

M. SOOTS, A. KÖRGESAAK, M. HÖRAK

---

Laboratoorsed  
tööd  
orgaanilises  
keemias

---

TARTU 1966

1285  
TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

ORGAANILISE KEEMIA KATEEDER

M. SOOTS, A. KÕRGESAAR, M. HÕRAK

LABORATOORSED TÕÖD  
ORGAANILISES KEEMIAS

( VÄIKE PRAKTIKUM )

Tartu 1966

N

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

104218

## S I S U K O R D

lk.

Eessõna . . . . .	4
Ohutustehnikast keemia laboratooriumis töötamisel . . . . .	5
KVALITATIIVNE ELEMENTAARANALÜÜS . . . . .	7
I. Eelkatsed orgaanilise aine määramiseks . . .	7
II. Süsiniku ja vesiniku määramine aine kuumutamisel vaskoksiidiga . . . . .	9
III. Lämmastiku, väävli ja halogeenide koos- määramine aine kuumutamisel metalse naat- riumi või kaaliumiga (Lassaigne'i katse). .	11
IV. Lämmastiku määramine . . . . .	17
V. Väävli määramine . . . . .	18
VI. Halogeenide määramine . . . . .	20
SÜSIVESINIKUD . . . . .	22
SÜSIVESINIKE HALOGEENDERIVAADID . . . . .	31
ALKOHOLID JA FENOOLID . . . . .	39
I. Üheaatomilised alkoholid . . . . .	40
II. Mitmeaatomilised alkoholid . . . . .	44
III. Fenoolid . . . . .	46
ALDEHÜÜDID JA KETPOONID . . . . .	52
KARBONHAPIDED JA NENDE DERIVAADID . . . . .	77
SÜSIVESIKUD e. SAHHAARIIDID . . . . .	98
I. Üldreaktsioon süsivesikutele $\alpha$ -naftooliga (Molisch'i reaktsioon) . . . . .	100

II. Monosahhariidid . . . . .	101
III. Disahhariidid . . . . .	112
IV. Polüsahhariidid . . . . .	116
<b>LÄMMASTIKKU SISALDAVAD ÜHENDID . . . . .</b>	<b>122</b>
I. Amiinid . . . . .	122
II. Amiidid ja imiidid . . . . .	127
III. Lämmastikku sisaldavad heterotsükli- ühendid . . . . .	134
IV. Aminohapped ja valgud . . . . .	136
V. Nitroühendid . . . . .	137
<b>FÜSIKALISTE KONSTANTIDE MÄÄRAMINE . . . . .</b>	<b>140</b>
I. Sulamistemperatuur . . . . .	140
II. Keemistemperatuur . . . . .	1144
III. Vedeliku suhteline tihedus (erikaal) . .	148
IV. Murdumisnäitaja ja molekulaarref- raktsioon . . . . .	151
Mõningate reaktiivide valmistamine . . . . .	153
Kasutatud kirjandus . . . . .	156

## E E S S Õ N A

Käesolev praktikumijuhend "Laboratoorsed tööd orgaanilises keemias" on ette nähtud TRÜ farmaatsia-, bioloogia-, geograafia- ja kaubatundmisosakonna üliõpilastele, kes paralleelselt orgaanilise keemia loengute kuulamisega sooritavad orgaanilise keemia väikese praktikumi.

Praktikumi ülesandeks on süvendada ning kinnistada orgaanilise keemia loengutel omandatavaid teadmisi. Selleks et üliõpilane võiks laboratooriumis sisuliselt ning produktiivselt töötada, tuleb enne praktilise töö teostamist omandada vastavat küsimust puudutav teoreetiline materjal.

Juhendis toodud katsed tutvustavad orgaaniliste ühendite põhiklasside üldisi iseloomulikke omadusi ja nende identifitseerimiseks sobivaid reaktsioone.

Katsed teostatakse väikeste ainehulkadega ning lihtsa aparatuuriga, mis võimaldab igal üliõpilasel individuaalselt teha kõik katsed.

Katsetele antakse lühike teoreetiline seletus ja tuuakse summaarsed reaktsioonivõrrandid üldisel kujul. Vastava konkreetse ainega teostatud reaktsiooni võrrand tuleb enamikul juhtudel üliõpilasel ise koostada.

Toodud katsete hulk on suurem kui mõne osakonna (geograafia, bioloogia) programmis on ette nähtud, mis võimaldab valida katseid vastavalt antud õppegrupi profiilile.

1. Tööd mürgiste ja plahvatavate ainetega (konts. hapete ja leelistega) tuleb teostada tõmbekapis. Tõmbekapi uksed sulgeda, jättes 20–30 cm laiuse ava, et saaks kää kappi viia.
2. Tööde puhul, kus kasutatakse ooleumi, broomi, suitsevat lämmastikhapet, metalset naatriumi ja kaaliumi, on vajalikud kummikindad ja kaitseprillid.
3. Tuleohtlike ainetes kuumutamine põletileegil või asbestvõrgul on keelatud.
4. Et vältida pritsmete paiskumist näkku ja põletushaava-dest tekkimist, ei tohi kummarduda nõu kohale, kus toimub reaktsioon. Vedeliku kuumutamisel katseklaasis hoida katseklaas kaldu, nii et katseklaasi ava ei oleks enda ega naabrite poole.
5. Mürgiseid ja sööbivaid aineid ei tohi pipeteerida suuga.
6. Ettevaatlik tuleb olla metalsete naatriumi ja kaaliumiga töötamisel. Nimetatud metallid on väga reaktsioonivõimelised. Veega kokkupuutumisel võib toimuda eralduva vesiniku süttimine. Seepärast peavad nõud, kuhu paigutatakse metalne naatrium, olema absoluutselt kuivad.

Metallid Na ja K ning nende jäägid hoida petrooleumis. Kategooriliselt on keelatud jääkide viskamine va-

lamusse ja prügikasti.

7. Konts. hapete lahjendamisel tuleb valada hape vette, mitte vastupidi.
8. Enne laboratooriumist lahkumist tuleb kontrollida, kas töökoht on puhas, kas gaasi- ja veekraanid on korralikult suletud ning elektriaparatuur välja lülitatud.
9. Laboratooriumi töö häireteta kulgemiseks on vajalik praktikumi juhendajate nõudmiste täpne täitmine ning samuti laboratooriumis väljapandud ohutustehnika reeglite järgimine.

# KVALITATIIVNE ELEMENTAAR - ANALÜÜS

Elementide C, H, N, S ja halogeenide (Cl, Br, I)  
kvalitatiivne määramine

## I. EELKATSED ORGAANILISE AINE MÄÄRAMISEKS

Kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku ja lagunevad kuumutamisel. Suurem hulk orgaanilisi aineid lahutiselt õhu käes kuumutamisel süttivad või annavad lagunemisprodukte, mis süttivad ja põlevad. Kuumutades mittelenduvat orgaanilist ainet õhu piiratud juurdevoolul, tekib omamoodi pürolüüs, kus kulgevad mitmesugused protsessid ja reaktsioonid: vee eraldumine, hüdrolyüs, pürolüütiline lagunemine, kondensatsioon, oksüdeerimine, taandumine ja lagunemisproduktide ühinemine, seejuures ka vabade radikaalide kaudu.

Mõlemal puhul teostatavad vaatlused ja kuumutamisel eralduvate gaasiliste produktide uurimised annavad väärtuslikke andmeid uuritava aine loomuse, omaduste ja koosseisu kohta ning on kasutusel kui eelkatsed aine analüüsil.

### 1. Kuumutamine õhu küllaldasel juurdevoolul.

Kuumutamiskatse teostatakse väikeses portselankaasis, madalas portselantiiglis või selle kaanel, kus on tagatud õhu küllaldane juurdevool.

## Eeskiri.

Mõnikümmend mg uuritavat ainet (kaseiin, suhkur, nitroaniliin jne.) kuumutatakse aeglaselt punase hõõgeni, aeg-ajalt põletati leegi tipuga ainet puudutades (süttivus). Vaadelda aine lagunemist, aurude, gaaside (suitsu), tahma ja koksi tekkimist.

## Arutus.

Kui aine sisaldab süsinikku ja põleb leegiga, võib tekkida tahm ja suits. Tahma tekkimist soodustab leegi järsk jahtumine. Kui hoida leegis külma veega täidetud katseklaasi (portselankaussi), tahmub see. Sagedasti jääb orgaanilise aine kuumutusjärgiks kokssüsi, mis edasisel kuumutamisel täielikult ära põleb (erinevus musta värvi metalloksiididest, näit.  $\text{CuO}$ ). Tuha tekkimine näitab peamiselt metallide olemasolu uuritavas aines. Süsiniku põlemisel tekib  $\text{CO}_2$ , mis  $\text{Ca(OH)}_2$ -ga või  $\text{Ba(OH)}_2$ -ga vesilahuses reageerides sadestub vastavalt  $\text{CaCO}_3$ -na või  $\text{BaCO}_3$ -na.

## 2. Kuumutamine õhu piiratud juurdevoolul.

### Eeskiri.

Katse teostatakse kitsas pikas katseklaasis. Väikese kitsa katseklaasi põhja viiakse 10-20 mg uuritavat ainet ja kuumutatakse põletati leegi kohal kuni märgatava söestumiseni. Seejuures määratakse indikaatorpaberitega katseklaasi suudmest väljuvates aurudes-gaasides 1) lenduvad happed, 2) lenduvad alused, 3) tsüaanvesinik, 4) väävel-

vesinik.

Katseandmetest teha oletus H, C, N, S esinemise kohta.

### Arutus.

Aurudes-gaasides tehakse tähtsamad komponendid kindlaks indikaatorpaberitega:

- |                      |   |
|----------------------|---|
| Lenduvad happed      | - kongo paber värvub siniseks.                  |
| Lenduvad alused      | - fenoolftaleiinipaber värvub punaseks.         |
| Tsüaanvesinik        | - vaskatsetaat-bensidiinipaber muutub siniseks. |
| Gaasilised taandajad | - fosformolübdeenhappepaber muutub siniseks.    |
| Väävelvesinik        | - pliiatsetaatpaber värvub mustaks.             |

Peaaegu kõikidest lämmastikku sisaldavatest ühenditest eraldub katse tingimustes tsüaanvesinik.

## II. SÜSINIKU (C) JA VESINIKU (H) MÄÄRAMINE AINE KUUMUTAMISEL VASKOKSIIDIGA (CuO)

Mitmed anorgaanilised oksiidid ja peroksiidid (CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MoO<sub>3</sub> jne.) oksüdeerivad orgaanilisi ühendeid kuumutamisel nii, et süsinik oksüdeerub CO<sub>2</sub>-ks ja vesinik veeks. Seejuures mõned metalloksiidid taanduvad kuni vaba metallini. Tavaliselt kasutatakse C ja H määramiseks pulbrilist vaskoksiidi (CuO); kui aga aine sisaldab leelis- või leelismuldmetalle, siis veel lisandina CuO-le K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, et põlemisel tekkivaid karbonaate lõhkuda.

Tundmatu aine kuumutamisel  $\text{CuO}$ -ga näitab eralduv  $\text{CO}_2$  süsiniku esinemist aines ja  $\text{H}_2\text{O}$  - vesiniku esinemist. Kuumutamine (põletamine) teostatakse kuivas katseklaasis. Vesiniku määramisel peab uuritav aine olema kuiv ja kristallveeta.  $\text{CO}_2$  määramiseks (kindlakstegemiseks) põlemisgaasides juhitakse gaasid läbi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  või  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vesilahuse -  $\text{CO}_2$  annab reageerides valge sademe. Aine põletamisel tekkinud vesi tehakse tavaliselt kindlaks veeaurude kondenseerimisel katseklaasi ülemisel külmal osal, täpsemalt gaasiliste põlemisproduktide juhtimisel üle külma veevaba vasksulfaadi.

### Eeskiri.

Katseklaasi asetatakse mõnikümme mg uuritavat ainet (kaseiin, heksaklooretaan jne.) ja umbes kahekordne hulk pulbrilist vaskoksiidi ( $\text{CuO}$ ), segatakse segi ja lisatakse segu peale veel veidi vaskoksiidi. Katseklaas suletakse gaaside ärajuhtimistoruga varustatud korgiga ja kinnitatakse stativi külge längu ( $45^\circ$ ). Teise katseklaasi valatakse ca 1 ml selget  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  lahust ja kuumutatakse esimeses katseklaasis olevat ainet ettevaatlikult punase hõõgni, juhtides samaaegselt eralduvad gaasilised produktid läbi teises katseklaasis oleva  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  lahuse. Tekkiv valge  $\text{BaCO}_3$  sade näitab  $\text{CO}_2$  esinemist gaasides. Vee teket tehakse kindlaks veetilkade (udu) tekkimisest katseklaasi ülemisel külmemal osal või juhtides gaasid enne  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  lahusesse suunamist üle veevaba  $\text{CuSO}_4$ . Vee-

vaba  $\text{CuSO}_4$  on valge, kristallveega  $\text{CuSO}_4$  - sinine.

Kirjutada võrrandid: 1) aine põlemine  $\text{CO}_2$ -ks ja  $\text{H}_2\text{O}$ -ks, 2)  $\text{CO}_2$  reageerimine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ga, 3) vee liitumine  $\text{CuSO}_4$ -ga.

### Arutus.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  vesilahust tuleb enne gaaside läbijuhtimist võimalikult hoida kokkupuutest õhus leiduva  $\text{CO}_2$ -ga (sulgeda seniks katseklaas korgiga). Ka  $\text{SO}_2$  annab  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ga sademe, kuid sademe lahustamisel soolhappes või  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -s eraldub terava lõhnaga gaasiline  $\text{SO}_2$ , mis on taandaja (valastab  $\text{KMnO}_4$  lahuse jne.).

## III. LÄMMASTIKU, VÄÄVLI JA HALOGEENIDE KOOSMÄÄRAMINE

### AINE KUUMUTAMISEL METALSE NAATRIUMI VÕI KAA- LIUMIGA (Lassaigne'i katse)

Metalse naatriumiga kuumutamisel orgaaniline aine laguneb, kusjuures lämmastik reageerib naatriumiga, andes  $\text{NaCN}$ , väävel vastavalt  $\text{Na}_2\text{S}$  ja halogeenid vastavad naatrium soolad ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ). Vastava aniooni ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) esinemine vesilahuses näitabki nimetatud elemendi kuuluvust uuritava aine koostisesse.

#### 1. Aine kuumutamine metalse naatriumiga ja lähtela- huse valmistamine.

Ettevaatust! Kuumutamisel võib metalne naatrium süttida ja pritsmeid anda, kuumutusproduktide lahustamisel vees reageerimata Na süttib ja võib anda pritsmeid, põletamis-

produktide lahus on tugevalt leeline ja mürgine.

Katse teostatakse tõmbekapis; kummikindad, kaitseprillid või ekraan on vajalikud. Mittevajalik, katsetest ülejääv põletamisproduktide lahus valada tõmbekapis olevasse valamusse ja uhta suure veega.

### Eeskiri.

Portselankaussi valatakse ca 20 ml destilleeritud vett ja kauss asetatakse tõmbekapis süüdatud põleti ligidale.

Kuiva peenikesse katseklaasi viiakse mõnikümmend milligrammi uuritavat ainet (kaseiin, valge streptotsiid, tiokarbamiid) ja umbes viiekordne hulk metalset naatriumi - herneterasuurune tükk, mis on enne filterpaberi vahel kuivatatud. Katseklaas asetatakse näpitsate vahele ja kuumutatakse ainet metalise naatriumiga algul ettevaatlikult, kuni Na sulab, ja siis kuni punase hõõgeni. Pärast mõneminutilist kuumutamist pistetakse katseklaasi hõõguv alumine ots portselankaussis olevasse vette, kus see puruneb. Katseklaasi terveks jäänud ülemise osaga segatakse ja peenendatakse reaktsioonimassi, et ühendid paremini lahustuksid. Saadud vesilahus filtreeritakse ja filtraat jääb lähtelahuseks  $CN^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ja  $I^-$  ioonide määramiseks.

### Arutlus.

Katse teostamisel peab metalne Na orgaanilise ainega täielikult reageerima. Ainetes, mis väga kergesti len-

duvad (keemistemperatuur on madalam Na sulamistemperatuurist), ei ole nimetatud elemente sel viisil võimalik määrata. Mõned lämmastiku ühendid, nagu karbamiid, uretaan jt. analoogilise struktuuriga ühendid moodustavad metallse naatriumiga kuumutamisel tsüaanamiide ( $\text{Na}_2\text{CN}_2$ ). Väikse esinemisel aines võivad metallse naatriumiga kuumutamisel tekkida sulfotsüaniidid, seega vesilahuses esineb rodanioon ( $\text{CNS}^-$ ). Nimetatud kahe erivõimalusega tuleb edasisel lämmastiku määramisel arvestada.

## 2. Lämmastiku määramine.

### Eeskiri.

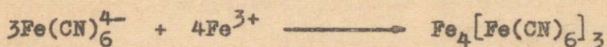
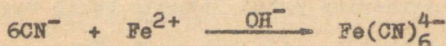
1) Võetakse lähtelahusest 1 - 2 ml katseklaasi, lisatakse ca 1 ml  $\text{FeSO}_4$  lahust või mõni kristall tahket  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (valkjad sinakasrohelist kristallid), keedetakse paar minutit, jahutatakse ja hapustatakse soolhappega. Lämmastiku esinemisel aines tekib saadud tsüaanioonist sinine värvus või sinine sade, olenevalt tsüaaniooni kontsentratsioonist (berliini sinine). Kui sinine värvus on väga nõrk või seda ei teki, lisada mõni tilk  $\text{FeCl}_3$  lahust kontrolliks ( $\text{Fe}^{3+}$  tekib  $\text{Fe}^{2+}$  -ioonist vaheliiga vähe).

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### Arutus.

Tsüaanioon reageerib kaheväärsel rauaiooniga leelises või neutraalses keskkonnas heksatsüanoferraat(II)iooniks.

Osa kaheväärselt rauast oksüdeerub õnuhapniku toimel kolmeväärselt. Hapud keskkonnas heksatsüanoferraatioon reageerib kolmeväärselt raualooniga, andes raud(III)heksatsüanoferraat(II) ehk berliini sinise:



Berliini sinise mittetekkimine ei tähenda alati, nagu eespool nimetatud, lämmastiku mitteainemist aines. See pärast tuleb kontrollida ka  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  ja  $\text{NaCNS}$  olemasolu lähtelahuses.

#### Eeskiri.

2)  $\text{NaCNS}$  ja  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  määramine.

$\text{CNS}^-$  -iooni tõestamiseks lähtelahuses võetakse katseklaasi ca 0,5 ml lahust, hapustatakse  $\text{HCl}$ -ga ja lisatakse mõni tilk  $\text{FeCl}_3$  lahust. Kui esineb  $\text{CNS}^-$ , tekib roosipunane värvus  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . See näitab lämmastiku ja väävli esinemist aines.  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  tõestamiseks hapustatakse 1 - 2 ml lähtelahust  $\text{HNO}_3$ -ga ja keedetakse 3 - 4 min., jahutatakse, lisatakse  $\text{NH}_4\text{OH}$ -d leelise reaktsioonini ja siis mõned tilgad  $\text{AgNO}_3$  lahust. Tsüaanamiidi olemasolul (mis näitab lämmastiku esinemist aines) tekib tumekollane hõbetsüaanamiidi sade  $\text{Ag}_2\text{CN}_2$ , mis ei lahustu  $\text{NH}_4\text{OH}$ -s, kuid lahustub  $\text{HNO}_3$ -s.

#### 3. Väävli määramine.

Eeskiri. 1) ca 0,5 ml lähtelahusele lisada mõni tilk

nitroprussiidnaatriumi värsket lahust. Sulfiidiooni esinemisel lahuses tekib aluselises keskkonnas violettt värvus  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot\text{S}$ .

2) ca 0,5 ml lähtelahusele lisada veidi pliiatsetaadi  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  lahust ja äädikhapet kuni nõrgalt hapu reaktsioonini.  $\text{S}^{2-}$ -iooni esinemise puhul lahuses tekib vastavalt  $\text{S}^{2-}$ -iooni kontsentratsioonile kas must värvus või sade ( $\text{PbS}$ ).

3) ca 0,5 ml lähtelahust hapustada  $\text{HNO}_3$ -ga ja lisada mõni tilk  $\text{AgNO}_3$  lahust.  $\text{S}^{2-}$ -iooni esinemisel lahuses tekib must sade  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

#### 4. Halogeenide (Cl, Br, I) määramine.

Halogeenid määratakse hõbeda sooladena, mis on happelises vesilahuses praktiliselt lahustumatud.

#### Eeskiri.

Kui uuritavas aines lämmastikku ja väävlit ei esine (2. ja 3. punktis toodud katsed andsid eitavad tulemused), siis ca 0,5 ml lähtelahust hapustatakse lämmastikhappega (indikaatorpaber) ja lisatakse 1-2 tilka  $\text{AgNO}_3$  lahust. Kui tekib sade - esinevad halogeenid. Vaadatakse tekkinud sademe värvust ja jälgitakse sademe lahustuvust  $\text{NH}_4\text{OH}$ -s.

Kui aines esinevad lämmastik ja väävel või üks nendest, siis tuleb kõigepealt  $\text{CN}^-$  - ja  $\text{S}^{2-}$ -ioonid lahusest eemaldada. Selleks võetakse lähtelahusest 3 - 4 ml portselankaussi, hapustatakse tugevalt lämmastikhappega

( kongo paber) ja keedetakse 2-3 minutit, et HCN ja H<sub>2</sub>S täielikult lenduksid. Pärast seda lahjendatakse lahus ca 1 ml dest. veega, kontrollitakse lahuse happelisust ja lisatakse 1-2 tilka AgNO<sub>3</sub> lahust. Edasi toimitakse nagu eespool kirjeldatud.

Kirjutada reaktsioonide võrrandid.

#### Arutus.

Hõbenitraadiga saadud sademe värvuse ja NH<sub>4</sub>OH-s lahustuvuse vaatlemisega võib teha esialgse otsuse aines esineva halogeeni kohta, nimelt:

AgCl on valge ja lahustub juba lahjas NH<sub>4</sub>OH-s,

AgBr on valkjaskollane, lahustub kontsentreeritud

NH<sub>4</sub>OH-s kergesti, kuna lahjas NH<sub>4</sub>OH-s lahustub

aeglaselt,

AgI on kollane ja lahustub ka kontsentreeritud

NH<sub>4</sub>OH-s suhteliselt raskesti.

Nagu nägime eespool, esinevad lämmastik ja väävel läh-  
telahuses vastavalt CN<sup>-</sup>-ja S<sup>2-</sup>-ioonidena. CN<sup>-</sup> reageerib  
Ag<sup>+</sup>-ga, andes hapus lahuses valge raskesti lahustuva  
AgCN, S<sup>2-</sup> aga vastavalt musta värvusega Ag<sub>2</sub>S. Järelikult  
CN<sup>-</sup>- ja S<sup>2-</sup>-ioonid segavad halogeenide määramist antud  
viisil ja nad tuleb enne halogeenide määramist eemaldada.

#### IV. LÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

Lämmastik võib orgaanilises aines olla mitmeti seotud. Aminides, alifaatsetes amiinides ja mõnedes kondensatsiooni- ja polükondensatsiooniproduktides hüdroolüüsib ta leeliselises vesilahuses juba toatemperatuuril või soojendamisel ja eraldub  $\text{NH}_3$ -na. Kui lämmastik on tugevalt seotud, eraldub ta  $\text{NH}_3$ -na alles aine tugeval kuumutamisel naatronlubjaga või konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga (v.a. nitro-, aso- ja diasõhendid). Peaaegu kõik lämmastiku ühendid lagunevad metalse naatriumiga kuumutamisel, andes  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{CN}_2$  või  $\text{NaCNS}$  (Lassaigne'i katse). Sellest tingitult esineb ka mitmesuguseid meetodeid lämmastiku kindlakstegemiseks uuritavas aines.

1. Lassaigne'i katse ( vt. III ).

2. Lämmastiku määramine valkudes.

##### Eeskiri.

Valgulahusele katseklaasis lisatakse ca 1/3 mahtu 30%-list  $\text{NaOH}$  lahust. Lahuse kohale katseklaasis riputatakse märjastatud punane lakmuspaber ja katseklaas suletakse korgiga. Mõne aja pärast värvub lakmus siniseks. Lahuse soojendamine vesivannis kiirendab tunduvalt reaktsiooni.

##### Arutus.

Vees lahustuva valgu puhul kulgeb reaktsioon tavaliiselt kiiresti, sest peptiidsidemed hüdroolüüsuvad kergelt.

Vees raskesti lahustuvate või praktiliselt lahustumatute valkude puhul tuleb segu kuumutada ja reaktsioon kulgeb heterogeense süsteemi tõttu aeglaselt ja komplitseeritumalt.

### 3. Lämmastiku määramine aine kuumutamisel naatronlubjaga.

#### Eeskiri.

Veidi uuritavat ainet (karbamiid, aniliin jne.) segatakse sama hulga naatronlubjaga ( $\text{Ca(OH)}_2$  ja NaOH ekvimolekulaarne segu) katseklaasis ja kuumutatakse. Eralduv  $\text{NH}_3$  määratakse punase lakmuspaberiga, ja kui võimalik, ka lõhna järgi.

