	59
Oksühapete reaktsioone	61
1. Sipelghappe saamine oksaalhapest	63
2. Sipelghappe omadused	63

3. Äädikhape saamine naatriumatsetaadist	64
4. Ferriatsetaadi hüdroolüüs	64
5. Ferrikloriidi toime α -oksühapetesse	65
6. Bensoüülkloriidi hüdroolüüs	66
7. Oksaalhappe dekarboksüleerimine	66
8. Oksalaadi moodustumine formaadist	66
9. Maloonhappe dekarboksüleerimine	66
10. Kaaliumbitartraat ja kaaliumtartraat	66
11. Viinhappe toime kuprihüdroksüüdise	67
12. Sidrunhappe lõhustumine	67
13. Kaltsiumsitraadi omadused	68
14. Fenoolftaleiini süntees	68
15. Fluorestseiini süntees	69
16. Ekvivalentkaalu määramine	69
VIII. Estrid	71
Esterdamine	71
1. Etüülatsetaadi valmistamine	72
2. Amüülatsetaadi saamine	72
3. Glütseriinrinitraadi saamine	73
4. Bensüülatsetaadi saamine	73
5. Metüülsalitsülaadi valmistamine	73
6. Atsetüülsalitsüülhappe valmistamine	74
7. Etüülbensoaadi saamine	74
8. Dietüülftalaadi valmistamine	75
IX. Rasvad ja rasvõlid	76
1. Elaidiinhappe reaktsioon	78
2. Glütseriini tõestamine rasvades	78
3. Rasva seebistamine leelisega vesilahuses	79
4. Rasva seebistamine alkoholse leelisega	79
5. Seebi hüdroolüüs	80
6. Rasvapete eraldamine seebist	80
7. Rasvade küllastumatus määramine	81
8. Riknenud rasva tõestamine	81
9. Happearvu määramine	81
10. Seebistumisarvu määramine	82
X. Süsivesikud	83
A. Mono- ja disahhariidid	83
B. Polüsahhariidid	87
Mono- ja disahhariidide reaktsioone.	
1. Süsivesikute tõestamine α -naftooliga	88
2. Sahhariidide taandav toime kuprihüdroksüüdise	89
3. Sahhariidide taandav toime Fehlingi lahusesse	89
4. Sahhariidide taandav toime ammoniakaalsesse hõbenitraadi- lahusesse : : :	90
5. Süsivesikute lõhustumine kontsentreeritud väävelhappe toimel	91
6. Osazooni moodustumine glükoosist	91
7. Ketooside tõestamine Selivanovi järgi	93
8. Süsivesikute atsüülimine	93
9. Sahharoosi inversioon	94
10. Taandavate ja mittetaandavate sahhariidide eritlemine	94
11. Monosahhariidide süntees A. Butlerovi järgi	94
12. Sahharoosi eraldamine suhkrupeedist	95
Polüsahhariidide reaktsioone.	
13. Tärglise omadusi	95

14. Tselluloosi omadusi. Lahustumine vasktetraamiinhüdroksüüdi lahuses	95
15. Tselluloosi muundamine amüloidiks	96
16. Tselluloosi esterdamine	96
17. Pentosaanide tõestamine furfuroolina	97
18. Ligniini tõestamine	97
XI. Amiinid ja amiidid	98
A. Amiinide reaktsioone.	
1. Aniliini soola moodustumine	100
2. Aniliini hapendumine	101
3. Aniliini bromeerimine	102
4. Isonitriilreaktsioon	102
5. Diazoreaktsioon	102
6. Primaarse amiinorühma asendamine hüdroksüüliga	103
7. Aniliini atsetüleerimine. Atsetaniliid	103
8. Metüüloranži süntees	103
B. Amiidide reaktsioone.	
Karbamiidi reaktsioone	105
1. Karbamiidi hüdroolüüs leeliste toimetel	105
2. Karbamiidi hüdroolüüs hapete toimetel	106
3. Karbamiidi soolade moodustumine	106
4. Lämmastikushappe toime karbamiidisse	106
5. Biureetreaktsioon	106
XII. Amiinohapped ja valgud	108
A. Amiinohapete reaktsioone.	
Tähtsamad amiinohapped	109
1. Hipuurhappe saamine	114
2. Glükokollvase saamine	114
3. Ninhüdriinreaktsioon	114
B. Valgud	115
Globulaarsed valgud	115
Fibrillaarsed valgud	116
A. Sadestusreaktsioonid	116
1. Valkude koaguleerumine keetmisel	117
B. Värvusreaktsioonid	117
2. Biureetreaktsioon	117
3. Ksantoproteiinreaktsioon	117
4. Türosiini tõestamine	117
5. Trüptofaani tõestamine	118
6. Väävli tõestamine	118
XIII. Heterotsüklilised ühendid	119
A. Heterotsükliliste ühendite reaktsioone.	
1. Püridiini reaktsioone	119
2. Kusi happe saamine	120
3. Mureksiidreaktsioon	120
4. Indigo süntees	120
5. Indigosini taandamine indigovalgeks	121
6. Indigo hapendamine isatiiniks	122
B. Alkaloidide reaktsioone.	
1. Nikotiini eraldamine tubakast	123
2. Alkaloidi eraldamine tema soola lahusest	123
3. Koffeiini eraldamine teest	123
4. Sadestamisreaktsioonid	124
5. Värvusreaktsioonid	124
Kasutatud ja soovitatav kirjandus	125

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сост. проф. А. С и й м

Эстонская сельскохозяйственная академия

На эстонском языке

Ladumisele antud 20. IX 1958. Trükkimisele antud
11. XI 1958. Paber $60 \times 92 \frac{1}{16}$. Trükipoognaid 8,25.

Trükiarv 1000. MB-07815. Tellimise nr. 2794.

Hans Heidemanni nim. trükkikoda, Tartu, Vallikraavi 4.

Tasuta

Tasuta

(A)

A-22303

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00386799 3