#### V. VÄÄVLI MÄÄRAMINE

1. Lassaigne'i katse ( vt. III ).

2. Pliikatse.

#### Eeskiri.

Umbes 1 ml lahjale valgulahusele lisatakse veidi pliiatsetaadi lahust ja niipalju kanget NaOH lahust, et esialgu tekki  $\text{Pb(OH)}_2$  sade parajasti lahustub (moodustades  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ ). Kui valgus esineb väävlit, sadeneb lahuse keetmisel pliisulfiid, mis värvib lahuse tumedaks, mustaks või annab musta sademe, vastavalt hüdrolüüsumisest tekkinud  $\text{S}^{2-}$ -iooni kontsentratsioonile.

#### Arutlus.

Mõned väävlühendid, kus väävel esineb tioalkoholi-, tioetri- või disulfiidrühmas, hüdrolüüsuvad leelise toi-

mel nii, et väävel läheb lahusesse sulfiidioonina. Sellistes ühendites, näiteks valkudes, võib väävlit tõestada pliikatsuga.

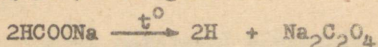
## 2. Väävli määramine pürolüütilise taandamise teel naatriumformaadiga.

### Eeskiri.

Mõni milligramm uuritavat tahket ainet või mõni tilk aine lahust aurutatakse koos mõne tilga 20%-lise naatriumformaadi lahusega väikeses kitsas katseklaasis kühvak. Siis kaetakse katseklaasi ava pliiatsetaadi lahuses niisutatud filterpaberiga ja kuumutatakse katseklaasi põhja nõrgalt punase hõõgeni. Väävli esinemisel aines moodustub filterpaberil vastavalt väävli hulgale hall või must pliisulfiidi laik.

### Arutus.

Naatriumformaadi kuumutamisel üle sulamistemperatuuri ( $250^{\circ}$ ) ta laguneb:



Seega formaadi sulam esineb kui vesiniku doonor ning on seetõttu tugev taandaja. Kui kuumutada mittelenduvat orgaanilist väävliühendit koos sulaga naatriumformaadiga, moodustub väävelvesinik, mis lendub ja, pliiatsetaati võib kindlaks teha indikaatorpaberiga.

## VI. HALOGEENIDE MÄÄRAMINE

1. Halogeene võib määrata Lassaigne'i katsega nagu eespool kirjeldatud ( vt. III ).

2. Halogeeni määramine kuumutamisel CaO-ga.

### Eeskiri.

Mõnikümmend milligrammi uuritavat ainet segatakse kümnekordse hulga CaO-ga. Segu kuumutatakse väikses katseklaasis punase hõõgni. Tuline katseklaasi ots seguga viiakse portselankausis olevasse destilleeritud vette nii, et katseklaasi ots puruneks, segu segatakse, hapustatakse  $\text{HNO}_3$ -ga ja filtreeritakse. Halogeeni määramiseks võetakse saadud filtraadist ca 1 ml katseklaasi ja lisatakse 1-2 tilka  $\text{AgNO}_3$  lahust. Halogeeni sisalduvuse korral tekib Ag-halogeeni sade ( nagu Lassaigne'i katsel ).

3. Halogeeni määramine vaskhalogeniidiks üleviimisega  
(Beilsteini katse).

### Eeskiri.

Jämeda (ca 1 mm) vasktraadi lapikuks pinnitud otsa kuumutatakse oksüdeerivas leegis, kuni leek muutub värvusetuks ja traadi ots kattub musta oksiidikihiga. Siis võetakse traadi otsale veidi uuritavat ainet ja kuumutatakse põleti leegis, algul sisemises sinises tsoonis, pärast välise tsooni alumises osas. Halogeeni esinemisel värvub leek roheliseks või sinakasroheliseks.

### Arutlus.

Orgaanilised ühendid, mis sisaldavad vesinikku ja halo-

geeni (Cl, Br, I), lagunevad kuumutamisel, moodustades vastava halogeenvesiniku. Kuumutades sellist ainet vasktraadil, moodustub vaskoksiidist ja tekkinud halogeenvesinikust vaskhalogeniid. Vaskhalogeniid lendub ja värvib põleti leegi karaktersest rohelisteks.

## S Ü S I V E S I N I K U D

Struktuuri poolest võime süsivesinikke jaotada kahte suurde alarühma:

1) lahtise ahelaga süsivesinikud (alifaatsed süsivesinikud),

2) tsüklilised süsivesinikud.

Süsiniku aatomite vaheliste sidemete loomuse järgi jaotakse süsivesinikke järgmiselt:

1) küllastatud süsivesinikud,

2) küllastamata süsivesinikud (C aatomite vahel on kaksik- või kolmiksidemed; konjugeeritud süsteem).

Küllastatud süsivesinikud on keemiliselt väga väheaktiivsed ning tavalistes tingimustes nad ei reageeri konts. hapete, leeliste, oksüdeerijate ega taandajatega. Seetõttu on raske leida neile spetsiifilisi reaktsioone.

Kui aines ei õnnestu määrata ühtki funktsionaalset rühmitust ega teisi elemente peale C ja H, võib oletada, et antud aine on alifaatne küllastatud süsivesinik.

Küllastatud süsivesinikke identifitseeritakse tavaliselt nende füüsikaliste konstantide järgi (sulamistemperatuur, keemistemperatuur, tihedus, murdumisnäitaja jne.).

Aromaatsed süsivesinikud on reaktsioonivõimelisemad ning annavad kergemini asendusreaktsioone (nitreerimisreaktsioon, sulfureerimisreaktsioon), küllastamatutele ühenditele on aga iseloomulikud liitumisreaktsioonid kordseile sidemele.

1. Küllastamatuse määramine broomi lahusega tetra-  
kloorsüsinikus.

Eeskiri.

1 ml uuritavale lahusele lisatakse loksutades tilkhaaval  $\text{Br}_2$  lahust  $\text{CCl}_4$ -s. Kui broomi värvus külmalt ei kao, võib lahust nõrgalt soojendada. Jälgida, kas toimub broomi värvuse valastumine ja kas eraldub HBr.

Katse teostada n-heksaaniga, petrooleumiga, benseeniga, tärpentiniga.

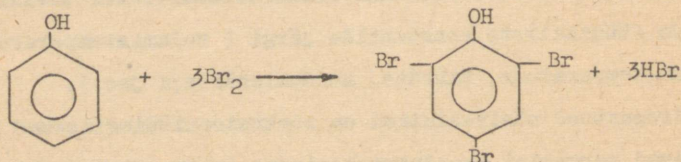
Arutus.

Küllastamata süsivesinikud annavad broomiga liitumisreaktsiooni. Kui katse käigus toimub lahuses broomi värvuse valastumine ilma HBr eraldumiseta, on tõenäoliselt tegemist küllastamata süsivesinikuga.

Toimub liitumisreaktsioon



Paljudel juhtudel võib toimuda ka asendusreaktsioon (fenoolidel, mõnedel ketoonidel), kuid siis toimub HBr eraldumine.



Asendusreaktsiooni tulemusena toimub samuti lahuse värvuse valastumine, kuid reaktsioon kulgeb tavaliselt aeglasemalt kui liitumisreaktsioon ning nõuab harilikult soo-

jendamist.

Kõige sobivam on kasutada  $\text{Br}_2$  lahust tetrakloorsüsi-  
nikus ( $\text{CCl}_4$ ), kuna viimane on heaks solventiks ka süsi-  
vesinikele. Seetõttu toimub reaktsioon kiiremini ning  
samuti on näha  $\text{HBr}$  eraldumine, sest viimane ei lahustu  
 $\text{CCl}_4$ -s. Broomvee kasutamisel küllastamatuse määramisel  
toimub bromeerimine aeglasemalt, samuti pole asendumis-  
reaktsiooni korral märgata  $\text{HBr}$  eraldumist, kuna viimane  
lahustub vees.

## 2. Küllastamatuse määramine $\text{KMnO}_4$ lahusega (Wagner- Baeyeri reaktsioon).

### Eeskiri.

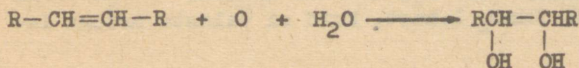
1 ml uuritavale lahusele lisatakse sama ruumala  
5%-list  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lahust ning seejärel tugevasti loksuta-  
des tilkhaaval 0,5%-list  $\text{KMnO}_4$  lahust. Jälgida lahuse  
värvuse muutumist ja sademe teket.

Katse teostada: n-heksaaniga, petrooleumiga, bensee-  
niga, tolueeniga, tärpentiniga.

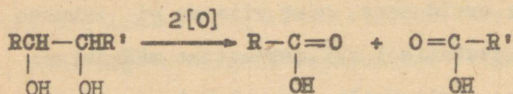
### Arutus.

$\text{KMnO}_4$  lahuse lilla värvus valastub süsivesinike toi-  
mel, mis sisaldavad kaksik- või kolmiksidemeid.

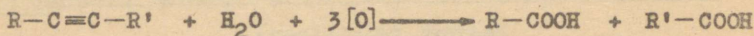
Leeliselises keskkonnas on  $\text{KMnO}_4$  hea oksüdeerija,  
taandudes ise pruunikaks  $\text{MnO}_2$ -ks. Esmasteks oksüdatsioo-  
niproduktideks on kaheaatomilised alkoholid (glükoolid).



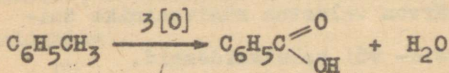
Kui reaktsioonisegu soojendada, toimub edasine oksüdatsioon, kusjuures süsivesinikahel katkeb kaksiksideme kohalt ja tekivad aldehüüdid, ketoonid ning põhiliselt karboonhapped.



Atsetüleeni derivaadid oksüdeeruvad tavaliselt kohe sideme lõhnumisega vastavateks karboonhapeteks:



Baeyeri reaktsioon on positiivne ka teistele kergesti oksüdeeruvaile ühendeile (näit. sipelghape, oblikhape, sidrunhape, fenoolid, alkoholid, aldehüüdid, mõned ketoonid, glütseriin). Benseen on oksüdeerijate suhtes püsiv ja praktiliselt  $\text{KMnO}_4$ -ga ei reageeri. Suhteliselt kergesti oksüdeeruvad aga benseeni homologid, näit. toluen. Benseenituuma külghel, sõltumata tema pikkusest, oksüdeerub karboksüülrühmaks:



Küllastamatust tuleb määrata paralleelselt mitme katsega. Näit. aldehüüdid annavad positiivse Baeyeri reaktsiooni, kuid paljud neist ei valasta broomi lahust. Alkoholid valastavad samuti  $\text{KMnO}_4$  lahust, kuid ei valasta broomi lahust.

Atsetoon valastab broomi lahust, kuid  $\text{KMnO}_4$  lahust ei valasta.

Tavaliselt kõik ühendid sisaldavad vähesel määral min-geid lisandeid, mis võivad valastada  $\text{KMnO}_4$  lahust. See- tõttu, kui valastub ainult 1-2 tilka  $\text{KMnO}_4$  lahust, ei saa reaktsiooni pidada positiivseks.

### 3. Küllastatud süsivesinike eraldamine küllastamata ja aromaatsetest süsivesinikest.

#### Eeskiri.

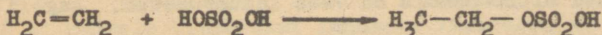
2 ml uuritavale ainele lisada 2 ml ooleumi (suitsevat  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), loksutada ettevaatlikult 5 min. ja valada segu 20 ml külma destilleeritud vette. Jälgida, kas kogu reaktsioonisegu lahustub vees.

Katse teostada heksaani, tolueni, petrooleumi ja tärpentiniga.

#### Arutus.

Küllastamata ja aromaatsed ühendid (benseeni homologid, naftaleen) reageerivad tavalistes tingimustes konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga, andes vees lahustuvaidprodukte. Küllastatud süsivesinikud aga neis tingimustes ei reageeri ning kui valada reaktsioonisegu vette, koosneb vees mittelahustuv osa küllastatud süsivesinikest.

Küllastamata ühenditega reageerides liitub  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kaksiksidemele, moodustades alküülvävelhappe  $\text{ROSO}_2\text{OH}$ :



Aromaatsed süsivesinikud sulfureeruvad konts. väävelhappe toimel, moodustades vees lahustuvad sulfoonhapped:



Benseen sulfureerub hästi ainult ooleumi toimel, kuna tavalise konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga toimub reaktsioon väga aeglaselt.

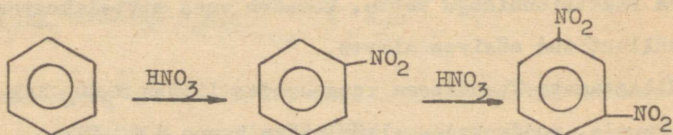
#### 4. Aromaatsete süsivesinike nitreerimine.

##### Eeskiri.

Katseklaasi valada 0,5 ml konts.  $\text{HNO}_3$  ja 1 ml konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jahutada ja lisada juurde mõni tilk benseeni. Loksutada, ja kui reaktsioon toimub väga ägedalt, jahutada. Peale mõneminutilist loksutamist valada segu ~10 ml külma vette. Tekkinud nitroühend sadeneb katseklaasi põhja kollaka vedelikuna (nitrobenseen) või kollaka sademena (dinitrobenseen). Nitrobenseen on iseloomuliku mõrumandli lõhnaga vedelik.

##### Arutus.

Aromaatsed süsivesinikud nitreeruvad kergesti nn. nitreeriva segu (konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja konts.  $\text{HNO}_3$  segu) toimel.



Aromaatsed nitroühendid on vees lahustumatud, sageli kollase värvusega ja nende erikaal on suurem kui 1.

## 5. Aromaatsete süsivesinike reaktsioon asoksübenseeni

### ja $AlCl_3$ -ga.

#### Eeskiri.

Kuiwa katseklaasi valatakse ca 2 ml uuritavat veevaba lahust ja lisatakse 1-2 kristalli asoksübenseeni ning ca 0,1 g veevaba  $AlCl_3$ . Jälgida värvuse muutumist. Kui värvuse muutust ei täheldata, kuumutatakse segu mõni minut.

Katse teostada benseeni, tolueni, kloorbenseeni, petrooleetri, etüülbromiidi ja naftaleeniga. (Tahke aine puhul kasutatakse solvendiks kuiwa  $CS_2$ .)

#### Arutlus.

Aromaatsed süsivesinikud ( benseen ja tema homologid), samuti nende halogeenderivaadid annavad asoksübenseeniga  $AlCl_3$  toimel liitumisproduktid, millede lahused on värvilised (intensiivsest oranžist kuni tumepunaseni). Kondenseeritud tuumadega aromaatsed süsivesinikud ( naftaleen, antratseen, fenantreen) annavad pruuni sademe.

Alifaatse rea süsivesinikud ei anna värvilisi ühendeid (kõige enam võib lahus värvuda helekollaseks).

## 6. Aromaatsete süsivesinike reaktsioon kloroformi ja

### $AlCl_3$ -ga.

#### Eeskiri.

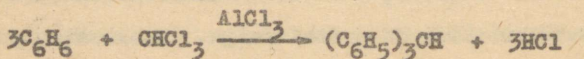
2 ml kuivale kloroformi lahusele lisatakse ca 0,1 ml aromaatsset ühendit. Katseklaasi loksutatakse nii, et sei-

naad mürguksid. Seejärel lisatakse 0,5-1 g veevaba  $AlCl_3$  nii, et mõningane hulk satuks katseklaasi seintele. Pöörata tähelepanu nii sademe värvusele katseklaasi seintel kui ka lahuse värvusele.

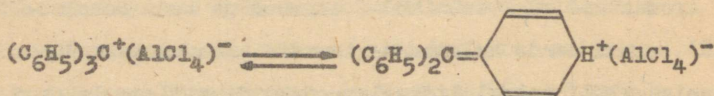
Katse teostada benseeni, kloorbenseeni, petrooleetri ja difenüüliga.

### Arutus.

Kloroformi ja benseeni vahelisel reaktsioonil (nn. Friedel-Craftsi reaktsioon) tekib põhilise produktina trifenüülmetaan:



Värvus on tingitud  $AlCl_3$ -ga moodustunud karbooniumsoolast:



Värvused, mis moodustuvad aromaatsete süsivesinike reageerimisel kloroformiga  $AlCl_3$  juuresolekul, on väga iseloomulikud. Alifaatsed ühendid võivad nendes tingimustes anda nõrgalt kollase värvuse.

Saadakse järgmised tüüpilised värvused:

Benseen ja tema homologid	oranž	→	punane
Arüülhalogeniidid	oranž	→	punane
Naftaleen			sinine
Difenüül			purpurpunane
Fenantreen			purpurpunane
Antratseen			roheline

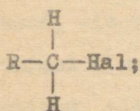
Samasugused värvused saadakse, kui kloroform asendatakse tetrakloorstüünikuga.

# SÜSIVESINIKE HALOGEEN- DERIVAADID

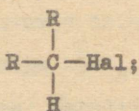
Kui asendada süsivesinikes vesinik halogeeniga, moodustuvad süsivesinike halogeenderivaadid e. halogeniidid.

Olenevalt halogeeni aatomite arvust molekulis on orgaanilised halogeniidid kas mono-, di-, tri- või polühalogeniidid, halogeeni iseloomu järgi kloriidid, broomiidid, jodiidid või fluoriidid.

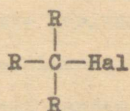
Süsivesinike struktuuri järgi võivad halogeniidid olla atsüklilised, tsüklilised; küllastatud või küllastamata. Halogeenide omadused sõltuvad ka sellest, kas on tegemist primaarsete, sekundaarsete või tertsaarsete halogeenderivaatidega:



prim.



sek.



terts.

Süsivesinike halogeenderivaadid on reaktsioonivõimelised ühendid, kusjuures halogeniidi reaktsioonivõimelisus sõltub tunduvalt ühendi struktuurist.

## 1. Halogeniidi hüdrofüüs (seebistamine) leelise toimel

### Eeskiri.

0,5 ml uuritavat halogeniidi loksutatakse katseklaa-

sis mõne ml destilleeritud veega. Pärast kihtide eraldumist valatakse veekiht teise katseklaasi ning lisatakse sinna mõni tilk  $\text{AgNO}_3$  lahust. Kui moodustub  $\text{AgHal}$  sade, pestakse halogeniidi veel 1-2 korda destilleeritud veega.

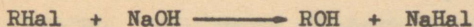
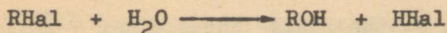
Seejärel lisatakse halogeniidile 1-2 ml  $\text{NaOH}$  5%-list vesilahust ning ettevaatlikult loksutades kuumutatakse lahust keemiseni. Pärast jahtumist valatakse osa leeliselisest vesilahusest teise katseklaasi, hapustatakse lämmastikhappega (1:5) ning lisatakse mõni tilk  $\text{AgNO}_3$  1%-list lahust.

Katse teostada etüülbromiidiga, diklooretaaniga, kloroformiga, aniliini soolhappesoolaga, kloorbenseeniga, bensüülkloriidiga. Võrrelda moodustunud  $\text{AgHal}$  sademe hulki.

Kirjutada reaktsioonivõrrandid.

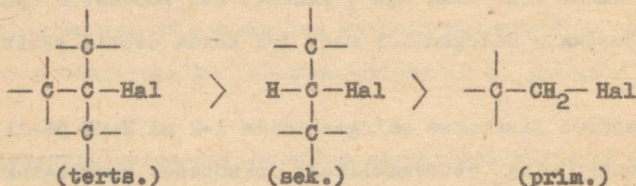
### Arutus.

Halogeenderivaadi seebistamine ehk hüdrolyüs (vee või leelise toime) kulgeb järgmiselt:



Halogeeni aatomi liikuvus sõltub tunduvalt ühendi struktuurist. Enamikus orgaanilistes halogeenderivaatides on halogeen seotud mitteleonselt (kovalentselt) ning eraldub hüdrolyüsi tulemusena vee või leeliste toime küllaltki aeglaselt. Ühte tüüpi ühendite puhul on halo-

geeni aatomite liikuvus järgmine:  $I > Br > Cl$ . Primaarsete, sekundaarsete ja tertsiaarsete halogeenderivaatide puhul on reaktsioonivõime järgmine:



Halogeeni, mis asub vahetult kaksiksidemega seotud süsinikuaatomi juures, on väga väheliikuv ( $\begin{array}{c} | \\ C=C-Hal \\ | \end{array}$ ), kui aga kaksikside on naabersüsinikuaatomi juures, on halogeeni liikuvus tunduvalt suurem ( $\begin{array}{c} >C=C-C-Hal \\ | \end{array}$ ).

Aromaatsetes halogeenderivaatides halogeeni aatom, mis on vahetult seotud benseentuumaga, ei hüdrolüüsu leeliste toel (näit. kloorbenseen). Kõrvalahelas olev halogeeni hüdrolüüsib aga kergemini kui alifaatse rea halogeeniid (näit. bensüülkloriid).

## 2. $AgNO_3$ alkoholse lahuse toime halogeenderivaatidele.

### Eeskiri.

1 tilk uuritavat halogeenderivaadi lahust lisatakse 2 ml 2%-lisele  $AgNO_3$  alkoholsele lahusele. Kui 5 min. vältel pole märgata mingisugust reaktsiooni, siis kuumutatakse lahust keemiseni ja jälgitakse, kas toimub sademe moodustumine. Seejärel lisatakse 2 tilka 5%-list  $HNO_3$  ning jälgitakse, kas sade lahustub.

Katse teostada etüülbromiidiga, diklooretaaniga, klo-

reformiga, aniliini soolhappesoolaga, kloorbenseeniga, bensüülkloriidiga.

Kirjutada reaktsioonivõrrandid.

### Arutlus.



Paljud halogeeni sisaldavad orgaanilised ühendid reageerivad  $AgNO_3$  alkohoolse lahusega, andes lahustumatuid hõbehalogeniide. Selle reaktsiooni kiirus on ka halogeeni aatomi reaktsioonivõimelisuse näitajaks. Halogeeni aktiivsus sõltub tunduvalt radikaalist, millega ta on seotud. Kõige aktiivsemad halogeenderivaadid on need, mis kergesti ioniseeruvad. Orgaanilistest ühenditest on sellisteks amiinide halogeenvesinikhapete soolad  $[RNH_3]^+X^-$ . Nende ühendite vesilahused annavad silmapilkselt sademe  $AgNO_3$  alkohoolse lahusega.

Kovalentselt seotud halogeeni aktiivsus sõltub: 1) halogeeni aatomist, 2) süsivesiniku radikaali ehitusest, 3) teistest funktsionaalsetest rühmadest.

Halogeenide reaktsioonivõime on järgmine:  $I > Br > Cl$ .

Alküülhalogeniidi aktiivsus sõltub sellest, kas ta on primaarne, sekundaarne või tertsaarne ühend. Tertsaarsed küllastatud halogeenderivaadid annavad  $AgNO_3$  toimel sademe juba külmalt, sekundaarsed ja primaarsed soojendamisel.

Mõned halogeenderivaadid, näiteks diklooretaan ja kloroform reageerivad väga aeglaselt, tetrakloorsüsinik

reageerib aga kuumutamisel väga kiiresti.

Asendamata arüülhalogeniidid ei reageeri üldse  $\text{AgNO}_3$  alkohoolse lahusega, kuid asendajate sisseviimine tõstab nende reaktsioonivõimet.

Aromaatsed ühendid, millel on kõrvalahelas halogeen, annavad selle hüdrolüüsi tulemusena ära isegi kergemini kui enamik alifaatse rea halogeenderivaate.

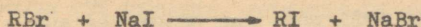
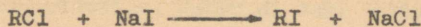
$\text{AgNO}_3$  alkohoolne lahus võib mõnikord põhjustada sademe teket ka ilma halogeenderivaadi esinemiseta. Mõned küllastumata ühendid võivad anda lahustumatuid nõbeda ühendeid. Ka mitmed orgaanilised happed annavad vähelahustuvaid nõbeda sooli. Orgaaniliste hapete nõbeda soolad lahustuvad lahjendatud  $\text{HNO}_3$ -s, nõbedahalogeniidid aga mitte .

### 3. Naatriumjodiidi atsetoonilahuse toime kloori ja broomi derivaatidele.

#### Eeskiri.

1 ml  $\text{NaI}$  atsetoonilahusele lisatakse 2 tilka ühendit, milles elementaaranalüüsiga on kindlaks tehtud Cl või Br. Kui aine on tahke, lahustada ta väheses hulgas atsetoonis. Reaktsioonisegu loksutatakse ja jäetakse 3 minutiks seisma toatemperatuuril. Jälgida, kas moodustub sade või värvus lahus pruunikaspunaseks. Kui toatemperatuuril muutusi ei toimunud, siis paigutatakse katseklaas  $50^\circ$ -sesse vette, 6 min. järel jahutatakse toatemperatuurini ja vaadatakse, kas reaktsioon toimus.

## Arutlus.

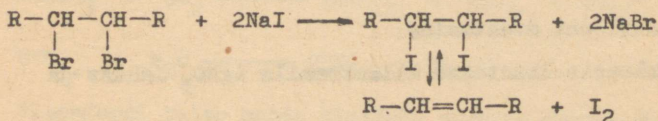


Käesolev määramine põhineb sellel, et reaktsioonil tekkinud NaCl ja NaBr lahustuvad atsetoonis väga vähe. Reaktsioon toimub ainult ühes suunas ja seisneb aniooni ( $\text{I}^-$ ) toimes C aatomile, mis on seotud kloori või broomi-ga. Seetõttu NaI atsetoonilahuse suhtes omavad primaarset halogeenderivaadid suuremat reaktsioonivõimelisust kui sekundaarsed halogeniidid. Tertsiaarsed halogeenderivaadid reageerivad väga aeglaselt. Selle reaktsiooni puhul on halogeenderivaatide reaktsioonivõimelisus vastupidine sellele, mida täheldatakse  $\text{AgNO}_3$  alkohoolse lahuse toimel. Antud katsetingimustes toimub reaktsioon järgmiselt:

1) 25°C juures 3 min. vältel annab NaI sademe primaarsete bromiididega,

2) 50°C juures 6 min. vältel reageerib NaI primaarsete halogeenderivaatidega ja sekundaarsete ning tert-siaarsete broomi derivaatidega,

3) 1,2-dibroom- ja dikloorühendid eraldavad reageerimisel peale NaCl ja NaBr sademe veel vaba joodi, mis värvib lahuse pruunikaspunaseks.



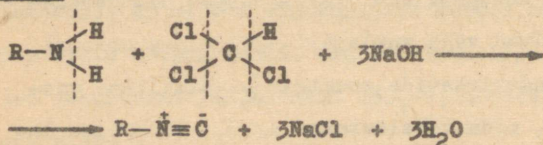
#### 4. Isonitriilreaktsioon kloroformile.

##### Eeskiri.

Mõnele tilgale aniliini (või mõne muu primaarse amiini) lahusele lisatakse 1 ml NaOH lahust, pisut kloroformi ja 1 ml alkoholi (vees lahustumatu amiini puhul). Reaktsioonisegu soojendatakse aeglaselt. Tekib väga vastiku lõhnaga aine - isonitriil.

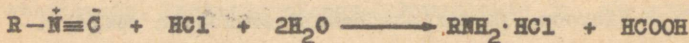
Katse teostada tõmbekapi all. Reaktsiooni jäägid valada lahjasse happesse (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

##### Arutus.



Isonitriili iseloomulik lõhn tekib juba väga minimaalse hulga kloroformi ja primaarse amiini olemasolul ja seepärast kasutatakse seda nii kloroformi kui ka primaarse amiinide identifitseerimiseks.

Hapete (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) toimel isonitriil hüdrolyüsib kiiresti.



##### 5. Kloroformi kvaliteedi määramine.

##### Eeskiri.

a) Klooriooni avastamine.

Katseklaasis lisatakse kloroformile AgNO<sub>3</sub> lahust ja

loksutatakse. Sadet ei tohi tekkida. Kui tekib opalestsents või hägusus, esinevad kloroformis lagunemisproduktid.

b) Vaba kloori avastamine.

1 ml kloroformi loksutatakse tugevasti 2 ml kaaliumjodiidi lahusega. Vaba  $\text{Cl}_2$  tõrjub KI lahusest välja  $\text{I}_2$ , mis lahustub kloroformis, värvides selle roosaks või violetseks.

c) Happelisuse proovimine.

1 ml kloroformi loksutatakse 1-2 ml destilleeritud veega. Veekihi reaktsiooni proovitakse lakmusega.

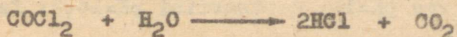
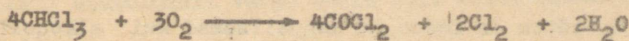
d) Fosgeeni avastamine.

1 ml kloroformi loksutatakse läbi 1 ml aniliinveega. Fosgeeni esinemisel muutub veekiht vähelahustuva difenüülkarbamiidi moodustumise tõttu häguseks.



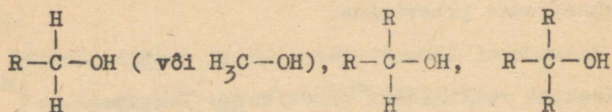
Arutus.

Narkoosi jaoks kasutatav kloroform peab olema täiesti puhas. õhu käes seistes, eriti aga valguse ja niiskuse toimel kloroform laguneb, moodustades organismile kahjulikke produkte, nagu HCl, fosgeen ja vaba  $\text{Cl}_2$ .



Kloroformi tuleb hoida kindlalt suletud tumedavärvilistes klaaspudelites.

Alkoholide ja fenoolide funktsionaalseks rühmaks on hüdroksüülrühm ( $-OH$ ), mis on seotud süsiniku radikaaliga.  $OH$  rühmaga seotud süsiniku ülejäänud valentsid võivad olla seotud vesiniku aatomitega või teiste süsiniku aatomitega. Vastavalt sellele klassifitseeritakse alkohole primaarseteks, sekundaarseteks ja tertsaarseteks.



prim. alkohol

sek.alkohol

terts.alkohol

Funktsionaalse rühma ( $-OH$ ) vesinik on aktiivne vesinik.

Kui molekulis on rohkem kui üks  $-OH$  rühm, siis nimetatakse neid alkohole mitmeaatomilisteks alkoholideks. Mitmeaatomilised alkoholid on tavaliselt happelisemad kui üheaatomilised.

Kui molekulis on hüdroksüülrühm seotud aromaatses tuuma süsiniku aatomiga (arüülradikaaliga), siis kuulub ühend fenoolide gruppi. Siin on hüdroksüülrühma vesinik hapnikuga üldiselt nõrgemini seotud kui alkoholide  $-OH$  rühmades ja on seega aktiivsem ja kergemini dissotsieeritav. Seetõttu on fenoolid happelisemad kui alkoholid (etanooli  $pK=19,14$ ; vee  $pK=14$ ; glütseriini  $pK=14,2$ ; fenooli  $pK=9,77$  ).

## I. ÜHEAATOMILISED ALKOHOLID

### 1. Naatriumalkoholaadi valmistamine.

#### Eeskiri.

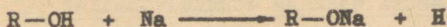
Kui va katseklaasi viiakse 1 ml isoamüülalkoholi, millele lisatakse 0,15 g metallet naatriumi. Reaktsiooni lõpupool soojendada ettevaatlikult, kuni kogu naatrium on reageerinud. Jahtudes hangub vedelik vaseliinitaoliseks massiks (naatriumisoamülaat ja reageerimata alkohol). Kui väikene osa metallet naatriumi on reageerimata jäänud, siis valada alkoholaat soojalt metalse naatriumi pealt ära teise katseklaasi.

Saadud hangunud alkoholaadile lisada mõni ml vett, loksutada, ja kui alkoholaat on lagunenu, määrata lahuse reaktsioon (ff., lakmus).

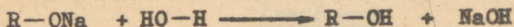
Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### Arutus.

Metallne Na reageerib alkoholiga võrrandi järgi:



Vee toimel naatriumalkoholaat hüdrolyüsib:



Kui alkohol ei ole vees täiesti lahustuv, siis alkoholaadi hüdrolyüsil veega tekib kaks kihti (isoamüülalkohol).

## 2. Etüülalkoholi oksüdeerimine atseetaldehüüdiks ja äädikhappeks.

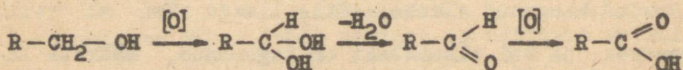
### Eeskiri.

Mõnele tilgale etüülalkoholile lisada veidi  $K_2Cr_2O_7$  vesilahust ja mõni tilk konts.  $H_2SO_4$ . Juurdelisatud  $K_2Cr_2O_7$ -st kollakas lahus muutub rohelisteks ja lahus omandab omapärase atseetaldehüüdi lõhna; hiljem oksüdeerimise käigus ka äädikhappe lõhna.

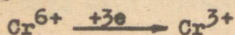
Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### Arutus.

$K_2Cr_2O_7$  lahus  $H_2SO_4$  manulusel ( $H^+$ ) oksüdeerib primaarse alkoholi vastavaks aldehüüdiks ja edasi vastavaks karboonhappeks üldvõrrandi järgi:



Seejuures



$Cr^{3+}$  tekkimine muudabki lahuse rohelisteks.

## 3. Äädikhappeetüülestri saamine etüülalkoholist ja äädikhapest (äädikhappeanhüdriidist) konts. $H_2SO_4$ manulusel.

### Eeskiri.

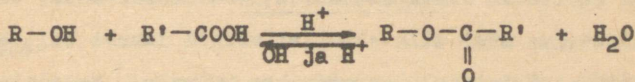
1 ml etüülalkoholi segatakse 0,5 ml 80%-lise äädikhappega väikeses portselankausis (tiiglis), lisatakse paar tilka konts.  $H_2SO_4$  ja soojendatakse. Tekib äädik-

happeetüülestest, mis on tunda puuvilja lõhna taolisest lõhnast.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### Arutlus.

Alkoholid reageerivad karboonhapetega, andes vastavad estrid. Esterifikatsiooni katalüüsivad prootonid. Reaktsioon on pöörduv:



#### 4. Butüülkloriidi saamine butüülalkoholist ja HCl-st ZnCl<sub>2</sub> manulusel.

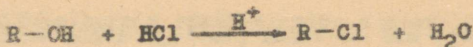
##### Eeskiri.

Katseklaasi võetakse 0,5 ml butüülalkoholi, soojendatakse ca 30°-ni, lisatakse 5 ml ZnCl<sub>2</sub> + HCl reaktiivi, loksutatakse segi ja jäetakse seisma. Jälgitakse reaktsiooni kulgemist mõne minuti pärast. Alkohol on antud reaktsioonikeskkonnas lahustuv, tekivad kloriid aga lahustumatu, mille tõttu reaktsiooni kulgemisel tekib butüülkloriidi kiht või emulsioon.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

##### Arutlus.

Et reaktsioon kulgeks primaarsete alkoholide puhul, tuleb segu soojendada, sekundaarsete alkoholidega kulgeb reaktsioon külmalt ja tertsiaarsetega (tavaliselt) isegi ilma ZnCl<sub>2</sub>-ta. Reaktsioon on nukleofiilne asendusreaktsioon.



ZnCl<sub>2</sub> tõstab alkoholi reaktiivsust.

### 5. Sekundaarsete alkoholide määramine elementaarse väävliga kuumutamisel.

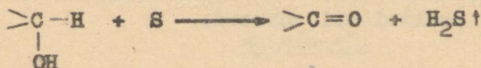
#### Eeskiri.

Väiksesse katseklaasi võetakse mõnikümmend milligrammi uuritavat ainet (bensolin, tsükloheksanool, borneool), lisatakse mõni tilk ~2%-list väävlit lahust toluenis (väävelsüsinikus), aurutatakse kuivaks, katseklaasi avaus kaetakse pliiatsetaatpaberiga ja kuumutatakse glütseriini vannis 150 - 180° juures. Sekundaarse alkoholi rühma esinemisel aines tekib pliiipaberil 2-3 min. jooksul must või pruun PbS laik.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

#### Arutus.

Väävli sulamistemperatuuril (119°C) mittelenduvad ühendid, mille molekulis on sekundaarse alkoholi rühm, astuvad redoksreaktsiooni väävliga, kusjuures eraldub H<sub>2</sub>S.



Seda määramisviisi saab kasutada sekundaarsete alkoholide puhul, mille keemistemperatuur on üle 150°C.

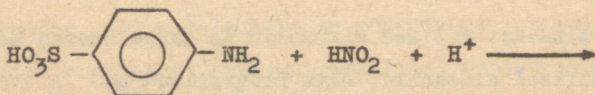
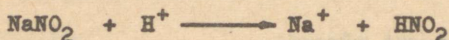
Ka pika ahelaga rasvhapped (palmitiin-, steariin- ja oleiinhape), samuti ka rasvad ja vahad annavad väävliga



sesse katseklaasi, või veel parem, tilkanalüüsi plaadile, lisatakse natukene boorhapet ja segatakse. Seejärel viiakse segusse veidi uuritavat ainet. Kohe tekkiv oranz värvus näitab vähemalt kahe kõrvu ( $\alpha$ -asendis) oleva -OH rühma esinemist uuritavas aines. Peale mitmeaatomiliste alkoholide annavad sama reaktsiooni veel ortodifenoolid ja peri-dioksünaftaliinid.

### Arutus.

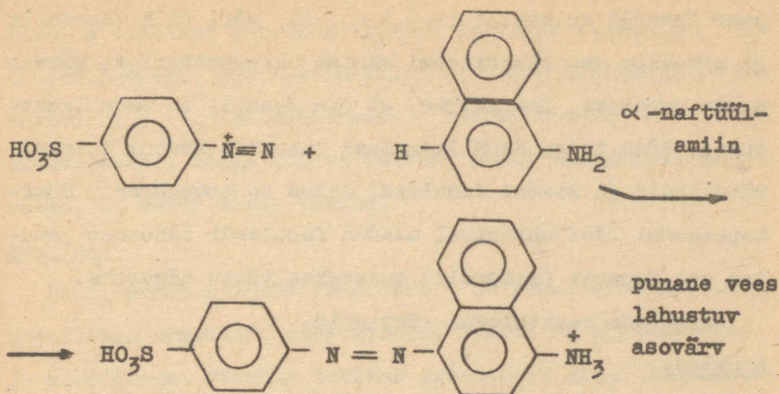
Tundlikku Grissi reaktsiooni lämmastikushappe määramiseks võib samuti kasutada ka teiste happeliste ühendite määramiseks. Näit. lisades õige vähe happelist komponenti värvuseta lahusele, mis sisaldab naatriumsulfanilaati, naatriumnitritit ja  $\alpha$ -naftüülamiini, tekib punane või oranz värvus.



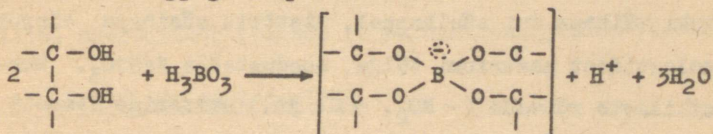
sulfanüülhape



sulfanüülhappe diasoonium-  
ioon



Boorhape on nii nõrk hape, et  $\text{HNO}_2$  vabastamine  $\text{NaNO}_2$ -st on nimetatud reaktiiviga märgata alles 10 - 15 min. pärast. Happesus aga suureneb  $\alpha$ -dioksüühendite lisamisega nii, et reaktsioon kulgeb kiirelt. Happesuse suuremine on tingitud sellest, et  $\alpha$ -oksüühendid moodustavad ortoboorhappega kompleksestrid.



Vabade karboksüülrühmade esinemisel (vabade hapete esinemisel) koos  $\alpha$ -oksüühenditega tuleb karboksüülrühmad üle viia vastavaks ammooniumsoolaks, mis saavutatakse ühendi lahuse kuivaksaurutamisega koos ammooniumhüdrosiidiga.

### III. FENOOLID

#### 1. Fenooli lahustumine leelistes.

Eeskiri. Kui võtta katseklaasi  $\approx 1$  ml vett, lisada sinna

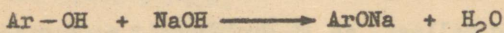
paar fenooli kristalli (0,1 g) või mõni tilk kresooli ja proovida vee reaktsiooni sinise lakmuspaberiga, värvub paber punaseks. See näitab, et osa fenooli on vees lahustunud. Mõne tilga NaOH lisamisel lahustub fenool kiiresti täielikult ja saadud fenolaadi lahus on homogeenne. Süsihappegaasi läbijuhtimisel saadud fenolaadi lahusest muutub see fenooli (kresooli) taastekke tõttu häguseks.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid.

### Arutlus.

Üheaatomilised fenoolid on vees suhteliselt vähelahustuvad, kuid dissotsiatsioon ja seega  $[H^+]$  on tavaliselt küllaldane, et muuta sinist lakmust punaseks.

Leelistega reageerivad nad üldvõrrandi järgi:



Fenooli ja teiste üheaatomiliste fenoolide happesus on siiski väiksem kui süsihappel, mistõttu süsihape tõrjub fenolaatidest naatriumi välja, moodustades  $NaHCO_3$ . Nukleofiilsete rühmade ( $-NO_2$ ,  $-Cl$  jt.) esinemine fenooli tuumas orto- või paraasendis tõstab tunduvalt protoonset dissotsiatsiooni. Sellised ühendid on tavaliselt tugevamad happed kui süsihape. Näiteks 2,4,6-trinitrofenool ehk pikriinhape on tugevam hape kui harilikud karboonhapped ( $K_a = 4,2 \cdot 10^{-1}$ ).

### 2. $FeCl_3$ reaktsioonid ühe- ja mitmeatomilistele fenoolidele.

Eeskiri. Võtta katseklaasi 0,5 - 1 ml vastava fenooli ve-

silahust ja lisada 1 tilk  $\text{FeCl}_3$  lahust. Fikseerida ja üles märkida tekkivad värvused. Katsed teostada fenooliga, salitsüülhappega, pürokatehhiiniga (1,2-diksoübenseen), resorτσιiniga (1,3-diksoübenseen), hüdrokiinoniga (1,2,3-triksoübenseen). Liiga tugeva värvuse puhul lahjendada lahust veega, et värvi tooni tabada.

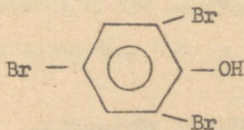
### Arutus.

$\text{FeCl}_3$  annab paljude fenoolset - OH rühma sisaldavate ühenditega värvilisi reaktsioone, samuti ka oksühapetega ja enoolidega. Värvuse tekitab tavaliselt mingi kompleksühend, mis moodustub rauaiooni ja -OH rühmade vahelisel reaktsioonil. Fenoolid ja vaba fenoolrühma sisaldavad fenooliderivaadid annavad peaaegu kõik violetseid, siniseid, rohelisi, punaseid jne. värvusi, mis on sagedasti iseloomulikud vastavatele ühenditele. Värvus on karakterne peamiselt vesilahustes. Nii annavad fenool ja salitsüülhape lilla, hüdrokiinon kollase ja pürogallool punase värvuse.

### 3. Broomi toime fenoolile.

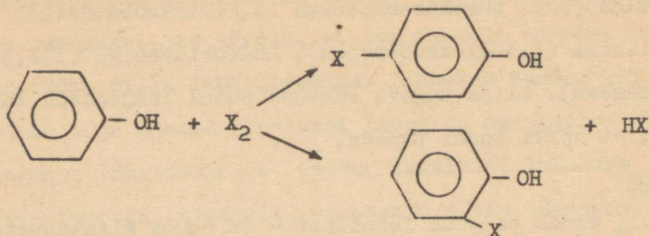
#### Eeskiri.

Võtta katseklaasi ca 0,5 ml fenooli vesilahust ja lisada broomvett. Tekib peaaegu värvusetu nõeljas kristalne 2,4,6-tribroomfenool:



Arutus. Halogeenid reageerivad väga kergesti fenooli aro-

maatse tuumaga, andes asendusprodukte orto- ja paraasendis üldvõrrandi järgi:

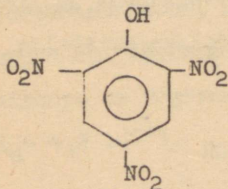


Fenooli korral on lõppproduktiks halogeeni liia puhul 2,4,6-trihalogeenfenool. Seda reaktsiooni kasutatakse ka fenooli kvantitatiivseks määramiseks.

#### 4. Fenooli nitreerimine.

##### Eeskiri.

Soojendades ettevaatlikult (alanud reaktsioon võib toimuda ägedalt) 1 ml fenooli vesilahust 1 ml lahja lämmastikhappega tekib omapärase lõhnaga kollane nitrofenool, peamiselt o-nitrofenool ja ka p-nitrofenooli. Edasisel soojendamisel (ettevaatust, et segu ei viskuks katseklaasist välja) lahus muutub punaseks ja lõpuks tugevalt kollaseks. Tekib 2,4,6-trinitrofenool ehk pikriinhape:

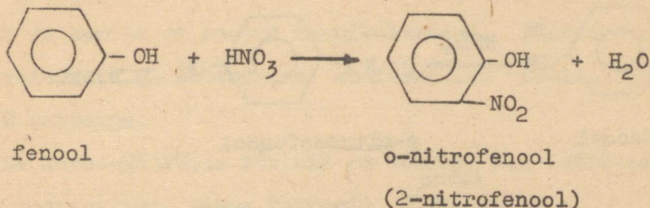


Kirjutage reaktsiooni võrrandid.

##### Arutus.

Lämmastikhappe reageerimine fenooli aromaatses tuumaga

nitroühendi moodustamisel kulgeb fenooli puhul kergemalt kui benseeni puhul. Asendus toimub ka siin nagu halogeenimise puhulgi orto ja paraasendis, sest elektronide tihe-  
 dus nende süsinikkude juures on suurem. Üldvõrrand:



5. Fenooli määramine lämmastikushappega (Liebermanni reaktsioon).

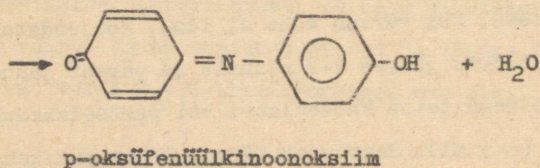
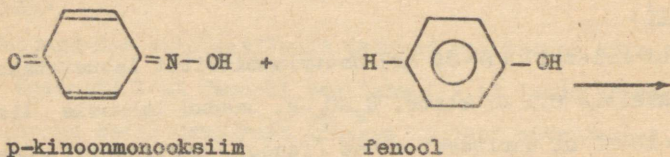
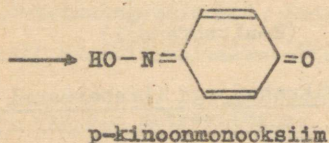
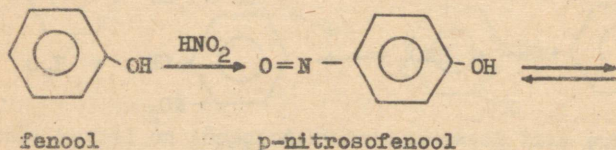
Eeskiri.

Mõni kristall (10–20 mg) naatriumnitritit lahustatakse katseklaasis 0,5 ml konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -s. Saadud lahusele lisatakse 10–20 mg uuritavat ainet (fenool, resortsiin,  $\alpha$ -naf-  
 tool). Fenooli olemasolul värvub segu tavaliselt eresini-  
 seks või roheliseks. Kui värvus kohe ei ilmu, soojendatakse ettevaatlikult  $80^\circ\text{C}$  juures 1–2 minutit ja pärast jahu-  
 tamist valatakse segu teise katseklaasi või portselankaus-  
 si võetud vette ( $\sim 5$  ml). Seejuures värvub lahus punaseks  
 ja läheb NaOH-ga leelistamisel üle siniseks või roheliseks.  
 Reaktsioon loetakse positiivseks, kui on saadud mõlemad  
 värvuse üleminekud.

Arutlus.

Reaktsiooni annavad põhiliselt üheaatomilised fenoolid, millistel p-asendi vesinik ei ole asendatud. (Nitrofenoo-

lid tavaliselt seda reaktsiooni ei anna.) Nimetatud fenoolid moodustavad lämmastikushappegaga konts.  $H_2SO_4$  juuresolekul eredaid värvilisi indofenooli tüüpi kondensatsiooniprodukte.



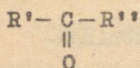
Saadud indofenoolid lahustuvad NaOH lahuses, kusjuures tekib ereroheline või sinine värvus.

Kahealuselitest fenoolidest annab selle reaktsiooni hästi vaid resortsiin.

## A L D E H Ü Ü D I D   J A   K E T O O N I D

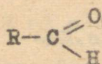
Aldehüüdideks ja ketoonideks nimetatakse süsivesinik-derivaate, mis sisaldavad karbonüülrühma  $>C=O$ , kus süsinik ja hapnik on seotud kaksiksidemega. Süsiniku teised valentsid on seotud kas süsivesiniku radikaalidega või H aatomiga.

Kui karbonüülrühma süsinik on seotud kahe süsivesiniku radikaaliga, saame ketoonid, üldvalemiga



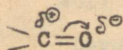
Ketoonide funktsionaalset rühmitust nimetatakse ka keto- ehk oksorühmaks.

Kui karbonüülrühma süsinik on seotud vähemalt ühe H aatomiga, saame aldehüüdid, üldvalemiga



Funktsionaalset rühmitust  $-C \begin{array}{l} = O \\ \backslash \\ \quad H \end{array}$  nimetatakse aldehüüdrühmaks.

Karbonüülrühmale on iseloomalik polaarne  $\pi$ -side.  $\pi$ -elektronid on nihkunud elektronegatiivsema hapniku aatomi poole:



Seetõttu karbonüülrühm omab kahte reaktsioonitsentrit: elektrofiilne tsester süsinikul ja nukleofiilne tsester

hapnikul.

Reaktsioonid, mis on tingitud karbonüülrühmast, on ühised nii aldehüüdiddele kui ka ketoonidele. Neist põhilisemad on 1) liitumisreaktsioonid (liitumine toimub  $>C=O$  kaksiksidemele) ja 2) kondensatsiooni e. asendusreaktsioonid (asendatakse karbonüülrühma O aatom).

### 1. Liitumisreaktsioonid.

Karbonüülrühmaga liituvad järgmised ühendid: H (in statu nascendi), naatriumvesiniksulfit ( $NaHSO_3$ ),  $NH_3$ , HCN,  $H_2O$ , Mg orgaanilised ühendid jm.

### 2. Kondensatsiooni e. asendusreaktsioonid.

Kondensatsioonireaktsioonid toimuvad hästi mõningate lämmastikku sisaldavate ühenditega (hüdrosüülamiin, hüdrasiinid, semikarbaasiid jt.). Moodustunud ühendid on tavaliselt hästi kristalliseeruvad vähelahustuva ained, mis sobivad aldehüüdidde ja ketoonide identifitseerimiseks.

Aldehüüdid on head taandajad, ketoonid aga mitte. Kuna aldehüüdidel karbonüülrühma süsiniku aatom on seotud vesiniku aatomiga, oksüdeeruvad nad kergesti karboonhapeteks.

Aldehüüdidde taandavaid omadusi kasutatakse ka nende identifitseerimiseks.

Aldehüüdidde ja ketoonide tõestamiseks on veel rida värvireaktsioone. Oma keemiliselt iseloomult kuuluvad need paljudesse eri liikidesse.

## A. TAANDAMISREAKTSIOONID

Aldehüüdid on tugevad taandajad, kusjuures nad ise oksüdeeruvad väga kergesti sama C aatomite arvuga karbonhapeteks.

### 1. Hõbeda ühendite taandamine aldehüüdidega ( Tollensi reaktsioon, hõbepeegli reaktsioon).

#### Eeskiri.

Hoolikalt pestud katseklaasi valatakse 2 ml 5%-list  $\text{AgNO}_3$  lahust ja 1 tilk 10%-list NaOH lahust. Moodustunud sademe lahustamiseks lisatakse ettevaatlikult loksutades  $\sim$  2%-list  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahust. Et reaktiiv oleks tundlikum, tuleb vältida ammoniaagi liiga. (Reaktiiv valmistada vahetult enne katset, sest pikemaajalisel seismisel võib moodustuda plahvatuv hõbenitriid  $\text{Ag}_3\text{N}$ .)

Saadud reaktiivile (nn. Tollensi reaktiiv) lisatakse 1 ml aldehüüde sisaldavat lahust. Sadeneb must metalne nõbe. Kui sadenemist ei toimu, kuumutatakse katseklaasi mõni minut  $50-60^\circ$  juures.

Kui katseklaas on hästi puhas, siis sadeneb metalne Ag peeglina katseklaasi seinale.

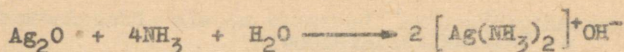
Katse teostada formaldehüüdiga ja bensaldehüüdiga.

Kirjutada reaktsioonivõrrandid.

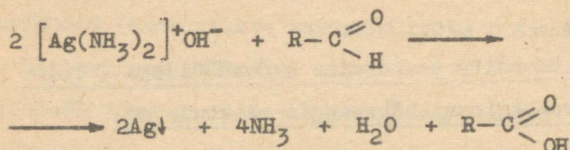
#### Arutlus.

NaOH toimel hõbeda sooladele moodustub must leelises keskkonnas lahustumatu hõbeoksiid  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Ammoniaagi

liia puhul läheb ta lahusesse üle ammooniumkompleksina:



Aldehüüdid, ise kergesti oksüdeerudes, taandavad hõbeda tema ühendeist vabaks metalliks.



## 2. Vask(II)oksiidi taandamine aldehüüdidega.

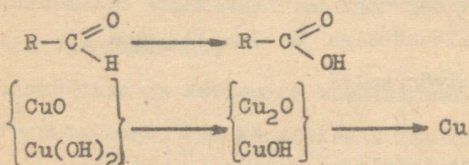
### Eeskiri.

1 ml uuritavale lahusele lisatakse 0,5 ml 10%-list NaOH lahust ja seejärel tilgakaupa 5%-list  $\text{CuSO}_4$  lahust kuni sademe moodustumiseni. Saadud segu kuumutatakse keemiseni. Jälgida sademe värvuse muutumist.

Katse teostada formaldehüüdiga ja bensaldehüüdiga.

### Arutus.

NaOH ja  $\text{CuSO}_4$  vahelisel reaktsioonil moodustub hele-sinine  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sade. Kuumutamisel  $\text{Cu}(\text{II})$ hüdroksiid kaotab vee ja muutub mustaks  $\text{CuO}$ -ks. Aldehüüd toimib redutseerijana, sadestades vaseühendeist välja metalse vase.



$\text{CuOH}$  - kollase värvusega sade,  $\text{Cu}_2\text{O}$  - punase värvu-

sega sade, metallne Cu - punakaspruun pulber.

### 3. Reaktsioon Fehlingi lahusega.

#### Eeskiri.

Võrdsed ruumalad Fehlingi lahust nr. 1 ja 2 valada kokku vahetult enne katset (pikemaajalisel seisemisel velmis reaktiiv laguneb).

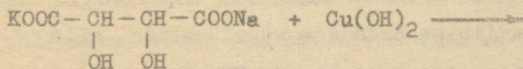
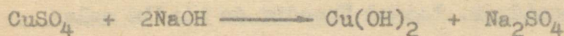
1-2 ml Fehlingi lahusele lisada 1 ml aldehüüde sisaldavat lahust ja kuumutada ettevaatlikult. Jälgida sademe värvuse muutumist!

Katse teostada formaldehüüdiga, bensaldehüüdiga, glükoosiga.

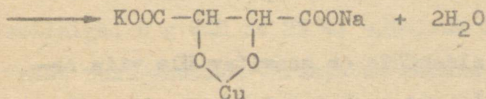
#### Arutus.

Fehlingi lahus nr. 1 on  $\text{CuSO}_4$  vesilahus, Fehlingi lahus nr. 2 on kaaliumnaatriumtartraadi (Seignette'i soola) NaOH lahus.

Kahe lahuse kokkuvalamisel toimuvad järgmised reaktsioonid:



(Seignette'i sool)



Aldehüüdid taandavad kahevalentse vase komplekssooli.

Reaktsiooni käigus sadeneb punane Cu(I)oksiid -  $Cu_2O$ .  
Reaktsioonid kahevalentse vase komplekssooladega toimuvad homogeenses keskkonnas, mistõttu reaktsiooni kiirus on suurem. Seepärast eelistatakse neid reaktsioonidele, kus  $Cu(OH)_2$  ja aldehüüdid moodustavad heterogeense lahuse ( vrdl. katse nr. 2).

Ketoonid ( v.a. ketoonalkoholid) ja üldreeglina aromaatsed aldehüüdid Fehlingi lahust ei taanda.

### B. ALDEHÜÜDIDE JA KETONIDE IDENTIFITSEERIMISEKS SOBIVAD DERIVAADID

Aldehüüdide ja ketoonide identifitseerimiseks on sobiv kasutada derivaate, mis ei ole vees lahustuvad või on mitmesugustes orgaanilistes solventides vähelahustuvad. Derivaate saadakse põhiliselt kas liitumis- või kondensatsioonireaktsioonide tulemusena.

Põhiliselt kasutatakse järgmisi derivaate: vesinik-sulfitühendid, fenüülhüdrasoonid, oksiimid, semikarbasoonid, dimedoonid jt. Toodud ühendid on kindla sulamistemperatuuriga kristalsed ained.

Kui hüdroksüülamiiniga saadakse vedel oksiim, siis kasutatakse reaktsiooni 2,4-dinitrofenüülhüdrasiiniga, millega moodustunud kondensatsiooniproduktid on alati tahked ained.

Vees lahustuvaid aldehüüde on soovitatav üle viia semikarbasoonideks. Viimased on kristalsed ained, mille puhatusaste on küllaldane (ka ilma ümberkristallisee-

rimiseta).

Ketoones võib identifitseerida 2,4-dinitrofenüülhüdrasoonidena, semikarbasoonidena, oksiimidena ja fenüülhüdrasoonidena.

#### 4. Oksiimide moodustamine hüdroksüülamiiniga.

##### Eeskiri.

1) Oksimeerimine püridiini keskkonnas.

1 g aldehüüdi või ketooni, 1,5 g soolhappelise hüdroksüülamiini, 5 ml püridiini ja 10 ml absol. alkoholi kuumutatakse 1-2 t. vesivannil püstjahutiga kolvis. Solvendid eemaldatakse vaakumis, jäägile lisatakse 5-10 ml vett ja segu filtreeritakse. Oksiim kristalliseeritakse ümber kas metüül- või etüülalkoholist või veest.

2) Oksimeerimine vaba hüdroksüülamiiniga.

2 g soolhappelise hüdroksüülamiini lahusele 10 ml-s vees lisatakse 20 ml 1 n NaOH lahust ja 1 g aldehüüdi või ketooni. Kui karbonüülühend on vees lahustumatu, lisatakse minimaalne hulk  $C_2H_5OH$ -d. Pärast 15-minutilist kuumutamist vesivannil jahutatakse reaktsioonisegu jääga. Kristallide tekkimine kutsutakse esile klaaspulgaga hõõrumisel vastu nõu seinu või mõne ml vee lisamisega.

3) Oksimeerimine tugevalt leelises keskkonnas.

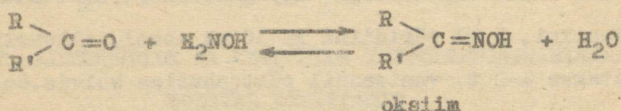
1 g karbonüülühendit 2 g soolhappelise hüdroksüülamiiniga, 5 g KOH ja 25 ml 95%-lise  $C_2H_5OH$ -ga kuumutatakse püstjahutiga varustatud kolvis vesivannil 1-2 t. Seejärel valatakse reaktsioonisegu 125 ml vette, segatakse, filtreeritakse ja lahus neutraliseeritakse sool-

happega. Mõne aja seismise järel sadaneb oksiid, mis kristalliseeritakse ümber etüülalkoholist.

Määrata saadud oksiidide sulamistemperatuur.

Katsed teostada formaldehüüdiga, bensaldehüüdiga, atsetooniga, atsetofenooniga, bensofenooniga, furfuroliga.

Arutlus.



Oksiidide moodustumise reaktsioon on pöörduv, peab jälgima, et keskkond ei oleks tugevalt happeline.

Aldoksiimid moodustuvad tavaliselt kergemini kui ketoksiimid. Ketoksiimide saamiseks kasutatakse sagedasti lahustajana püridiini või viiakse reaktsioon läbi tugevalt leelises keskkonnas.

Oksiidide sulamistemperatuure:

Karbonüülühend	st°
bensaldehüüd	35
o-aminobensaldehüüd	132
m-aminobensaldehüüd	88
p-aminobensaldehüüd	12 <sup>h</sup>
atsetoon	60
atsetofenoon	59
bensoiin	151
bensofenoon	142

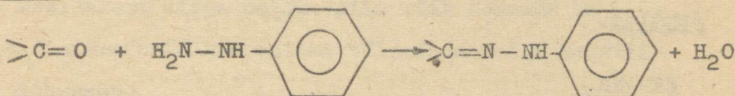
## 5. Fenüülhüdrasoonide moodustamine.

### Eeskiri.

3-4 ml dest. vees lahustatakse kristallike (0,1-0,2 g) soolhappelist fenüülhüdrasiini ja 1,5-kordne hulk  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Reaktiivi lahusele lisatakse mõni tilk aldehüüdi või ketooni ning soojendatakse mõni minut keeval vesivannil. Sadenevad vastavad fenüülhüdrasoonid. Filtreerida ja kuivatada õrnalt filterpaberi vahel. Urida saadud kristallide kuju mikroskoobi all. Määrata saadud fenüülhüdrasoonide sulamistemperatuurid.

Katse teostada bensaldehüüdiga, atsetooniga, atsetofenooniga, bensofenooniga, furfurooliga.

### Arutus.



Üheks klassikaliseks reaktiiviks karbonüülühendeile on fenüülhüdrasiin. Puuduseks on asjaolu, et sageli on moodustunud fenüülhüdrasoonid õlitaolised ained.

Fenüülhüdrasoonide sulamistemperatuurid:

Karbonüülühend	st°
atseetaldehüüd	63
bensaldehüüd	158
formaldehüüd	811
furfurool	97
atsetoon	42
	60

atsetofenoon	105
bensofenoon	138
tsükloheksanoon	77

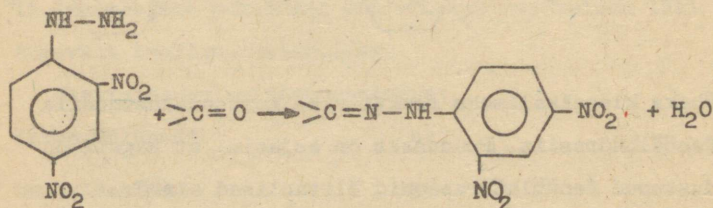
## 6. Reaktsioon 2,4-dinitrofenüülhüdrasiiniga.

### Eeskiri.

3 ml reaktiivi lahusele, mis on valmistatud 2,4-dinitrofenüülhüdrasiinist, lisatakse 1-2 tilka uuritavat ühendit ja loksutatakse tugevasti. Kui sade kohe ei moodustu, lastakse lahusel 15 min. seista. Sade võib algul olla õline, seismisel muutub kristalseks. Sade filtreeritakse ja määratakse sulamistemperatuur.

Katse teostada formaldehüüdiga, bensaldehüüdiga, atsetofenooniga, bensofenooniga, furfurooliga.

### Arutus.



2,4-dinitro-  
fenüülhüdrasiin

2,4-dinitrofenüülhüdra-  
soon

Üheks sobivamaks reaktiiviks karbonüülühendeile on 2,4-dinitrofenüülhüdrasiin, kuna moodustuvad 2,4-dinitrofenüülhüdrasoonid on kristalsed ained ja vees väga vähe lahustuvad.

Kui karbonüülühend on vees lahustuv, moodustub ko-

he mahukas kollane, oranžikas või punane sade. Sade moodustub mõneminutilise seismise järel, kui aine on vees vähelahustuv või polümeriseerunud (näit. paraaldehyüd, polüoksümetüleen). Tuleb vältida karbonüülühendi liiga, eriti kui see on vees vähelahustuv aine, sest 2,4-dinitrofenüülhüdrasoonid on lahustuvad enam karbonüülühendis kui vees. Peale selle võib karbonüülühendi liia puhul moodustuda suspensioon ning on raske otsustada, kas katse on positiivne või negatiivne. Suspensiooni teket võib vältida, kui lisada reaktsioonisegule mõni ml etüülalkoholi: viimane lahustab liiasoleva karbonüülühendi. Kui reaktiivi lahusele lisatakse uuritavat karbonüülühendit või selle vesilahust liiga palju, siis võib toimuda ka 2,4-dinitrofenüülhüdrasiini väljasadenemine reaktiivi lahusest.

Vees vähelahustuvad ained on soovitatav enne reaktiivile lisamist lahustada etüülalkoholis.

2,4-dinitrofenüülhüdrasoonide sulamistemperatuurid:

Karbonüülühend	st°
atsetoon	126
atsetofenoon	249
bensofenoon	238
tsükloheksanoon	162
atseetaldehyüd	168
bensaldehyüd	237
formaldehyüd	168

## 7. Semikarbasoonide moodustamine.

### Eeskiri.

1) Veēs lahustuvaile karbonüülühendeile.

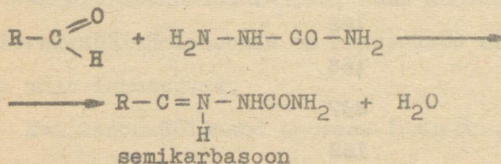
1 g uuritavat ainet, 1 g soolhappelist semikarbaasiidi ja 1,5 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  lahustatakse ~10 ml vees. Peale tugevat loksutamist kuumutatakse segu vesivannil ja siis jahutatakse jääga. Kristallisatsioon kutsutakse esile klaaspulgaga hõõrudes või lisatakse mõni tilk  $\text{CH}_3\text{OH}$ -d. Semikarbasoon filtreeritakse, pestakse veega ja kristalliseeritakse ümber  $\text{CH}_3\text{OH}$ -st või 25-50%-lise etüülalkoholist.

2) Veēs mittelahustuvaile karbonüülühendeile.

1 g ainet lahustatakse 10 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -s ja lisatakse aeglaselt vett kuni hägu ilmuniseni. Hägu eemaldatakse, lisades pisut  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -d. Seejärel lisatakse 1 g soolhappelist semikarbaasiidi, 1,5 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ja toimatakse edasi, nagu eelmises katses kirjeldatud. Kui sadet ei teki, aurutatakse lahus vaakumis ettevaatlikult kuivaks ja jääki ekstraheeritakse  $\text{CH}_3\text{OH}$ -ga.

Katse teostada atsetooniga, bensofenooniga, atsetofenooniga, furfurooliga.

### Arutus.



$\text{CH}_3\text{COONa}$  lisamine on vajalik sobiva pH loomiseks reaktsioonikeskkonnas.

Analoogiline reaktsioon toimub tiosemikarbasiidiga. Semikarbasoonide saamine omab suurt tähtsust just keemilistest ketoonide ja terpeenrea aldehüüdide identifitseerimisel.

Semikarbasoonide sulamistemperatuure:

Karbonüülühend	st°
atsetaldehüüd	163
furfurool	203
atsetoon	188
atsetofenoon	198
bensofenoon	165

### 8. Reaktsioon resortsiiniga.

#### Eeskiri.

Mõnele tilgale uuritava aine vesi- või alkohoolsele lahusele lisatakse 1-1,5 ml resortsiini lahust (reaktiiv: 10 g resortsiini 20 ml abs. alkoholis) ja väga vähe (jälgedena) HCl. Keedetakse mõni minut. Jälgida, kas sade moodustub.

Katse teostada formaldehüüdiga, bensaldehüüdiga.

#### Arutus.

Antud reaktiiviga kuumutamisel tekib aldehüüdide esinemise korral kohe või veega lahjendamise järel vaigutaoline sade. Ketoonid neis tingimustes ei reageeri, reageerivad ainult suurema happehulga puhul.

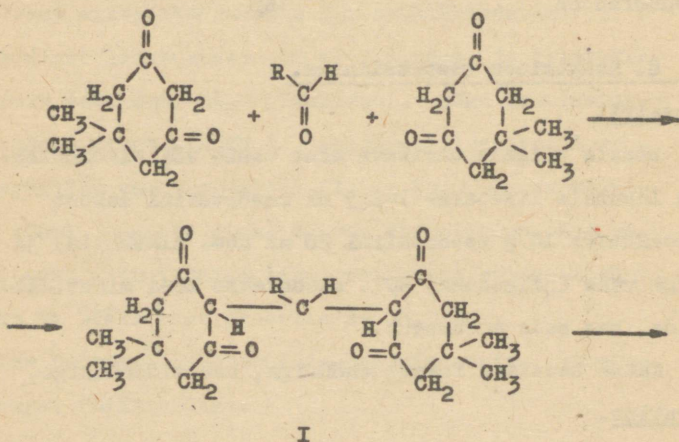
9. Reaktsioon dimeedooniga (metoon, 5,5-dimetüüldi-  
hüdrosortsiin).

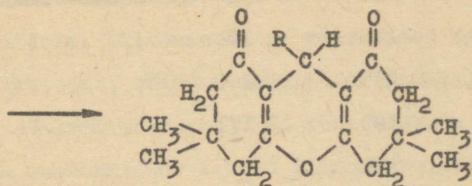
Eeskiri.

Mõni tilk või kristallike aldehüüdi lisatakse dimeedooni 2%-lisele lahusele 50%-lises etüülalkoholis. Segu kuumutatakse keemiseni ja jäetakse 2-3 tunniks seisma kristallisatsiooniks. Sade filtreeritakse ja kristalliseeritakse ümber etüülalkoholi vesilahusest. Määrata saadud aine sulamistemperatuur.

Katse teostada bensaldehüüdiga, formaldehüüdiga, furfurooliga.

Arutus.





II (anhüdriidvorm)

Dimedoon reageerib alkohoolsetes vesilahustes ainult aldehüüdidega, kuid jää-äädikhappe keskkonnas üle 100° ka paljude ketoonidega.

Dimedooni ja aldehüüdide vahelise reaktsiooni kondensatsiooniproduktid on väga hästi kristalluvad ühendid, millel on kindel sulamistemperatuur. Dimedooni derivaadid annavad raud(III)kloriidiga värvilisi ühendeid.

Reaktsiooni läbiviimisel tuleb vältida liigset kuumutamist, kuna moodustunud kondensatsiooniprodukt(I) võib enoliseeruda ja eraldada molekuli vett ning muutada vastavaks anhüdriidiks (hüdroksantiini derivaat). Moodustunud anhüdriidid on samuti hästi kristalliseeruvad ühendid, omavad kindlat sulamistemperatuuri ning neid kasutatakse paljudel juhtudel ka aldehüüdide identifitseerimiseks. Anhüdriidühendid raud(III)kloriidiga värvireaktsioone ei anna.

Dimedoon on sobivaks reaktiiviks näit. formaldehüüdi ja atseetaldehüüdi eristamiseks, kuna nende teistel derivaatidel on väga lähedased sulamistemperatuurid.

Aldehüüd	Dimedooni derivaadi st°	
	I	II (anhüüdriidvorm)
atseetaldehüüd	140	174
bensaldehüüd	195	200
formaldehüüd	189	171
furfurool	162	-

### 10. Reaktsioon naatriumvesiniksulfitiga.

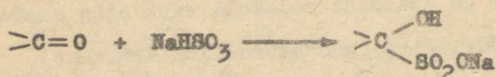
#### Eeskiri.

Karbonfüühendit, tema alkohoolset või vesilahust loksutatakse 40%-lise  $\text{NaHSO}_3$  lahusega. Tavaliselt toimub reaktsioon soojuse eraldumisega. Disulfitühend langeb välja kristallidena. Ketoonide puhul on sageli vaja pikemaajalist loksutamist.

Katse teostada formaldehüüdiga, bensofenooniga, atsetooniga.

Kirjutada reaktsioonivõrrandid.

#### Arutus.



Aldehüüdid ja paljud ketoonid moodustavad naatriumvesiniksulfitiga hästi kristalliseeruvaid, enamikus raskesti lahustuvaid liitumisprodukte.

Reaktsioon tuleb läbi viia kontsentreeritud  $\text{NaHSO}_3$  lahusega, sest lahjadest lahustest ei toimu tavaliselt vastavate vesiniksulfitühendite väljasadenemist,

Vesiniksulfitühendid lagunevad uuesti algkomponen-

tideks tagasi lahjade hapete või leelistega keetmisel.

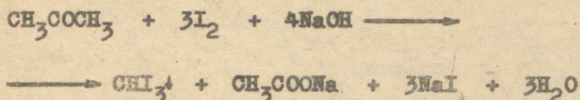
Reaktsioon  $\text{NaHSO}_3$ -ga on iseloomulik põhiliselt aldehüüdidele. Liitumiseks on võimalised ka suurem jagu metüülketoone, väiksemolekulilisi tsüklilisi ketoone (kuni tsüklooktanoonini). Ka küllastamata ühendid võivad anda kaksiksideme kohalt liitumisreaktsioone.

### 11. Jodoformi moodustumine atsetoonist (Iodbeni reaktsioon).

#### Eeskiri.

1 ml atsetooni lahusele lisatakse mõni tilk  $\text{I}_2$  lahust  $\text{KI}$ -s ja loksutades lisatakse 10%-list  $\text{NaOH}$  lahust kuni reaktsioonisegu valastumiseni. Eraldub kollane jodoformi sade.

#### Arutus.



Jodoformi moodustumine atsetoonist on väga tundlikuks reaktsiooniks atsetoonile. Selle reaktsiooniga võib avastada 0,000385-ndik osa atsetooni 1 osas vees. Atsetoon moodustab jodoformi külmalt ja kiiresti, erinevalt  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -st ja  $\text{CH}_3\text{OH}$ -st, mis moodustavad jodoformi kuumutamisel või seismisel.

## C. VÄRVIREAKTSIOONID

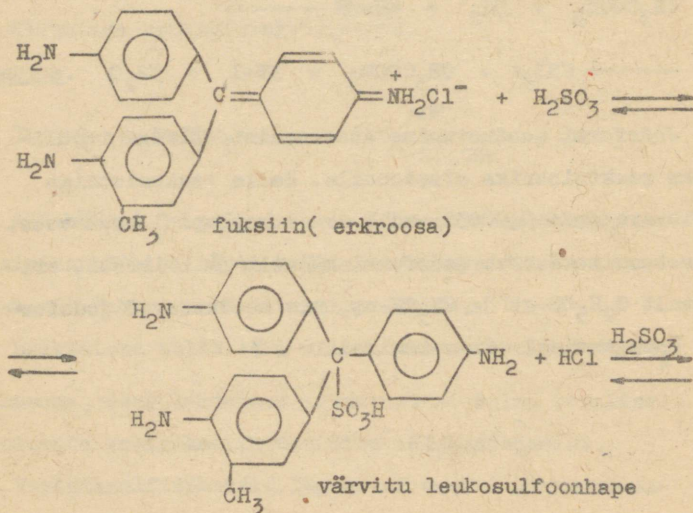
### 12. Reaktsioon fuksiinväävlisshoppega (Schiffi reaktiiviga).

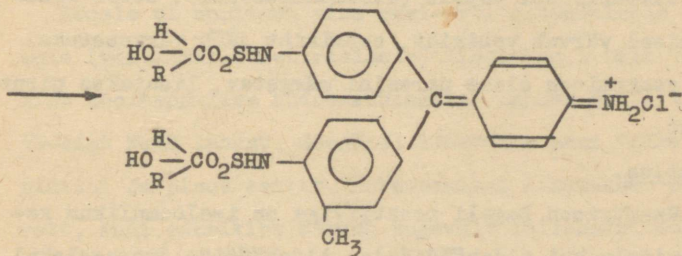
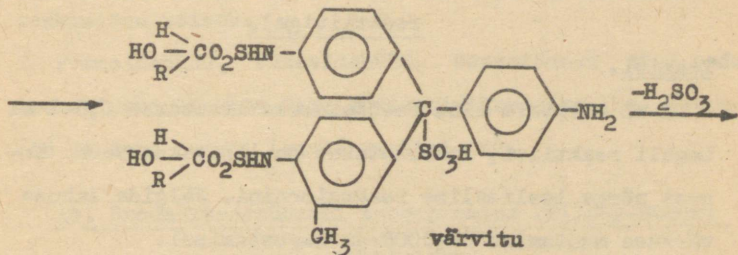
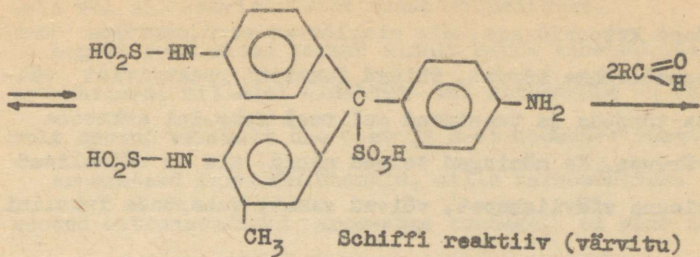
#### Eeskiri.

1 ml Schiffi reaktiivi lahusele lisatakse mõni tilk aldehüüdi lahust ja loksutatakse tugevasti. Lahuse värvus muutub sinakaspunaseks. (Fuksiini lahusel on erkroosa värvus.)

#### Arutus.

Schiffi reaktiiv on  $\text{SO}_2$ -ga valastatud fuksiini lahus. Sidudes endaga väävlisshoppe, muutub fuksiini värvituks leukosulfohappeks, mis  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -ga edasi reageerides annab nn. Schiffi reaktiivi.





Aldehüüdide liitumisel fuksiinväävlisshappele tekib uus kinoidse struktuuriga värviline aine, mille värvus aga erineb fuksiini värvusest.

Ketoonid Schiffi reaktiiviga üldiselt ei reageeri. Need ketoonid aga, mis sisaldavad metüleenrühma karbonüülrühma kõrval, võivad fuksiini reaktiivist välja tõrjuda ja taastavad sel teel fuksiini erikroosa värvuse. Ka mõningad teised ained, mis on võimalised siduma väävlisahapet, võivad samuti vabastada fuksiini.

### 13. Reaktsioon nitroprusiidnaatriumiga ( Legal'i reaktiiviga).

#### Eeskiri.

1 ml uuritava aine vesilahusele lisatakse 0,5-1 ml Legal'i reaktiivi, loksutatakse ja lisatakse NaOH lahust nõrga leeliselise reaktsioonini. Jälgida lahuse värvuse muutumist  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -ga hapustamisel.

Kui aine pole vees lahustuv, kasutatakse lahustajana alkoholi või eetrit (aldehüüdidevaba). Eetri kasutamisel värvub vesikiht, eetrikiht jääb värvusetuks. Et reaktsioon oleks paremini märgatav, lisatakse pisut vett.

#### Arutus.

Reaktsioon Legal'i reaktiiviga on iseloomulikum ketoonidele kui aldehüüdidele. Aldehüüdide juuresolekul omandab lahus tavaliselt punaka värvuse, mis pikemaajalisel seismisel või hapustamisel kaob. Ketoonidest põhjustatud värvused on tavaliselt iseloomulikumad ja eredamad.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -ga hapustamisel muutub ketoonidest tingitud värvus kas punakaskollasest roosakasviolett-

seks või sinakasviolettsest sinakasrohelisteks.

Legali reaktsioon toimub ainult nende aldehüüdide ja ketoonidega, millel aldehüüd- või ketoonrühm on vahetult seotud vähemalt ühe C-st ja H-st koosneva rühmaga.

Aromaatsed karbonüülühendid, mille karbonüülrühm on seotud mitteasendatud aromaatses tuumaga, ei anna seda reaktsiooni. Kui tuumas esineb alifaatne radikaal, siis reaktsioon toimub.

Formaldehüüd, bensaldehüüd, bensofenoon jt. seda reaktsiooni ei anna. Pika süsivesinikuradikaaliga ketoonid ei anna samuti Legali reaktsiooni.

#### 14. Broomnitrosoühendi moodustumine (Piloty-Stocki reaktsioon).

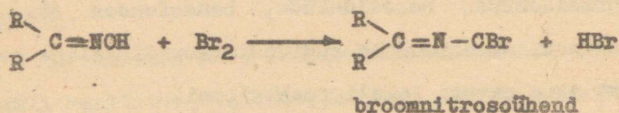
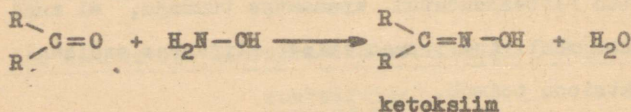
##### Eeskiri.

Mõnele ml uuritava aine vesi- või alkoholsele lahusele (võimalikult neutraalsele) lisatakse 1 tilk 10% list soolhappelise hüdrosüülamiini lahust ja 1 tilk 5%-list NaOH lahust. Seejärel lisatakse paar tilka püridiini ja pisut eetrit. Loksutamisel lisatakse broomvett, kuni eetrikiht värvub tugevalt kollaseks. Kollane värvus on tingitud broomi ja püridiini vahelise reaktsiooni tulemusena moodustunud produktist. Et kaotada kollast värvust — see maskeeriks broomnitrosoühendi sinise värvuse —, lisatakse 1 ml 3%-list  $H_2O_2$  lahust, mis momentaanselt lõhub püridiinühendi. Ketoonide või teiste ketogruppi sisaldavate ühendite puhul värvub eetri-

kiht moodustunud broomnitrosoühendi tõttu siniseks.

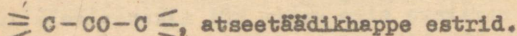
### Arutus.

Reaktsioon põhineb ketoksiimi moodustumisel ja selle muutumisel broomnitrosoühendiks, mis on intensiivselt sinise värvusega.



Piloty-Stocki reaktsioon on tundlik reaktsioon, tundlikkus ei vähene ka küllalt suure alkoholi hulga juures.

Reaktsiooni annavad ka teised ühendid rühmitusega



Erandiks on atsetofenoon ja kamper, mis seda reaktsiooni ei anna.

### 15. Indigo moodustumise reaktsioon.

#### Reaktsioon.

50 mg uuritavat ketooni lahustatakse 2-3 ml o-nitrobensaldehüüdi lahuses, pidevalt loksutades kuumutatakse 50°-ni. Tilkhaaval lisatakse 1 ml 10%-list NaOH lahust. Jälgida lahuse värvuse muutumist. Kui värvuse muutumist ei toimu, võib veel kuumutada mõni minut. Kui ka siis lahuse värvus ei muutu, loksutatakse segu kloroformiga,

et välja ekstraheerida moodustunud indigot. Kloroformi-kiht muutub siniseks.

#### Arutlus.

Indigo moodustumise reaktsioon kulgeb ainult nende ühenditega, mis sisaldavad  $\text{CH}_3-\text{CO}-$  rühmitust.

Metüülketoone puhul muutub lahuse värvus kollasest rohelisteks või siniseks, mõnikord eraldub sinine sade.

Positiivse reaktsiooni annab ka atseetaldehüüd.

#### 16. Reaktsioon salitsüülaldehüüdiga.

##### Eeskiri.

50 mg uuritavat ainet segatakse 4 ml veega, loksutatakse hästi läbi 0,5 ml salitsüülaldehüüdiga ja lisatakse 2 ml konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nii, et see ei voolaks alla mööda katseklaasi seinu, vaid langeks peenikese joana vedeliku keskele. Segu loksutatakse energiliselt (katseklaasi mitte sulgeda sõrme või kummikorgiga), kuumutatakse 15 min. vesivannil ja jälgitakse ilmuvat värvust.

##### Arutlus.

Ainete struktuur, mis moodustub ketoone reageerimisel salitsüülaldehüüdiga, pole täpselt teada. Oletatakse, et moodustuvad fenopürüülühendid, kusjuures tekkinud värvus on tõenäoliselt põhjustatud halokroomia nähtusest.

Alifaatsete ketoone puhul omandab reaktsioonisegu ülemine kiht oranžpunaka kuni violetse värvuse. Reaktsioon on väga tundlik. Selle abil võib avastada 5 $\mu$  me-

## metüülnonüülketooni.

Toodud tingimustes toimub salitsüülaldehüüdi reaktsioon nende ühenditega (v.a. mõned erandid), mis sisaldavad rühmitust  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$  või moodustavad selle reaktsiooni värtel. Värvus tugevneb alifaatse süsivesinikahela pikenedisega oranžpunasest (atsetoon) kuni violetse varjundiga vaarikapunaseni (metüülnonüülketooni). Pikema ahela puhul värvuse intensiivistumist enam märgata ei ole.

Aldehüüdiid ja puhtaromaatsed ketooniid seda värvireaktsiooni ei anna.

Tabel nr. 1

Aldehüüdi ja ketoonide avastamise reaktsioonid.

Reaktiiv	Aldehüüd	Ketoon	Grupeering, millele reaktiiv toimib
Fuksiinväävlishape	+	-	- CHO
Nitroprussiidnaatrium	+	+	- CHO, > CO
Salitsüülaldehüüd o-nitrobensaldehüüd	-	+	- CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -
(Indigo moodustumine)	-	+	CH <sub>3</sub> -CO-
Hüdroksüülamiin + broom	-	+	≡ C-CO-C ≡
Fehlingi reaktiiv	+	-	- CHO
Tollensi reaktiiv	+	-	- CHO
Naatriumvesiniksulfit	+	(+)	- CHO, (> CO)
Resortsiin	+	-	- CHO
Dimedoon	+	(+)	- CHO, (> CO)
Hüdroksüülamiin	+	+	- CHO, > CO
Fenüülhüdrasiin	+	+	- CHO, > CO
2,4-dinitrofenüül- hüdrasiin	+	+	- CHO, > CO
Semikarbaasiid	+	+	- CHO, > CO

KARBOONHAPPED JA NENDE  
DERIVAADID

Süsiivesinike derivaate, millele happelised omadused on tingitud karboksüülrühma  $-\text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$  olemasolust, nimetatakse karboonhapeteks.

Karboonhappeid klassifitseeritakse

- 1) karboksüülrühmade arvu,
- 2) C aatomite ahela või tsükli ehituse ja
- 3) molekulis esinevate teiste asendajate või funktsionaalsete rühmituste järgi.

Karboonhapped võivad anda järgmisi derivaate:

1) Süsiniku radikaalis võivad H aatomid olla asendatud mingite rühmituste või elementidega. Näit. - halogeenasendatud happed, hüdroksühapped, ketohapped, aminohapped.

2) Asendus võib toimuda karboksüülrühmas. Tekivad karboonhapete funktsionaalsed derivaadid: happehalogeenanhüdriidid, happeanhüdriidid, happeamiidid, estrid ja soolad.

Katsete valik karboonhapetele ja nende tähtsamatele  
derivaatidele.

Ühendi nimetus	Üldvalem	Soovitavad katsed
Ühealuselised karboonhapped	$R-COOH$	1,2,3,4,5
D <sup>+</sup> karboonhapped (kahealuselised karboonhapped)	$R \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$	1,2,3,6
Alapiirilised happed	$R-CH=CH-COOH$	1,2,3,7,11
Aromaatsed happed	$Ar-COOH$	8,9,10
Estrid	$R-\overset{\overset{O}{  }}{C}-OR'$	14, 15, 16
a) Rasvad	$O$	17, 18, 19
Karboonhapete soolad	$R-COOME$	12, 13
a) Seebid		18,20,21,22,23
Happeanhüdroiidid	$R-\overset{\overset{O}{  }}{C}-O-\overset{\overset{O}{  }}{C}-R$	10, 15
Happehalogeenaanhüdroiidid	$R-\overset{\overset{O}{  }}{C}-X$	15
Happeamiidid	$R-\overset{\overset{O}{  }}{C}-NH_2$	16, vt. N ühendid
Halogeenasendatud happed	$R-CHXCOOH$	1,2
$\alpha$ -hüdrosühapped	$R-CHOHCOOH$	1,2,3,24
$\alpha$ -aminohapped	$R-CH(NH_2)COOH$	vt. N ühendid
Ketohapped	$R-\overset{\overset{O}{  }}{C}-COOH$	1

## 2. Karboonhapete lahustumine vees.

### Eeskiri.

Mõnele tilgale (või kristallile) uuritavale happele lisatakse 1-2 ml vett. Loksutatakse. Kui hape ei lahustu, soojendatakse.

Mida täheldate?

Mis toimub jahutamisel?

Katse teostada äädikhappe, steariinhappe, trikloor-äädikhappe, oblikhappe, merevaikhappe, piimhappe, viinhappe, püroviinamarihappe ja fumaarhappega.

### Arutlus.

Ühealuselised karboonhapped, mis sisaldavad molekulis alla 6 süsiniku aatomi, on vees hästi lahustavad. Hüdrofiilsete rühmade ( $-COOH$ ,  $-OH$ ) arvu suurenemisega happe molekulis lahustuvus suureneb. Hüdrofoobsete süsivesiniku radikaalide arvu suurenemisega aga lahustuvus väheneb.

### Märkus.

Hapete vesilahused säilitage järgmisteks katseteks.

### 1. Karboonhapete toime indikaatoreile.

#### Eeskiri.

Eelmises katses valmistatud hapete vesilahuste reaktsiooni proovida a) lakmuspaberiga, b) kongo punasega.

Mida täheldate?

## Arutlus.

Karboksüülrühma olemasolu on kerge kindlaks teha indikaatorite abil. Happelise reaktsiooni korral värvub sinine lakmus punaseks.

Kui uuritav aine ei sisalda lämmastikku ega väävlit, siis happeline reaktsioon näitab karboksüülrühma olemasolu. Lämmastikku sisaldavatest ühenditest annavad nitrofenoolid, fenoolid elektrofiilsete asendajatega (trikloorfenool), puriinid ja mõned heterotsüklilised ühendid lakmusega happelise reaktsiooni.

Happelise reaktsiooni lakmusega võivad anda ka mõned merkaptaanid ja tiofenoolid.

Kongo punane muutub lahjade hapete toimel pruunikasmustaks. Värvus hiljem kaob. Tugevamate hapete toimel muutub kongo punane sinakasmustaks, tugevate hapete korral - püsivaks siniseks.

Asetage uuritavad happed tugevuse järgi ritta.

## Märkus.

Erinevused kontsentratsioonides võivad tulemusi mõningal määral mõjutada.

### 3. Karboonhapete oksüdeerumine.

#### Eeskiri.

Valmistada uuritavate hapete vesilahused, lahustades 0,05 g hapet 1-2 ml vees. Igale karboonhappe vesilahusele lisada 1 ml lahj.  $H_2SO_4$  ja 1 ml 0,5%-list  $KMnO_4$  lahust.

Kas kõik happed oksüdeeruvad ühesuguse kiirusega?

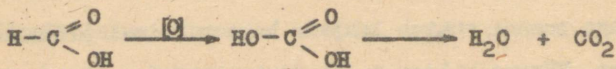
Katse teha sipelg-, äädik-, oblik-, viin- ja fumaarhappe vesilahustega.

### Märkus.

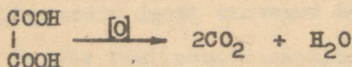
Võib kasutada katses nr. 1 valmistatud hapete vesilahuseid.

### Arutus.

Normaalsed ühealuselised küllastatud happed (v. a. sipelghape) on oksüdeerijate suhtes püsivad. Äädikhape võib sageli sisaldada oksüdeeruvaid lisandeid, mistõttu  $\text{KMnO}_4$  lahuse värvus võib veidi muutuda. Sipelghape on oma loomult taandaja ja oksüdeerub kergesti, eraldades  $\text{CO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{O}$ .



Oblikhape (  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  ) oksüdeerub happelises keskkonnas  $\text{KMnO}_4$  toimel kergesti süsihappegaasiks ja veeks.



Kergesti oksüdeerub ka maloonhape (  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  ). Teised kahealuselised happed oksüdeeruvad raskemini.

Oksühapped moodustavad  $\text{KMnO}_4$  toimel oksüdeerudes ketohappeid,  $\text{CO}_2$  jt. produkte.

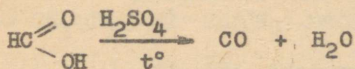
Alapiirilised happed oksüdeeruvad kergesti, kusjuures toimub molekuli lagunemine kaksiksüdeme kohalt (vt. Wag-

ner - Baeyeri reaktsioon).

Üldiselt hapete oksüdeerumine  $\text{KMnO}_4$ -ga toimub kergemini happelises kui aluselises keskkonnas.

#### 4. Kontsentreeritud $\text{H}_2\text{SO}_4$ toime sipelghappele.

1 ml konts. sipelghapet ja 2 ml konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soojendatakse katseklaasis. Eraldub CO, mis süütamisel põleb katseklaasi suu kohal sinaka leegiga. (Laboratoorne CO saamisviis.)



#### 5. Sipelghappe taandavatel omadustel põhinevaid reaktsioone.

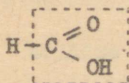
##### Eeskiri.

Sipelghappe lahusele lisada 1 ml sublumaadi ( $\text{HgCl}_2$ ) lahust. Soojendada.

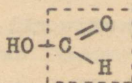
##### Arutus.

Mitte väga hapust lahusest sadeneb soojendamisel valge sade - kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) ja edaspidisel pikaajalisel soojendamisel hall metalne Hg.

See reaktsioon on seletatav sipelghappe taandavate omadustega:



karboksüülrühm



aldehüüdrühm

Sipelghape võib anda reaktsioone, mis on iseloomu-

likud

1) karboonhapetele (tingitud  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  rühmitusest ),

2) aldehüüdidelle (tingitud  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$  rühmitusest).

Märkus.

Sipelghape annab ka hõbepeegli reaktsiooni  $\text{AgNO}_3$  ammoniakaalse lahusega nagu aldehüüdid.

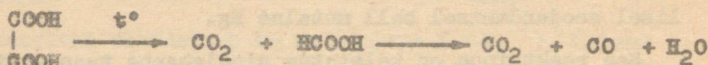
## 6. Oblikhappe lagunemine kuumutamisel.

Esakiri.

1-2 g oblikhapet kuumutatakse katseklaasis, mis on varustatud gaasi ärajuhtimistoruga. Toru ots on viidud teise katseklaasi barüütvette ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$  vesilahus). Gaasi läbi juhtimisel barüütvest tekib valge sade. Kui võtta toru ots välja ja lähendada sellele põlev tikk, põleb gaas iseloomuliku sinise leegiga.

Arutus.

Kristalne oblikhape  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eraldab kuumutamisel algul kristallvee, seejärel molekul laguneb.



Hiisamuti laguneb oblikhape konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel juba madalamal temperatuuril.

## 7. Alapiiriliste hapete reaktsioon broomveega.

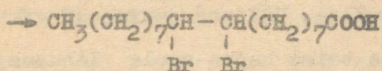
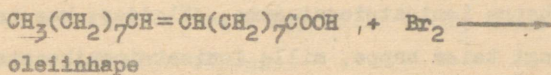
Esakiri.

Katseklaasi valada 0,5 ml oleiinhapet (või rasvhapet, mis on eraldatud mingist õlist, näit. linaseemneõlist)

ja lisada 1 ml broomvett. Loksutada. Broom muutub värvu-  
setuks.

### Arutus.

Alapiirilistes hapetes liitub halogeen kaksiksidemele.  
Tekivad dihalogeenasendatud happed.


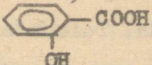


dibroomsteariinhape

### 3. Bensee- ja salitsüülhappe ionisatsioonikonstantide võrdlus.

#### Eeskiri.

Valmistatakse  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ja  $\text{HCOONa}$  lahused. Sel-  
leks lahustatakse 1 g vastavat soola 5 ml vees.  $\text{NaHCO}_3$   
lahustub halvasti, osa jääb sademesse. Lahustunud osa  
tuleb valada teise katseklaasi.

Iga saadud lahus valatakse kaheks. Ühele osale lisa-  
takse veidi benseehapet (  ), teisele vei-  
di salitsüülhapet (  ). Loksutatakse.

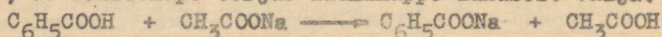
Millise soola lahuses lahustub lisatud hape? Kont-  
rolliks veenduge, et samas ruumalas puhtas vees antud  
hape ei lahustu.

#### Arutus.

Aromaatsed karbonhapped lahustuvad vees tavaliselt

nalvasti. Nende hapete ionisatsiooniate on väga erinev. Asendatud happed (benseeni tuumas  $-\text{NO}_2$ , halogeen või  $-\text{OH}$  rühm) on tugevamini ioniseerunud, eriti kui asendaja asub karboksüülrühma suhtes ortoasendis. Vähelahustuvate hapete naatriumisoolad aga lahustuvad hästi vees.

Antud katsega saame orienteeruvalt kindlaks teha uuritava happe ionisatsiooniatme, jälgides, kas ta tõrjub mingi teise happe, mille ionisatsioonikonstanti me teame, soola lahusest välja. Väljatõrjumise märgiks on antud happe lahustumine teise happe soola lahuses. Näiteks benseohappe lahustumine  $\text{CH}_3\text{COONa}$  lahuses näitab, et benseohape tõrjub äädikhappe lahusest välja.



Sipelghape on tugevam kui benseohape, kuid nõrgem kui salitsüülhape, seepärast salitsüülhape lahustub kõigis kolmes soola lahuses, benseohape aga ainult  $\text{NaHCO}_3$  ja  $\text{CH}_3\text{COONa}$  lahuses.

### 9. Salitsüülhappe nitreerimine.

Katse teostada tõmbekapis!


#### Eeskiri.

0,1 g salitsüülhappele lisatakse 1 ml konts.  $\text{HNO}_3$ . Loksutada ja soojendada. Toimub energiline reaktsioon, millega kaasneb lämmastikoksiidide eraldumine ja katseklaasi kuumenemine. Salitsüülhappe kristallid lahustuvad. Katseklaasi põhja koguneb kollase pulbrina nitrosalitsüülhape.

A. 5-6 min. pärast loksutatakse segu. Valatakse mõni tilk segust teise katseklaasi ja lahjendatakse 6-10 korra veega. Saadakse kollane lahus, mis jagatakse kahte ossa: 1) ühele osale lisatakse lahjat leelise lahust seni, kuni helekollane värvus muutub oranžiks; 2) teisele osale lisatakse ka veidi leelise lahust (lahuse värvus ei tohi muutuda) ja siis 2-3 tilka  $\text{FeCl}_3$  lahust. Lahus omandab tumepunase värvuse.

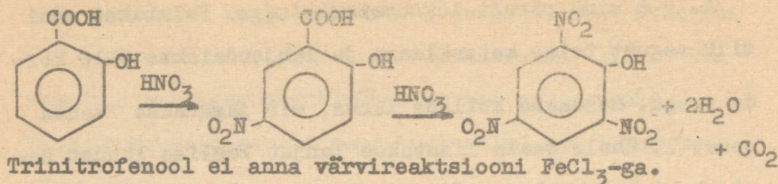
B. Ülejäänud nitrosalitsüülhappe ja  $\text{HNO}_3$  segule lisatakse veel 1 ml konts.  $\text{HNO}_3$  ja keedetakse põleti leegis mõni minut. Nitrosalitsüülhappe sade kaob kiiresti. Saadud läbipaistev lahus valatakse viiekordsesse hulka külma vette. Kui sade langeb välja, soojendatakse, kuni lahus muutub läbipaistvaks. Lastakse jahtuda. Mõne minuti pärast langevad välja trinitrofenooli nõeljad kristallid.

### Arutus.

Salitsüülhape (  ) nitreerub kergesti. Esialgu tekib peamiselt 5-nitrosalitsüülhape, mis happelises keskkonnas on kollast värvi, leelises aga oranž.

Kõikidel nitrosalitsüülhapete isomeeridel on omadus  $\text{FeCl}_3$ -ga anda iseloomulikku punast värvust.

Edasine nitreerumine toimub aeglasemalt ja järk-järgult läheb nitrosalitsüülhape üle trinitrofenooliks. Karboksüülrühm laguneb, eraldades  $\text{CO}_2$ .



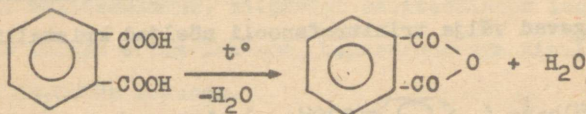
### 10. Ftaalhappe anhüdridi saamine.

#### Eeskiri.

Kuiva katseklaasi asetada 0,2 g ftaalhapet ja ettevaatlikult soojendada. Katseklaasi filemisel külmal otsal kondenseeruvad veetilgad ja valged sublimeerunud ftaalhappe anhüdridi kristallid.

#### Arutus.

Kuumutamisel ftaalhappe dehüdratiseerub ja muutub ftaalhappe anhüdriidiks.



Ftaalhappe anhüdriid sublimeerub kergesti.

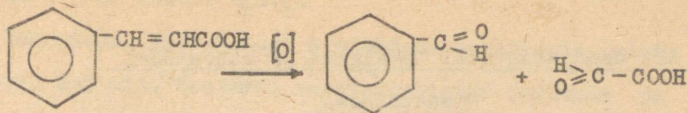
### 11. Kaneelhappe oksüdeerumine.

#### Eeskiri.

Mõnele kristallile kaneelhappele lisatakse 1 ml vett ja 8-10 tilka  $\text{KMnO}_4$  lahust. Loksutatakse. Värvuse muutus on näha juba külmalt. Nõrgal soojendamisel muutub segu pruuniks. Samal ajal tekib iseloomulik mõrumandli lõhn.

#### Arutus.

Kaneelhappe oksüdeerumine toimub kaksiksideme kohalt. Reaktsiooni võrrand:



kaneelhape

bensaldehüüd

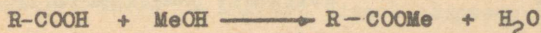
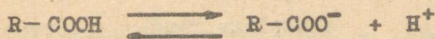
glüoksüülhape

Bensaldehüüdi tuntakse tema iseloomulikust lõhnast (mõrumandli lõhn).

## 12. Karboonhapete soolad.

Karboonhapped dissotsieeruvad vesilahuses ja moodustavad sooli metallide hüdroksiidide, oksiidide, karbonaatide ja vesinikkarbonaatidega.

Näit. Monokarboonhapete (e. ühealuseliste karboonhapete) dissotsiatsioon ja soola moodustamine.

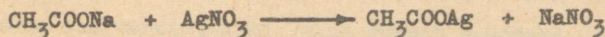


Karboonhapete Pb-, Ag-, Ba- ja Ca-soolad on vees halvasti lahustuvad.

### Eeskiri.

Katseklaasi valada 1-2 ml 10%-list naatriumatsetaadi lahust ja 0,5 ml AgNO<sub>3</sub> 2%-list lahust. Langeb välja valge sade.

### Arutlus.



Külmas vees CH<sub>3</sub>COOAg sade lahustub halvasti, soojas vees



seina 0,5 ml konts.  $H_2SO_4$ .

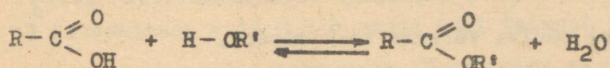
Loksutada. Katseklaasi soojendada vesivannil (mitte keeta) 2-3 min. Seejärel reaktsioonisegu jahutada ja valada teise katseklaasi, kus on küllastatud NaCl lahuse.

On tunda etüülatsetaadi iseloomulikke lõhna (puuvilja lõhn). Sageli eraldub etüülatsetaat lahusest värvusetu kihina.

Kirjutada etüülatsetaadi tekkimise võrrand.

### Arutus.

Estrid tekivad alkoholide ja hapete reageerimisel:



Esterifikatsiooni reaktsioon on pöörduv. Tekkinud ester reageerib veega ja laguneb tagasi algproduktideks. Reaktsiooni katalüüsib konts. mineraalhape.

Etüülatsetaat on veest kergem ja lahustub vees halvasti. Väljasoolamine aga vähendab veelgi ta lahustuvust vees.

### 15. Isoamüülatsetaadi saamine.

#### Eeskiri.

Katseklaasi valada 2 ml isoamüülalkoholi, 2 ml äädikhapet ja 1 ml konts.  $H_2SO_4$ . Segada klaaspulgaga ja soojendada vesivannil, kuni lahus muutub tumedaks. Jahutada. Reaktsiooniprodukt valada ettevaatlikult katseklaasi, kus on 1-2 ml vett. Pinnal tekib isoamüülatsetaadi

kiht. Isoamüülatsetaadi lõhn meenutab pirni lõhna.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### 16. Estri tõestamine hüdroksaamhapete kaudu.

#### Eeskiri.

Tilk (või kristallike) uuritavat ainet lahustatakse 1 ml 0,5 n soolhappelise hüdroksüülamiini lahuses. Lisatakse 0,2 ml 6n NaOH lahust ja soojendatakse segu keemiseni. Segu lastakse jahtuda, lisatakse 2 ml 1n HCl lahust. Kui lahus on hägune, lisatakse veel 2 ml etanooli ja seejärel 1 tilk 10%-list  $\text{FeCl}_3$  lahust. Kui värvus ei ole püsiv, lisatakse tilkhaaval veel  $\text{FeCl}_3$  lahust kuni püsiva värvuse tekkimiseni.

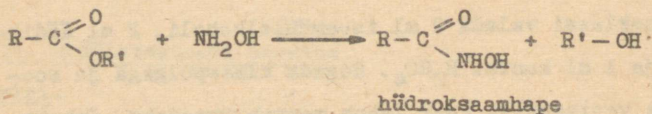
Estri olemasolu korral tekib roosa, punane või violetne värvus.

Katse teha etüülatsetaadiga.

#### Arutus.

Estrid reageerivad hüdroksüülamiiniga, andes hüdroksaamhappe. Nõrgalt happelises keskkonnas reageerib hüdroksaamhape  $\text{FeCl}_3$ -ga, andes kompleksühendi, mille värvus võib olla roosa, punane või violetne.

Reaktsioonivõrrandid:



## Märkus.

Sama reaktsiooni annavad ka halogeenanhüdriidid, anhüdriidid ja mõned teised ühendid (amiidid, mõned nitriidid ja alifaatsed nitroühendid).

Aldehüüdid annavad samuti selle reaktsiooni, ainult värvus on seejuures kahvatum.

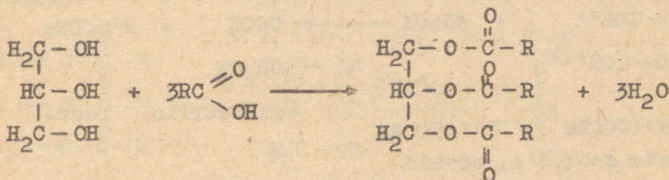
## 17. Rasvade lahustuvus vees, etanoolis, eetris ja bensiinis.

### Eeskiri.

- Katseklaasi viia 0,5 g rasva (või taimset õli) ja 2-3 ml vett. Loksutada. Soojendada keemiseni.
- Katseklaasi viia 0,5 g rasva (või taimset õli) ja 2-3 ml etanooli. Loksutada. Soojendada vesivannil.
- Katseklaasi viia 0,5 g rasva (või taimset õli) ja 2-3 ml eetrit (või bensiini). Ettevaatlikult loksutada.

### Arutlus.

Rasvad on glütseriini ja kõrgemate rasvhapete estrid.



glütseriin rasvhape                      triglütseriid

Rasv (või taimne õli) ei lahustu vees, halvasti lahustuvad nad ka etanoolis. Eetris ja bensiinis aga rasvad ja taimsed õlid lahustuvad.

## 18. Rasvade seebistamine leelise toimel.

### Eeskiri.

Väikesesse keeduklaasi asetatakse 3 g rasva, 3 ml etanooli ja 3 ml kontsentreeritud leelise lahust. Segu segatakse klaaspulgaga ja soojendatakse vesivannil keemiseni.

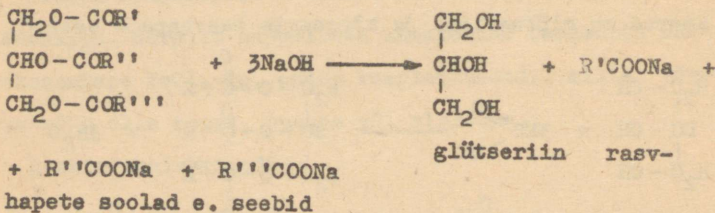
Umbes 3 min. jooksul läheb seebistamine lõpule.

Seebistamise lõppu kontrollitakse järgmiselt: mõni tilk segu valatakse katseklaasi ja lisatakse 5-6 ml kuuma destilleeritud vett. Soojendatakse segu loksutades. Kui proov lahustub täielikult ja rasvatilku ei eraldu, on seebistamine lõppenud.

Pärast seebistamise lõppemist saadakse viskoosna vedelik, millele segades lisatakse kuuma küllastatud NaCl lahust. Lahus muutub häguseks ja eraldub seebikiht, mis ujub vedeliku peal. Lastakse jahtuda.

### Arutlus.

Leeliste toimel rasvad seebistuvad:



Leelise vesilahuses rasvad on lahustumatud. Rasvade seebistamine leelise vesilahuses toimub aeglaselt. Etanooli lisamisel lahustuvus suureneb ja seebistamine toimub kiiremini.

Seep moodustab vees kolloidse lahuse. Lahusest eraldatakse seep väljasoolamise teel (seebi dissotsiatsioonias-  
te väheneb samanimelise iooni viimisel lahusesse ( $\text{Na}^+$ )).

Väljasoolamisega saadakse kõrgemasordilised, nn. tuum-  
seebid.

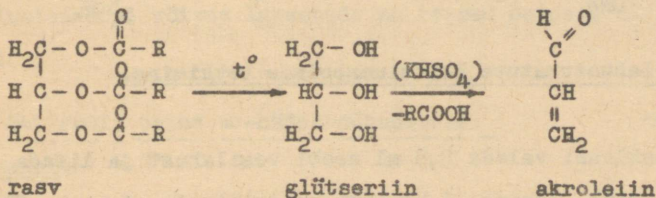
### 19. Akroleiini tekkimine rasva lagunemisel.

#### Eeskiri.

Kui va katseklaasi asetatakse 0,5 g  $\text{KHSO}_4$  (või  $\text{NaHSO}_4$ )  
ja tilk vedelat rasva (või tükike tahket rasva). Loksuta-  
takse. Kergelt soojendades segatakse kaaliumvesiniksulfaat  
ja rasv. Seejärel kuumutatakse, hoides katseklaasi leegis  
peaaegu horisontaalselt. Segu muutub mustaks. Eralduvad  
veeaurud ja teised lenduvad produktid, mis omavad teravat  
lõhna (iseloomulik akroleiinile).

#### Arutus.

Rasva termilisel lagunemisel tekib glütseriin. Vett  
äravõtvate reaktiivide juuresolekul saadakse glütseriinist  
akroleiin.



### 20. Seebi hüdroolüüs.

#### Eeskiri.

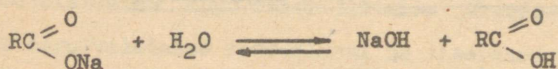
Katseklaasi valada 3-4 ml destilleeritud vett ja ette-

vaatlikult mööda katseklaasi seina 1-2 ml seebi alkohoolset lahust, millele eelnevalt on lisatud fenoolftaleiini.

Vedelike kokkupuutepinnal tekib vaarikapunane rõngas.

### Arutus.

Seep on tugeva aluse ja nõrga happe sool. Vee toimel seep hüdroliiüsub:



Lahuse reaktsioon on leeliseline.

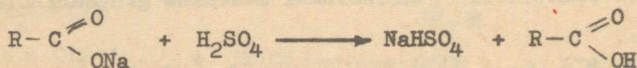
## 21. Rasvhapete eraldamine seebist.

### Eeskiri.

2-3 ml seebi vesilahusele lisada 1-2 ml HCl või 20%-list  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Arutus.

Mineraalhapete toimel eralduvad vabad rasvhapped valge helbelise sademena:



## 22. Lahustumatute kaltsiumsoolade tekkimine.

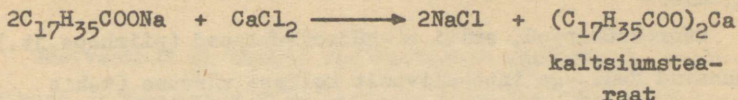
### Eeskiri.

Katseklaasi valada 0,5 ml seebi vesilahust ja lisada 1 tilk  $\text{CaCl}_2$  lahust. Loksutada energiliselt. Langeb valge ja valge sade.

### Arutus.

$\text{CaCl}_2$  toimel seebi vesilahusele tekivad rasvhapete

kaltsiumsoolad, mis on vees lahustumatud.



Rasvhapete kaltsiumsool ehk nn. kaltsiumseep eraldub ka pesemisel karedas vees.

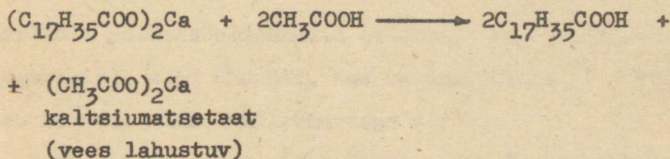
### 23. Kaltsiumseepide lahustumine äädikhappes.

#### Eeskiri.

Eelmises katses saadud kaltsiumseebi sademele lisada 2-3 tilka 2n CH<sub>3</sub>COOH lahust.

#### Arutlus.

CH<sub>3</sub>COOH mõjul valge sade lahustub. Eralduvad rasvhapped.



Kaltsiumseepi võivad lahustada ka teised happed, näiteks HCl.

### 24. FeCl<sub>3</sub> toime α-hüdrosühapetele.

#### Eeskiri.

Lahjale fenooli vesilahusele lisatakse mõni tilk FeCl<sub>3</sub> lahust. Lisades saadud lillat lahust vähesel hulgal α-hüdrosühape vesilahusele, muutub lahus intensiivselt kollaseks.

Katse teostada piimhappega.

Arutus.

Hüdroksühapped, eriti  $\alpha$ -hüdroksühapped (piimhape jt.) annavad  $\text{FeCl}_3$ -ga intensiivselt kollase värvuse (tekib kompleksühend).  $\text{FeCl}_3$  lahus on samuti kollaka värvusega. Et värvuse üleminek oleks paremini nähtav, toimitakse järgmiselt. Fenooli vesilahusele lisatakse  $\text{FeCl}_3$  lahust. Moodustub lilla värvusega fenooli ja  $\text{Fe}^{3+}$  komplekssool. Lisades saadud lahusele  $\alpha$ -hüdroksühapet, tõrjutakse fenool sellest kompleksühendist välja ja violetne lahus muutub kollaseks.

## S Ü S I V E S I K U D e . S A H H A R I I D I D

Süsivesikud on ained, mis koosnevad süsinikust, vesinikust ja hapnikust ning vastavad üldvalemile  $C_m H_{2n} O_n$ .

Süsivesikuid nimetatakse ka sahhariidideks (kreeka keeles "sahhar" - suhkur).

Sahhariidid jagatakse 2 suurde rühma:

- 1) monosahhariidid,
- 2) polüsahhariidid.

Polüsahhariidid jagunevad omakorda

- a) suhkrusarnasteks aineteks (sahharoos, laktoos jne.)
- b) mittesuhkrusarnasteks aineteks (tärklis, tselluloos).

Monosahhariidid e. liitsüsivesikud on sellised ühendid, mis ei hüdrolüüsu. Oma keemilistelt omadustelt on monosahhariidid polüoksüaldehyüdid (aldoosid või polüoksüketoonid (ketoosid), s.o. ühendid, kus karbonüülrühm ( $>C=O$ ) asetseb kõrvuti hüdroksüülrühmadega ( $-OH$ ).

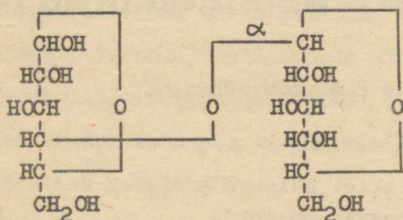
Polüsahhariidid e. liitsüsivesikud võivad hüdrolüüsuda lihtsamateks polüsahhariidideks ja edasi monosahhariidideks. Polü- ja disahhariidide hüdrolüüsi katalüüsib vesinikioon ( $H^+$ ).

Lihtsamateks polüsahhariidideks on disahhariidid (ka oligosahhariidid). Disahhariidid on sellised süsivesikud, mis hüdrolüüsil lagunevad kaheks monosahhariidi molekuliks. Disahhariide võib jagada:

- a) taandavaiks

b) mittetaandavaiks.

Taandavad disahhariidid on ühinenud ühe monosahhariidi molekuli poolatsetaalse hüdroksüüli ja teise monosahhariidi molekuli sekundaarse alkohoolse hüdroksüüli kaudu. Näit.

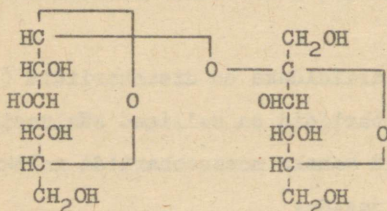


maltoos

Siin jääb ühe monosahhariidi poolatsetaalne hüdroksüül vabaks ja molekul võib vesilahuses isomeriseeruda karbonüülrühma sisaldavaks isomeeriks.

Sellised disahhariidid taandavad Fehlingi lahust, moodustavad fenüülhüdrasoone ja osasoone. Siia rühma kuuluvad maltoos, laktoos, tselluloos jt.

Mittetaandavate disahhariidide korral on monosahhariidide molekulid ühinenud poolatsetaalsete hüdroksüülide kaudu. Näit.



sahharoos

Sellistes disahhariidides ei ole vabu poolatsetaalseid hüdroksüüle. Nad ei tautomeriseeru vesilahuses vaba karbonüüli sisaldavaks ühendiks. Niisugused disahhariidid ei taanda Fehlingi lahust ega anna osasoone. Siia rühma kuulub näiteks sahharoos.

## I. ÜLDREAKTSIOON SÜSIVESIKUTELE $\alpha$ -NAFTOOLIGA (MOLISCHI REAKTSIOON)

### Eeskiri.

1 ml (0,5%-lisele) uuritava aine lahusele lisada 1-2 tilka 20%-list  $\alpha$ -naftooli lahust alkoholis ja ettevaatlikult mööda kaldu asetatud katseklaasi seina 1 ml kontsentreeritud  $H_2SO_4$  nii, et kihid ei seguneks. Happekiht koguneb katseklaasi põhja. Kihtide kokkupuutepinnal tekib süsivesikute esinemise korral violetne ring. Loksutamisel segu kuumeneb ja värvub kogu ruumala ulatuses. Veega lahjendamisel eralduvad värvilised helbed.

Süsivesikute puudumisel uuritavas aines violetset ringi ei teki, kuigi happekiht võib värvuda kergelt roheliseks.

Reaktsiooni  $\alpha$ -naftooliga annavad kõik süsivesikud (kuid ka mõned valgud).

Katse teostada glükoosi, sahharoosi ja tärglisega.

### Arutus.

Värvuse tekkimine on tingitud süsivesiku molekuli lagunemisest konts. väävelhappe toimel. Lagunemisproduktide hulgas tekivad furfurool ja tema derivaadid, mis  $\alpha$ -naftooliga kondenseerudes annavad värvilisi ühendeid.

## II. MONOSAHHARIIDID

### 1. Glükoosi lahustumine vees ja etüülalkoholis.

a) Glükoosi lahustumine vees.

0,5 g glükoosi puistata katseklaasi ja lisada 2 ml vett. Loksutada esialgu tavalisel temperatuuril, hiljem soojendades.

b) Glükoosi lahustumine etüülalkoholis (etanolis).

0,5 g glükoosi puistata katseklaasi ja lisada 2 ml alkoholi. Loksutada algul toatemperatuuril, hiljem ettevaatlikult soojendades.

Etüülalkoholis lahustub glükoos halvemini kui vees.

Lisada alkoholi, kuni soojendamisel kogu glükoos lahustub.

Lisandid (tähtlik) ei lahustu etüülalkoholis. Sel teel kontrollitakse glükoosi puhtust.

### 2. Süsivesikute tekkimine mitmeatomiliste alkoholide oksüdeerimisel.

#### Eeskiri.

1-2 ml glütseriini lahusele (või mõnele teisele mitmeatomilise alkoholi lahusele) lisatakse 5-6 ml broomvett ja kuumutatakse keeval vesivannil värvuse kadumiseni. Kui 10-15 min. järel värvus ei kadunud, kuumutatakse 1-2 min. leegis. Lahus jahutatakse.

Saadud lahusele lisatakse võrdne ruumala leelise lahust ja 1-2 tilka  $\text{CuSO}_4$  lahust. Tekib sinine (või violetne) lahus, mis kuumutamisel algul muutub roheliseks, siis

värvituks. Lahusest langeb välja kollakaspunane sade.

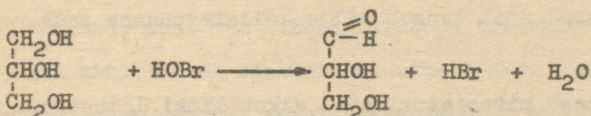
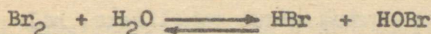
Katse teostada manniidiga.

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### Arutus.

Mitmeatomilised alkoholid (glütseriin, manniit) lahustuvad  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Leelises keskkonnas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ei oksüdeeritud mitmeatomilisi alkohole. Broomvesi on energilisem oksüdeerija, ja broomvee toimel muutub mitmeatomiline alkohol peamiselt aldoosiks (võib tekkida ka ketoose). Broomvee liia puhul oksüdeerub aldoos edasi oksühappeks.

Reaktsioonivõrrandid:



glütseriinaldehüüd

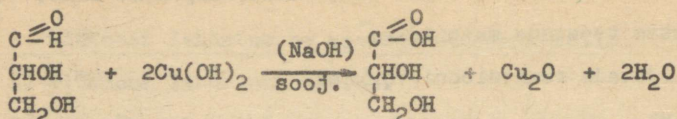
Reaktsioonil tekib ka dioksüatsetooni:



Glütseriinaldehüüd ja dioksüatsetoon on monosahhariidid ja annavad monosahhariidile iseloomulikke reaktsioone.

Antud katses nad oksüdeeruvad  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  toimel (erinevalt mitmeatomilisest lähtealkoholist) leelises keskkonnas kuni oksühappeni. Reaktsioonil sadeneb kas  $\text{Cu}_2\text{O}$  või me-

talne Cu.



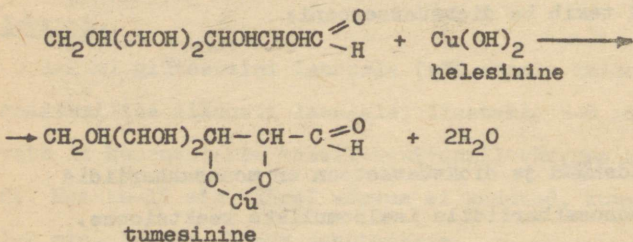
3. Glükoosi reaktsioon kahevalentse vase sooladega leelises keskkonnas (Trommeri reaktsioon).

Eeskiri.

2-3 ml glükoosi lahusele lisatakse 1 ml lahjendatud leelise lahust ja 2-3 tilka  $\text{CuSO}_4$  lahust. Eralduv helesinine  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sade lahustub loksutamisel, andes tumesinise lahuse. Seejärel kuumutatakse lahuse ülemist osa ettevaatlikult leegis kuni keemiseni. Süsivesik oksüdeerub. Lahuse sinine värvus muutub algul roheliseks, hiljem kaob. Samal ajal langeb välja kollakaspunane sade.

Arutus.

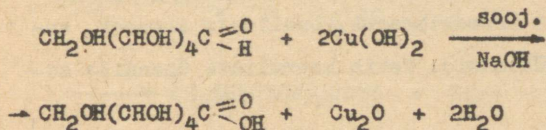
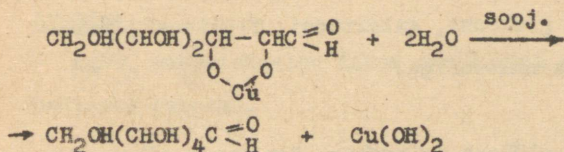
Glükoos nagu mitmeatomilised alkoholidki lahustab  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Reaktsiooni võrrand:



Soojendamisel leeliselises keskkonnas taandavad süsivesikud  $\text{Cu}(\text{II})$  ühendid  $\text{Cu}(\text{I})$ -ks ja isegi metalseks vaks. Süsivesikud ise oksüdeeruvad seejuures oksühapeteks.

Selle tagajärjel tekivad lahustumatud värvilised sade-  
med: CuOH (kollane), Cu<sub>2</sub>O (punane) või metalne Cu (pu-  
nakaspruun).

Reaktsiooni võrrandid:



Vaseühendeid võivad leelises keskkonnas taandada sel-  
lised süsivesikud, mis omavad molekulis vaba karbonüül-  
või vaba poolatsetaalse hüdroksüülrühma, seega mono-  
sahhariidid, suur osa disahhariide ja trisahhariidid.

Siin kirjeldatud reaktsiooni nimetatakse Trommeri  
prooviks. Reaktsiooni kasutatakse lahuses leiduvate  
taandavate süsivesikute määramiseks.

Katse teostada veel galaktoosi, fruktoosi, sahharoosi,  
maltoosi ja laktoosiga.

Kirjutage reaktsiooni võrrandid ning kirjeldage ja  
selgitage toimunut.

#### 4. Leeliste toime glükoosile.

##### Eeskiri.

1-2 ml glükoosi lahusele lisatakse poole väiksem  
ruumala konts. leelise lahust, soojendatakse segu kee-

miseni ning hoitakse sellel temperatuuril 2-3 min. Lahus värvub kollaseks, siis pruuniks. Lahjendatud  $H_2SO_4$ -ga hapustamisel muutub lahuse värvus heledamaks, tekib karamelli (pruunistatud suhkru) lõhn.

Katse teostada glükoosi, galaktoosi, fruktoosi, sahharoosi, laktoosi ja maltoosiga.

### Arutus.

Leelise toimel glükoos vaigustub. Seejuures süsivesik (glükoos) osaliselt isomeriseerub, osaliselt laguneb, andes piimhappe jt. ühendeid. Tekib keeruliste ühendite segu.

Süsivesikute vaigustumisproduktid sisaldavad vabu hüdroksüülrühmi ja on seetõttu vees (eriti aga leelistes) hästi lahustuvad.

Selle reaktsiooni annavad kõik süsivesikud, mis omavad vaba poolatsetaalset hüdroksüülrühma, seega kõik monosahhariidid ja osa disahhariide.

### 5. Glükoosi reaktsioon $AgNO_3$ ammoniakaalse lahusega (hõbepeegli reaktsioon).

#### Eeskiri.

0,5 ml  $AgNO_3$  lahusele puhtas katseklaasis lisatakse mõni tilk NaOH lahust ja siis tilgakaupa  $NH_3$  lahust kuni sademe lahustumiseni.

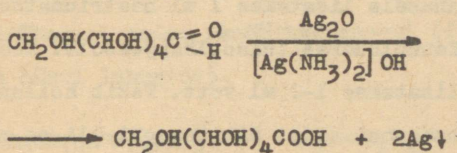
Saadud lahusele lisatakse glükoosi lahust ja soojendatakse ettevaatlikult. Soojendamisel sadeneb metalne Ag hõbepeeglina katseklaasi seintele.

Katse teostada glükoosi, fruktoosi, galaktoosi ja laktoosiga.

Kirjutada reaktsiooni võrrandid ja selgitada toimunut.

### Arutus.

$\text{AgNO}_3$  ammoniakaalne lahus oksüdeerib glükoosi ühealuseliseks happeks.



Hõbepeegli reaktsiooni vt. peatükis "Aldehüüdid ja ketoonid".

Selle reaktsiooni annavad kõik ühendid, mis sisaldavad vaba või poolvaba (monoosid) aldehüüdrühma. Samuti võivad hõbepeegli reaktsiooni anda ka ketoosid, mis leelise toimel muutuvad enne aldoosideks.

## 6. Fehlingi lahuse taandamine glükoosiga.

### Eeskiri.

1 ml glükoosi lahusele lisatakse 1-2 ml Fehlingi lahust ja soojendatakse vesivannil. Sadeneb punakaspruun  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### Arutus.

Selle reaktsiooni annavad kõik süsivesikud, mis sisaldavad vaba karbonüülrühma, s.o. kõik monosahhariidid ja taandavad di- ja polüsahhariidid.

Reaktsiooni segavad paljud taandavad ühendid (näiteks alifaatsed aldehüüdid).

Reaktsiooni mehhanismi vt. peatükis "Aldehüüdid ja ketoonid".

### 7. Fenüülhüdrasiini toime glükoosile.

(Glükoosi osasooni tekkimine.)

#### Eeskiri.

2 ml glükoosi lahusele lisatakse 1 ml naatriumatsetaati ja naatsatäis fenüülhüdrasiinisoolhappesoola. Keedetakse 4-5 min. ja lisatakse 1-2 ml vett. Tekib kollane lobjakas glükoosi osasooni sade. Mikroskoobi all on näha kollased kristallnõelakesed, mille kuju on iseloomulik vastavale suhkrule.

Osasooni sulamistemperatuuri järgi võib identifitseerida reageerinud suhkru.

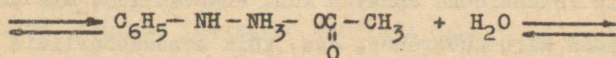
#### Arutus.

Lahuses tekib soolhappelise fenüülhüdrasiini ja naatriumatsetaadi vahel vahetusreaktsiooni tulemusena äädikhapu fenüülhüdrasiin, mis nõrga happe ja aluse soolana on tugevasti hüdrolüüsunud.

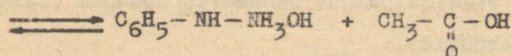


fenüülhüdrasiini

soolhappesool



äädikhapu fenüülhüdrasiin

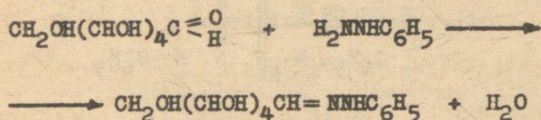




fenüülhüdrasiin

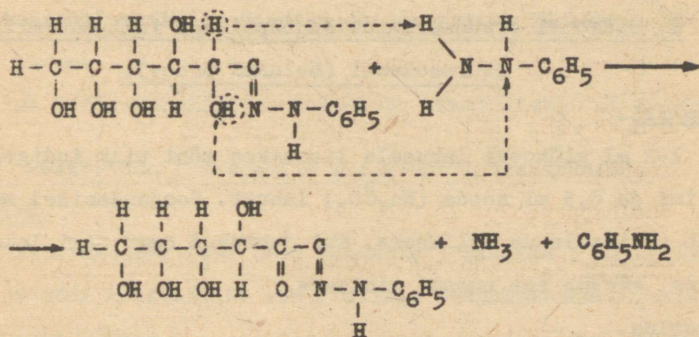
Lahuses olev fenüülhüdrasiin reageerib glükoosiga, andes osasooni.

Osasooni tekkimise reaktsioon kulgeb järgmiselt: esimene fenüülhüdrasiini molekul reageerib glükoosi karbonyülrühmaga, andes fenüülhüdrasooni (fenüülhüdrasoon on vees hästi lahustuv).



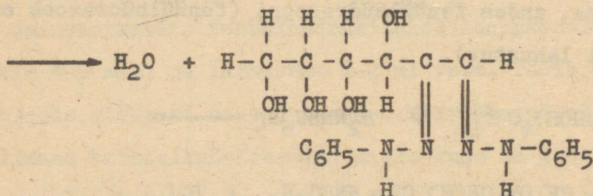
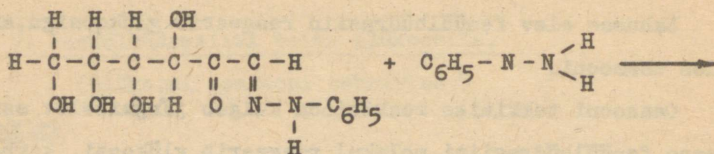
fenüülhüdrasoon

Teine fenüülhüdrasiini molekul toimib glükoosi fenüülhüdrasoonile. Glükoosi sekundaarse alkoholi rühmitus oksüdeerub karbonyülrühmituseks. Reaktsioonil eraldub ammoniaak ja aniliin:



Kolmas fenüülhüdrasiini molekul ühineb äsja tekkinud

karbonüülrühmaga, andes glükoosi fenüülosasooni, mis vees raskesti lahustub.



glükoosi fenüülosasoon

Fenüülhüdrasiiniga reageerivad nii aldoosid kui ka kettoosid.

Katse teostada glükoosi, fruktoosi, mannoosi ja arabiinooosiga.

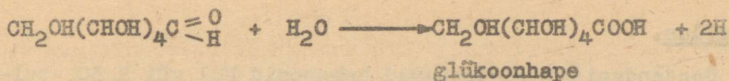
### 8. Glükoosi oksüdeerimine õhuhapnikuga indigokarmiini juuresolekul (Mulderi proov).

#### Eeskiri.

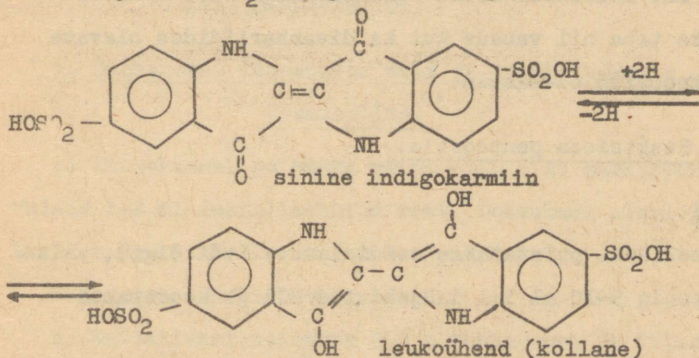
1-2 ml glükoosi lahusele lisatakse mõni tilk indigokarmiini ja 0,5 ml sooda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) lahust. Soojendamisel muutub sinine lahus kollaseks. Kui jahtunud segu segi loksutada, värvub see uuesti siniseks.

#### Arutus.

Leeliselises keskkonnas soojendamisel glükoos dehüdreerub.



Antud katses on  $\text{H}_2$  aktseptoriks indigokarmiin - indigodisulfohape. Sinine indigokarmiin, sidudes vesiniku, moodustab kollase leukoühendi, mis õhuhapnikuga kergesti oksüdeerub ja annab  $\text{H}_2\text{O}$  ning lähte-indigokarmiini.



Kui kuumas leelise lahuses on veel glükoosi, protsess korraldub. Seega lõpptulemusena glükoos oksüdeerub õhuhapniku toimel kuni glükoonhappeni, kusjuures indigokarmiin on reaktsioonil vesiniku ülekandjaks hapnikule ja kiirendab reaktsiooni.

Ilma indigokarmiinita reaktsioon praktiliselt ei toimu.

### 9. Reaktsioon fruktoosile (Selivanovi reaktsioon).

#### Eeskiri.

1 ml fruktoosi (või mee) lahusele lisatakse 1 ml konts. HCl ja mõni kristallike resortsiini. Soojendatakse. Tekib erepunane värvus.

## Arutus.

Soojendamisel moodustavad heksoosid HCl või  $H_2SO_4$  toimel teiste produktide hulgas ka oksümetüülfurfurooli, mis resortsiiniga kondenseerudes annab erepunase värvuse. Ketoosid lähevad oksümetüülfurfurooliks üle 15–20 korda kiiremini kui aldoosid. Selle reaktsiooniga saab lahuses kindlaks teha nii vabade kui ka disahhariidides olevate ketoheksooside olemasolu.

### 10. Reaktsioon pentoosile.

#### Eeskiri.

Katseklaasi puistatakse veidi laaste (või õlgi), valatakse peale 5–10 ml 1:1 lahjendatud HCl ja keedetakse 5–6 min.

Seejärel viiakse katseklaasi ülemisse ossa toruna kokkukeeratud filterpaber, mis eelnevalt on immutatud äädikhapu aniliiniga, ja soojendatakse uuesti. Filterpaber muutub punaseks.

#### Arutus.

Puidulaastud või õled sisaldavad pentosaane, mis hüdrolyüsuvad HCl toimel pentoosideks.

Konts. HCl toimel eraldavad pentoosid vee ja muutuvad furfurooliks. Furfurool moodustab aniliiniga äädikhappe toimel erepunase kondensatsiooniprodukti.

Furfurooli saamine pentoosidest toimub järgmiselt:



### 3. Sahharoosi reaktsioon Fehlingi lahusega.

#### Eeskiri.

Katseklaasi valada 1-2 ml sahharoosi lahust ja lisada 1 ml Fehlingi lahust. Soojendada vesivannil.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -d ei sadene.

#### Arutus.

Sahharoosi molekulis ei ole vaba aldehüüdrühma. Seetõttu sahharoos ei taanda Fehlingi lahust.

### 4. Sahharoosi reaktsioon $\text{Co}(\text{OH})_2$ -ga.

#### Eeskiri.

Katseklaasi valada 1-2 ml sahharoosi lahust, lisada 1-2 tilka  $\text{CoSO}_4$  vesilahust (1:50) ja 0,5 ml NaOH lahjat lahust (1%-list). Tekib violetne värvus.

Seda reaktsiooni kasutatakse sahharoosi kvalitatiivseks määramiseks. Reaktsioon on tundlik: violetne värvus tekib, kui lahuses sisaldub 1 osa sahharoosi 10000 osa vee kohta.

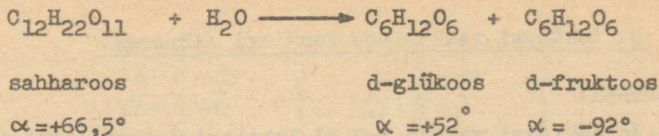
### 5. Sahharoosi inversioon.

#### Eeskiri.

Katseklaasi valada 5 ml sahharoosi lahust ja 2-3 tilka lahjat sool- või väävelhapet (1:5). Keeta 3-5 minutit.

#### Arutus.

Keetes sahharoosi mineraalhapet vesilahuses toimub hüdroolüüs, mille tulemusena saadakse d-glükoos ja d-fruktoos.



Sahharoosi lahuse eripöörang ( $\alpha$ ) on enne hüdrolüüsi positiivne, pärast negatiivne. Optilise pöörde suuna muutumise tõttu nimetatakse sahharoosi hüdrolüüsi inversiooniks ja hüdrolüüsumisel moodustuvad monosahhariidide segu invertsuhkruks.

#### 6. Laktoosi (piimasuhkru) lahustumine vees ja etüülalkoholis.

a) Katseklaasi puistata 0,2 g laktoosi ja valada 1-2 ml vett. Loksutada ja soojendada. Vees lahustub laktoos hästi.

b) Katseklaasi puistata 0,2 g laktoosi ja valada 1-2 ml etanooli. Loksutada ja soojendada ettevaatlikult. Laktoos lahustub etanoolis halvasti.

#### 7. Piimasuhkru (laktoosi) eraldamine piimast.

Keeduklaasi või kolbi valada 20 ml piima, lahjendada piim sama hulga veega ja lisada 10-15 tilka 10%-list  $CH_3COOH$  lahust. Loksutada.

Sademesse langev kaseiin ja rasv filtreerida. Filtraadis sisaldub 2-3 % piimasuhkrut.

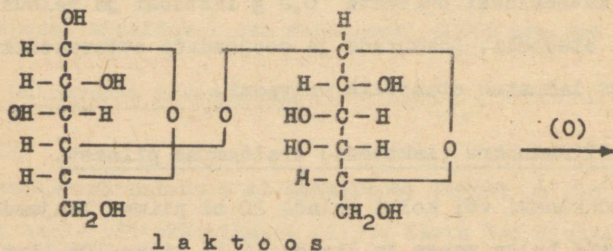
## 8. Laktoosi reaktsioon Fehlingi lahusega.

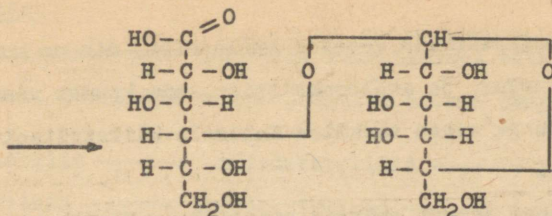
### Eeskiri.

Katseklaasi valada 1-2 ml laktoosi lahust (võib kasutada eelmises katses saadud filtraati), lisada 1-2 tilka Fehlingi lahust ja veidi leelist kuni leeliselise reaktsioonini (lakmus). Soojendada keemiseni. Lahuse sinine värvus kaob. Lahusesse tekib kollane või punane sade.

### Arutus.

Laktoos kuulub biooside hulka. Laktoosi molekulis on liitunud galaktoosi ja glükoosi molekul. Ühinemine on toimunud asendis 1 ja 4. Laktoos omab vaba poolatsetaalset hüdroksüüli ja võib taandada vase sooli leeliselises keskkonnas, oksüdeerudes ise seejuures vastavaks happeks.





laktoonhape (laktobioonhape)

#### IV. POLÜSAHHARIIDID

T ä r k l i s .

##### 1. Tärklise lahustuvus ja tärklisekliistri valmistamine.

###### Eeskiri.

Lisada 5 ml kuumale veele paar mg tärklist ja soojendada segu keemiseni.

###### Arutlus.

Tärklis on külmas vees lahustumatu. Soojendamisel tärklis lahustub, andes läbipaistva kolloidlahuse – tärklisekliistri.

Tärklis ei lahustu ka orgaanilistes lahustites.

##### 2. Tärklise reaktsioon joodiga.

###### Eeskiri.

Katseklaasi valada 1-2 ml tärklisekliistrit ja lisada 1-2 tilka I<sub>2</sub> lahust KI-s. Tekib tumesinine värvus, mis soojendamisel kaob, kuid jahtumisel ilmub uuesti.

## Arutus.

Polüsahhariiditärklis koosneb amüloosist, mis on kuumas vees lahustuv, ja amülopektiinist, mis kuumas vees ainult tursub ja annab tärklise lahusele kliistritaolise konsistentsi.

Joodi toimel värvub amüloos siniseks, amülopektiin - sinakasvioletseks.

Kõrgemal temperatuuril eraldub  $I_2$ , mis on seotud tärklisega. Seetõttu kuumutamisel tärklisekliistri sinine värvus kaob, jahtumisel ilmub aga uuesti.

### 3. Tärklise hüdroolüüs mineraalhapete toimel.

#### Eeskiri.

Väikesesse kolbi valada 10-15 ml tärklisekliistrit ja sama suur hulk 10%-list  $H_2SO_4$  ning keeta asbestvõrgul. Iga 2-3 minuti järel võtta kolvist 1 ml segu, lahjendada sama ruumala veega ja lisada 1-2 tilka  $I_2$  lahust kaaliumjodiidis.

Algul tekib sinine, siis violetne ja punakaspruun värvus. Lõpuks jääb  $I_2$  lahuse värvus kaaliumjodiidis muutmatuks.

Kolbi järelejäänud lahust keeta veel 10-15 min. Siis valada 1-2 ml seda lahust katseklaasi, neutraliseerida NaOH leeliselise reaktsioonini (lakmus), lisada 1-2 ml Fehlingi lahust ja soojendada keemiseni. Tekib punane  $Cu_2O$  sade.

### Arutlus.

Mineraalhapete lahustega kuumutamisel tärkliis hüdro-  
lüüsub. Hüdrolüüs toimub järgmise skeemi järgi:

tärklis  $\longrightarrow$  amülodekstriinid  $\longrightarrow$  erütrodekst-  
riinid  $\longrightarrow$  akrodekstriinid  $\longrightarrow$  maltodekstrii-  
nid  $\longrightarrow$  maltoos  $\longrightarrow$  glükoos.

Tärklis annab  $I_2$ -ga sinise, erütrodekstriin - punakas-  
pruuni värvuse, akrodekstriin ja maltodekstriin joodiga  
ei värvu.

Fehlingi lahusega tärklis ei reageeri, dekstriinid aga  
reageerivad. Dekstriinide taandavad omadused tugevnevad  
amülodekstriinidelt maltodekstriinidele. Maltoos ja glü-  
koos on juba tugevad taandajad, mis taandavad vase sooli.

### 4. Tärglise hüdrolüüs ptüaliini toimel.

#### Eeskiri.

Katseklaasi valada 0,5 ml tärglisekliistrit (0,5%-list)  
ja lisada umbes sama ruumala sülg, segada hoolikalt.  
1-2 min. pärast lisada 0,5 ml Fehlingi lahust. Soojenda-  
da. Sadeneb  $Cu_2O$ .

#### Arutlus.

Süljes sisaldub ferment ptüaliin (amülaas), mille mõ-  
jul tärglisekliister hüdrolüüsub. Erinevalt happelisest  
hüdrolüüsisist läheb hüdrolüüs ptüaliini mõjul kuni disah-  
hariidi tekkimiseni. Antud juhul tekib maltoos. Maltoos  
kui taandav süsivesik taandab Fehlingi lahust.

# T s e l l u l o o s .

## 1. Tselluloosi lahustumine.

Tselluloos ei lahustu vees, orgaanilistes lahustites, lahjendatud hapetes ega leelistes.

Lahustub (hüdrolüüsudes) alles 40%-lises soolhappes, 70%-lises väävelhappes ning komplekssoolana vask(II)hüd-roksiidi ammoniakaalses lahuses:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$   
(Schweitzeri reaktiiv).

## 2. Tselluloosi lahustumine Schweitzeri reaktiiviga.

### Eeskiri.

Katseklaasi valada 3-4 ml Schweitzeri reaktiivi ja asetada tükk vatti või filterpaberit. Segada klaaspulga-ga. Vatt või filterpaber lahustub, moodustades viskoosse lahuse.

### Arutus.

Schweitzeri reaktiiv on vase kompleksühend ammoniaagi-ga. Tselluloosi molekul  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_m$  koosneb reast glükoosi jääkidest, millest igaüks sisaldab 3 vaba hüdroksüülrüh-ma. Lahustumisel kahe hüdroksüülrühma vesinik asendatakse vasega. Tekib tselluloosi vask-ammoniaakkompleks, mis lä-hebki lahusesse. Vaskammoniaakaalsest lahusest võib tsel-luloosi eraldada happe toimel, samuti ka konts. leeliste toimel.

### 3. Pärغامendi valmistamine tselluloosist.

#### Eeskiri.

Katseklaasi valada 3 ml vett. Katseklaasi ettevaatlikult loksutades lisada 5 ml konts.  $H_2SO_4$ . Soojenenud lahus jahutatakse toatemperatuurini. Saadud 70%-lisse  $H_2SO_4$  lahusesse asetatakse ühte otsa pidi filterpaberi riba. 10 sek. pärast võetakse riba välja, pestakse algul voolava veega, hiljem 1%-lise ammoniaagilahusega ja lõpuks veel kord veega. Filterpaberi riba kuivatatakse kuivatuskapis.

#### Arutus.

Kui asetada filterpaberi riba kangesse  $H_2SO_4$ , tekib pinnal amüloid, mis sulgeb filterpaberi poorid, muutes paberi vastupidavamaks ja veele läbitungimatuks. Nii viisi töödeldes saadakse pärغامenti.

### L i g n i i n

#### 1. Reaktsioon ligniinile alkohoolse floroglutsiiniga.

Ajalehepaberile või mõnele muule puitu sisaldavale paberile tilgutada alkohoolset floroglutsiini lahust ja 1 tilk konts. HCl. Tekib punane värvus, mis on tingitud ligniinist. Puhas tselluloos värvust ei anna.

Katse teha ajalehepaberi, puuvilla ja filterpaberiga.

#### 2. Reaktsioon ligniinile aniliinatsetaadi (või aniliinhüdrokloriidi) lahusega.

Kui tilgutada ajalehepaberile aniliinatsetaadi lahust,

tekib kollane plekk, mis näitab ligniini esinemist. Puhas tselluloos seda reaktsiooni ei anna.

Katse teha ajalehepaberi, puuvilla ja filterpaberiga.

L Ä M M A S T I K K U  
S I S A L D A V A D Ü H E N D I D

I. AMIINID

Amine võib vaadelda kui ammoniaagi derivaate, kus üks või mitu vesiniku aatomit on asendatud alküül- või arüülradikaaliga. Olenevalt sellest, mitu vesiniku aatomit on ammoniaagis asendatud radikaalidega, saadakse primaarsed, sekundaarsed või tertsiarsed amiinid.



prim. amiin

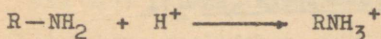
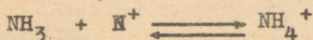


sekund. amiin

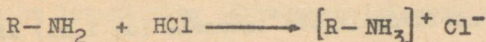


terts. amiin

Seega on primaarsetele amiinidele iseloomulik  $-NH_2$  (amiino-) rühm, sekundaarsetele amiinidele  $>NH$  (imino-) rühm. Aminorühma lämmastik nagu  $NH_3$  lämmastikki on nukleofiilsete omadustega, moodustades oma kahe vaba elektroni abil kovalentseid (koordinatiivseid) sidemeid prootoniga, karbooniumkatiooniga jne.



Seetõttu moodustavad amiinid hapetega sooli:



Nukleofiilsete ehk aluseliste omaduste tugevus oleneb lämmastikuga seotud radikaalidest. Nii näiteks on ali-

faatsed amiinid tugevamad alused kui  $\text{NH}_3$ , aromaatsed amiinid aga nõrgemad.

### 1. Isonitriilreaktsioon primaarsetele amiinidele.

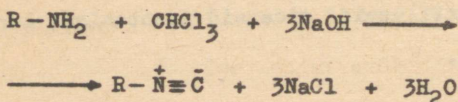
Katse teostatakse tõmbekapis. Isonitriili lõhkumiseks valada reaktsioonisegu pärast katse teostamist konts. soolhappesse. Isonitriilid on mürgised!

#### Eeskiri.

~10 mg uuritavat amiini või amiini soola lahustatakse etüülalkoholis, lisatakse 0,5 ml lahjendatud NaOH vesilahust ja 1-2 tilka kloroformi. Segu soojendatakse. Tugeva, vastiku isonitriili lõhna tekkimine osutab primaarse aminorühma esinemisele ühendis.

#### Arutlus.

Kõik primaarsed amiinid, nii alifaatsed kui aromaatsed, reageerivad leeliselises keskkonnas kloroformiga, andes vastava karbüülamiini ehk isonitriili:



### 2. Reaktsioonid lämmastikushappega ( $\text{HNO}_2$ ).

#### 1) Alifaatsed amiinid.

#### Eeskiri.

Alifaatse amiini soolhappelisele lahusele (ca 1 ml) lisatakse 0,5 ml  $\text{NaNO}_2$  lahust. Jälgida eralduva gaasi lõhna

ja värvust, samuti eraluva vedeliku värvust!

### Arutus.

Primaarsed alifaatsed amiinid muutuvad lämmastikushappe toimele vastavateks alkoholideks, eraldades lämmastikku.



Seega tekkiva gaasi eraldumine mullidena ( $N_2$ ) näitab primaarse amiini esinemist.

Sekundaarsed alifaatsed amiinid moodustavad lämmastikushappega nitrosoamiine, mis eralduvad segust õlija kihina või mida võib eraldada eetriga ekstraheerides.



sek. amiin

nitrosoamiin

Nitrosoamiinid on kollased või kollakaspruunid neutraalsed, vees ja lahjas happes vähelahustuvad õlijad ained.

2) Aromaatse primaarse amiini tõestamine asovärvi moodustamise teel.

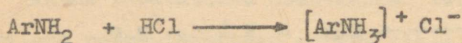
### Eeskiri.

Üks tilk aniliini (primaarne aromaatne amiin) lahustatakse lahjas soolhappes, segu jahutatakse katseklaasi külmavas vees loksutades, lisatakse ~1 ml  $NaNO_2$  üheprotsendilist lahust ning jätkatakse loksutamist külmavas vees 1-2 min. Seejärel lisatakse 1 tilk ~1%-list  $\beta$ -naftooli leeliselisest lahust ( $NaOH$ ). Tekib intensiivne punane värvus.

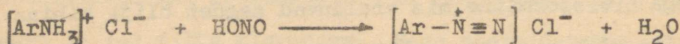
Kirjutada reaktsiooni võrrand.

Arutus.

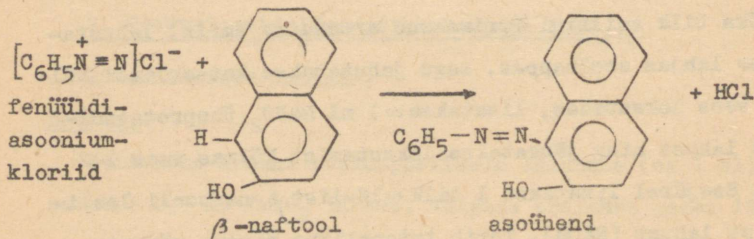
Aromaatsed primaarsed amiinid on vees vähelahustuvad, nende soolad aga lahustuvad suhteliselt hästi.



$\text{NaNO}_2$  annab soolhappe toimel lämmastikushappe, mis primaarse aromaatses amiiniga moodustab vastava diasooniumsoola.



Tekkinud diasooniumsool on püsiv vaid madalatel temperatuuridel, mistõttu reaktsiooni teostamisel tuleb temperatuur hoida alla  $10^\circ\text{C}$ . Protsessi nimetatakse diasoteerimiseks. Asovärvi moodustamiseks viiakse saadud diasooniumsool reaktsiooni teise komponendiga, milleks võivad olla peamiselt kas amiinid või fenoolid. Käesoleval juhul kasutati selleks  $\beta$ -naftooli (seega fenooli). Fenooliga asokupeldamisel kasutatakse nõrgalt aluselist keskkonda, seejärest muudetakse  $\beta$ -naftooli lahus  $\text{NaOH}$ -ga aluseliseks.



$\beta$ -naftooli asemel võib primaarse aromaatses amiini tõestamiseks kasutada ka fenooli lahust.

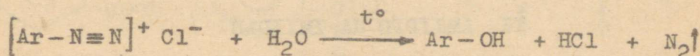
3) Aromaatses primaarse amiini tõestamine vastava fenooli moodustamisega.

#### Eeskiri.

Katses 2 kirjeldatud viisil sünteesitakse aniliinist fenüüldiasooniumkloriid. Seejärel kuumutatakse saadud reaktsioonisegu katseklaasis keeval vesivannil. Intensiivne gaasimullide eraldumine näitab diasooniumsoola lagunemist ning fenooli moodustumist. Pärast gaasi eraldumist tõestada reaktsioonil tekkinud fenool  $\text{FeCl}_3$  lahusega (ka lõhna järgi).

#### Arutlus.

Ka alifaatsete primaarsete amiinide reageerimisel  $\text{HNO}_2$ -ga tekivad vastavad diasooniumsoolad, kui need ühendid lagunevad kohe juba alla null kraadi temperatuuril, andes vastavad alkoholid, nagu nägime eelmises katses. Aromaatsed diasooniumsoolad on aga madalamal temperatuuril (alla  $+5^\circ\text{C}$ ) püsivad ja lagunevad alles soojendamisel  $\text{N}_2$  eraldumisega vastavateks fenoolideks.



#### 3. Amiinide määramine kinhüdrooniga.

#### Eeskiri.

Uuritavast ainest valmistatakse ca 5%-line lahus

50%-lises etanooli vesilahuses. ~0,5 ml nimetatud lahust võetakse katseklaasi, lisatakse 1 ml ~2,5%-list kinhüdrooni lahust metanoolis ja lahjendatakse segu 2 minuti pärast 50%-lise etanoolilahusega (~2 ml).

Primaarsed amiinid annavad seejuures purpurpunase, sekundaarsed - punase, tertsiaarsed - oranži värvuse. Kvaternaarsed ammooniumaluse soolad annavad rohekaskollase värvuse.

#### 4. Tertsiaarsete amiinide tõestamine sidrunhappe ja äädikhappeanhüdriidiga.

##### Eeskiri.

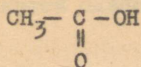
Väikeses katseklaasis segatakse 1 tilk tertsiaarset amiini (püridiin, dimetüülaniliin jt.) 1 tilga 2%-lise sidrunhappe lahusega äädikhappeanhüdriidis. Segu soojendatakse vesivannil. Tertsiaarsed amiinid annavad kõik värvused punasest kuni siniseni. Püridiin annab tumevioletse värvuse.

##### Arutus.

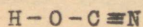
Reaktsioon on tertsiaarsetele amiinidele küllalt spetsiifiline, kuid tema mehhanism ei ole veel teada.

## II. AMIIDID JA IMIIDID

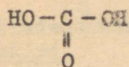
Amiidideks ehk happe amiidideks nimetatakse ühendeid, kus happe hüdroksüülrühm on asendatud aminorühmaga.



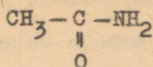
äädikhape



tsüaanhape

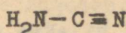


süsihape

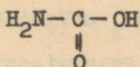


äädikhappeamiid

ehk atseetamiid

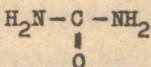


tsüaanamiid



süsihappeamiid ehk

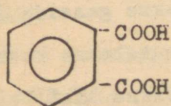
karbamiinhape



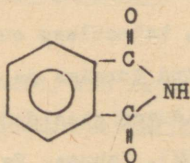
süsihappediamiid ehk

karbamiid

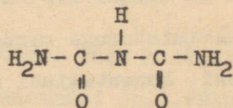
Ka amiide võib vaadelda kui  $\text{NH}_3$  derivaate, kus  $\text{NH}_3$  üks vesiniku aatom on asendatud happejäägiga (atsetüülradikaaliga). Järelikult on ka ülejäänud vesinikuaatomid asendatavad. Näit.:



ftaalhape



ftaalhappeimiid  
ehk ftaalimiid



biureet

Suurem osa amiididest ja imiididest hüdrolüüsuvad kergesti leeliste ja hapete toimetel.

## 1. Karbamiidi hüdrolüüs leeliste toimetel.

### Eeskiri.

Katseklaasi viiakse mõni mg karbamiidi, lisatakse 1 ml lahjat NaOH lahust ja soojendatakse. Soojendamisel eralduv  $\text{NH}_3$  määratakse lõhna järgi ja lakmuspaberiga. Kirjutada reaktsiooni võrrand.

### Arutus.

Leeliste toimetel hüdrolüüduvad amiidid soojendamisel vastavaks happeks ja  $\text{NH}_3$ -ks, kusjuures hape annab leelise reageerides vastava leelismetalli soola,  $\text{NH}_3$  aga lendub.

Karbamiidi puhul tekib hüdrolüüsil esialgu ammooniumkarbamaat  $\text{H}_4\text{N}-\text{O}-\text{CONH}_2$  (karbamiinhappeammooniumsool) ja edasi NaOH-ga reageerides naatriumkarbonaat, vesi ja  $\text{NH}_3$ .

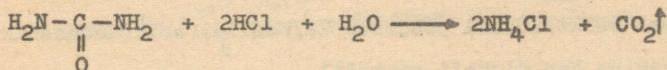
## 2. Karbamiidi hüdrolüüs hapete toimetel.

### Eeskiri.

a) Katseklaasi viiakse mõni mg karbamiidi, lisatakse 1 ml lahjat soolhapet, katseklaas suletakse gaaside ärajuhtimistoruga varustatud korgiga ja kuumutatakse keemiseni. Kuumutamisel eralduvad gaasid juhitakse läbi teise katseklaasi võetud  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  lahuse. Valge  $\text{BaCO}_3$  sademe teke näitab karbamiidi lagunemist  $\text{CO}_2$  eraldumisega.

### Arutus.

Soolhappelises lahuses kuumutamisel karbamiid hüdrolüüsib, kusjuures tekivad süsihappe laguneb, andes  $\text{CO}_2$ :



### Eeskiri.

b) Katseklaasi võetakse ca 1 ml karbamiidi vesilahust ja lisatakse mõni tilk konts. oblikhapet või lämmastikhapet. Sadestuvad valged karbamiidoksulaadi või karbamiidnitraadi raskesti lahustuvad kristallid.

### 3. Karbamiidi lagunemine $\text{HNO}_2$ toimel.

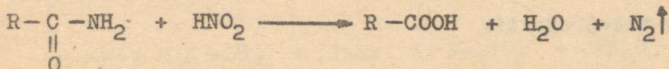
#### Eeskiri.

Katseklaasi võetakse ~1 ml karbamiidi vesilahust, lisatakse  $\text{NaNO}_2$  lahust, loksutatakse segi ja lisatakse tilgakaupa lahjat  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tekib intensiivne värvita gaaside eraldumine ( $\text{CO}_2$  ja  $\text{N}_2$ ).

Kirjutada reaktsiooni võrrand.

#### Arutus.

Kõiki amide, ka neid, mis hapete toimel väga raskelt hüdrolüüsuvad (trifenüülatsetamiid, bensamiid jt.), võib üle viia vastavateks karboonhapeteks, töödeldes neid  $\text{HNO}_2$ -ga toatemperatuuril.



Karbamiid sisaldab kaks primaarset aminorühma, mis  $\text{HNO}_2$ -ga reageerides annavad esialgu ebapüsiva, kohe laguneva diasouhendi (nagu primaarsete alifaatsete amiinide puhul). Diasouhendi lagunemisel tekib siin süsihape.

Sel reaktsioonil põhjeneb karbamiidi amiinlämmastiku määramine Van Slyke'i meetodil.

#### 4. Reaktsioonid NaOBr-ga (Hoffmanni reaktsioon).

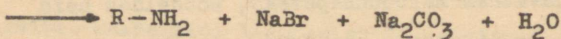
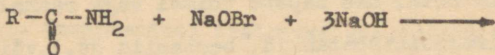
##### Eeskiri.

1) Katseklaasi valatakse ca 0,5 ml broomvett ja lisatakse lahjat NaOH lahust kuni broomi värvuse kadumiseni. Tekib naatriumhüpbromit. Teises katseklaasis lahustatakse ca 10 mg atseetamiidi 0,5 ml vees. Lahused valatakse kokku, segatakse ja segu soojendatakse vesivannil. Tekkiv ja katseklaasist väljuv metüülamiin värvib märkejastatud punase lakmuspaberi siniseks ja ta lõhn meenutab ammoniaagi lõhna.

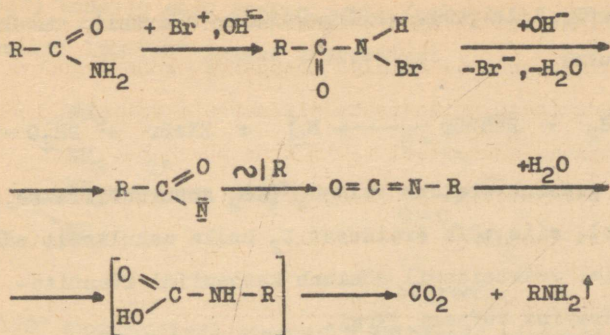
Kirjutada reaktsiooni võrrand.

##### Arutus.

Reaktsioon kulgeb järgmise üldvõrrandi järgi:



Tegelikult kulgeb reaktsioon komplitseeritumalt üle mitme vaheprodukti:



Seega NaOBr (või NaOCl) toimel saab happeamiidist ühe C aatomi võrra väiksema amiini. Seda viisi kasutatakse amiinide saamiseks amiididest. Atseetamiidist tekiv metüülamiin on tugevate aluseliste omadustega, vees hästi lahustuv gaas.

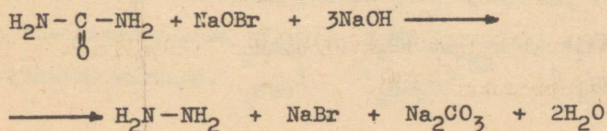
2) Karbamiidi lagunemine broomleelise toimel.

### Eeskiri.

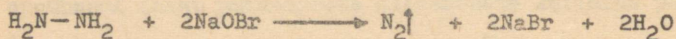
Katseklaasi võetakse ca 0,5 ml broomvett, lisatakse NaOH lahust, kuni broomi värvus kaob, ning siis lisatakse karbamiidi vesilahust. Tekib intensiivne gaasi (N<sub>2</sub>) eraldumine.

### Arutlus.

Nagu eelmiselgi reaktsioonil tekib ka siin algul vastav amiin - hüdrasiin.



Kuid NaOBr liia puhul oksüdeeritakse hüdrasiin vabaks lämmastikuks:



Kuna siin gaasina eraldub vaid  $\text{N}_2$  ( $\text{CO}_2$  absorbeeritakse NaOH poolt), siis võib eralduvat  $\text{N}_2$  hulka mahuliselt määrata. Sellel reaktsioonil põhineb karbamiidi kvantitatiivne määramine Hüfneri järgi.

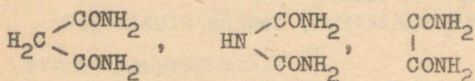
### 5. Biureetreaktsioon.

#### Eeskiri.

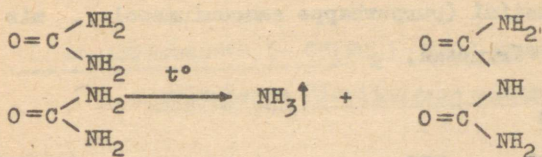
Kui kuumutada katseklaasis mõnikümmend milligrammi karbamiidi  $\sim 160^\circ$  juures, eraldub  $\text{NH}_3$  (proovida märjastatud punase lakmuspaberiga). Külmemal katseklaasi osal sublimeerub valge biureet. Katseklaas jahutatakse, sublimeerunud biureet pestakse lahja NaOH lahusega ( $\sim 2$  ml) klaasipõhja ja lisatakse üks tilk lahjat  $\text{CuSO}_4$  vesilahust. Seejuures tekib kohe vaskhüdrosiidi sade, mis vedeliku loksutamisel lahustub, moodustades roosaka värvuse. Värvus muutub  $\text{CuSO}_4$  lahuse juurdelisamisel purpursiks või sinakasvioletseks.

#### Arutlus.

Selle reaktsiooni annavad järgmist tüüpi diamiidid:

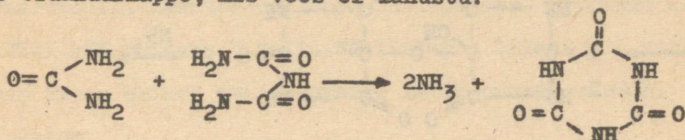


Ka paljud polüpeptiidid (harilikult alates tripeptiididest) annavad sama reaktsiooni. Karbamiid laguneb kuumutamisel 150–170° juures biureediks:



biureet

Üle 170° kuumutamisel reageerib karbamiid biureediga, andes tsüanuurhappe, mis vees ei lahustu:



tsüanuurhape

### III. LÄMMASTIKKU SISALDAVAD HETEROTSÜKLILISED

#### ÜHENDID

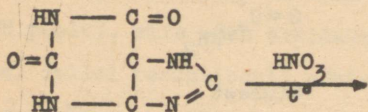
##### 1. Mureksiidproov kusiha peele.

##### Eeskiri.

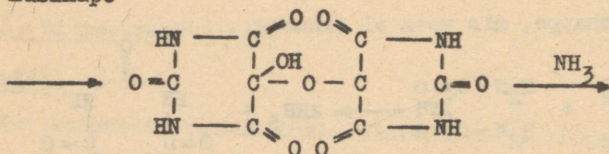
Paarile kusiha peele kristallile portselantiiglis lisatakse üks tilk konts.  $\text{HNO}_3$  ja soojendatakse vesivannil või ettevaatlikult lahtise tule kohal (tõmbekapis) kuni kuiva jäägini. Kollane kuni punane jääk annab  $\text{NH}_3$  vesilahuse lisamisel punase värvuse, NaOH lisamisel aga sinakasvioletse värvuse.

Arutlus.

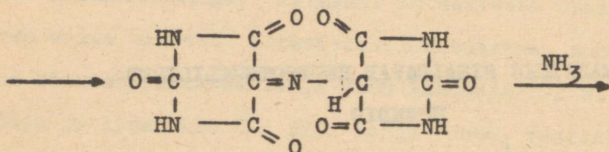
Lämmastikhappe toimel muutub kusihape osaliselt alloksantiiniks, järgnevalt  $\text{NH}_3$ -ga töötlemisel moodustab alloksantiin mureksiidi (purpurhappe ammooniumsoola), mis on purpurpunase värvusega.



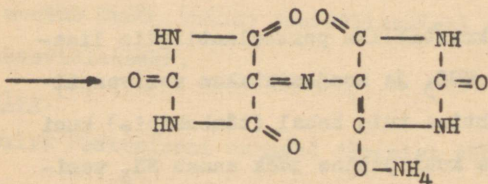
kusihape



alloksantiin



purpurhappe



mureksiid ehk purpurhappe  
ammooniumsool

#### IV. AMINOHAPPED JA VALGUD

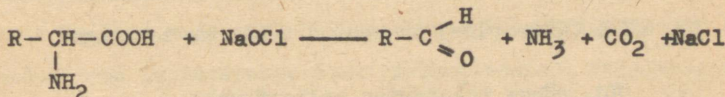
##### 1. $\alpha$ -aminohapete ( $-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ grupi) määramine aminohappe üleviimisega aldehüüdiks.

###### Eeskiri.

Umbes 10 mg uuritavat ainet viiakse katseklaasi, lisatakse tilgaviisi NaOBr lahust ja soojendatakse nõrgalt vesivannil. Reaktsioon lõppenud, lisatakse tekkinud aldehüüdi määramiseks fuksiinväävlishapet liias. Kui uuritava aines esineb aminohappeid, tekib punane värvus.

###### Arutus.

$\alpha$ -aminohapete töötlemisel NaOBr-ga eralduvad molekulist amino- ja karboksüülrühmad ning tekib aldehüüd, milles on üks C aatom vähem kui võetud aminohappes.



Tekkinud aldehüüdi võib määrata fuksiinväävlishappega. Kuna siin kasutatakse leeliselisest keskkonda, siis ei saa aldehüüdi osalist oksüdeerimist vältida. Oksüdatsiooni tagasihoidmiseks soojendatakse vesivannil mitte üle 50°. Reaktsiooni lõpp nähtub  $\text{NH}_3$  eraldumise lakkamisest.

##### 2. Ksantoproteiinreaktsioon valgule.

###### Eeskiri.

Valgule või valgu lahusele lisatakse ligikaudu 1/3

mahust konts.  $\text{HNO}_3$  ja soojendatakse. Lahus ja sade värvuvad valgu molekulis esinevate aromaatsete aminohapete (fenüülalaniin, türosiin jt. nitreerumisest kollaseks. Eriti esineb selliseid valke kattekoes ja karvades.

#### 4. Molisch-Udransky reaktsioon valgule.

Katse teostatakse süsivesikute juures kirjeldatud viisil. Valdav hulk valke annavad positiivse Molisch'i proovi.

#### 5. Valgu koaguleerimine $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ga.

Valgu vesilahuse küllastamisel ammooniumsulfaadiga sadestub valk lobjakalise sademena. Veega lahjendamisel lahustub sade uuesti.

### V. NITROÜHENDID

Nitroühenditeka nimetatakse lämmastiku ühendeid, kus  $\text{NO}_2$  rühm (nitrorühm) on seotud süsiniku aatomiga.

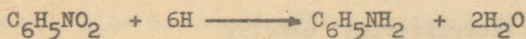
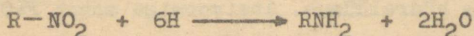
#### 1. $\text{NO}_2$ rühma taandamine aminorühmaks.

##### Eeskiri.

Katseklaasi võetakse umbes 10 mg nitroühendit (nitrobenseen, nitrometaan), lisatakse 1 ml soolhapet ja tükike tsinki. Soojendatakse vesivannil tõmbekapis. Peale Zn reageerimist lahus filtreeritakse, filtraat leelistatakse NaOH lahusega ja määratakse tekkinud amiin isonitriilreaktsiooniga.

## Arutlus.

Nitroühendid, nii alifaatsed kui aromaatsed, taanduvad energilisel taandamisel vesinikuga in statu nascendi primaarseteks amiinideks. Taandamise reaktiivideks võib kasutada näit.:



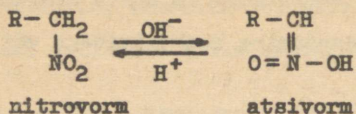
## 2. Värviline reaktsioon FeCl<sub>3</sub>-ga alifaatsetele nitroühenditele.

### Eeskiri.

Katseklaasi või portselankaussi võetakse mõnikümmend milligrammi alifaatset nitroühendit ja lisatakse segades NaOH lahust. Lahus muutub tugevalt kollaseks ning tekib kollane sade, mis filtreeritakse klaasfiltril. Saadud sade lahustatakse vees (katseklaasis), valatakse peale veidi eetrit, seejärel tilgutatakse juurde FeCl<sub>3</sub> lahust ning loksutatakse. Eetrikiht värvub punaseks või punakaspruuniks.

### Arutlus.

Alifaatsed nitroühendid on neutraalsed ained. Tugeva aluse toimel muutub nitrovorm vesilahustes atsivormiks, mis on kollane.



Atsivorm moodustab leeliselises lahuses vastava soola, mis sadestub, kuid vees hüdrolüüsib. Atsivormiga annab  $\text{FeCl}_3$  värvilise kompleksi. Tertsiaarsed nitroühendid seda reaktsiooni ei anna (formuleerige, miks?).

### 3. Värviline reaktsioon aromaatsete polünitroühendite määramiseks atsetooni ja NaOH-ga.

#### Eeskiri.

Mõnikümme milligrammi polünitroühendit (metanitrobenseen, trinitrotolueen jt.) lahustatakse katseklaasis ~1 ml atsetoonis ja lisatakse ~1 ml 8-10%-list NaOH lahust. Tekib intensiivne värvus.

#### Arutus.

Mononitroühendid ei anna seda reaktsiooni. m-dinitroühendid annavad purpurvärvuse, sümmeetrilised trinitroühendid – veripunase värvuse.

Värviline reaktsioon on negatiivne, kui ühendis on peale nitrorühmade veel oksü-, amino- või asendatud aminorühmad.

# FÜÜSIKALISTE KONSTANTIDE MÄÄRAMINE

Iga puhas ainet iseloomustavad kindlad füüsikalised konstandid.

Teades ainete füüsikalisi konstante saame identifitseerida aineid, samuti määrata nende puhtusastme.

Enamasti määratakse järgmised füüsikalised konstandid:

Tahkete ainete korral - sulamistemperatuur ( $t^{\circ}$ ).

Vedelate ainete korral - 1) keemistemperatuur ( $kt^{\circ}$ ),

2) suhteline tihedus

(erikaal) ( $d$ ),

3) murdumisnäitaja ( $n$ ) ja

molekulaarrefraktsioon

( $MR$ ).

## I. SULAMISTEMPERatuur

Sulamine on füüsikaline protsess.

Temperatuuri mõjul suureneb aatomite soojuslik liikumine, mille tagajärjel puruneb tahke aine kristallvõre ja aine sulab. Seega tahke aine  $t^{\circ}$  sõltub aine kristallvõre ehitusest.

Sulamistemperatuuri all mõistetakse seda temperatuuri, kus tahke ja vedel faas sulamisprotsessis on tasakaalus.

Puhtad ained sulavad kindlal temperatuuril. Lisandid alandavad aine sulamistemperatuuri, ühtlasi ei toimu su-

lamine enam kindlal temperatuuril, vaid teatavas temperatuurivahemikus.

Üldiselt tuleb lugeda ainet puhtaks siis, kui ta sulamistemperatuur pärast aine korduvat puhastamist (ümberkristalliseerimist) enam ei muutu.

Paljud ained lagunevad sulamisel. See on enamasti märgatav gaasi eraldumisest või värvuse muutumisest. Nendel ainetel ei ole kindlat sulamistemperatuuri. Samuti oleneb nende lagunemistemperatuur tunduvalt kuumutamise kiirusest.

Sagedasti teostatakse sulamistemperatuuri määramist kapillaaris. Selleks tõmmatakse puhtaks pestud klaastorust 1 mm jämedused õhukeseseinalised kapillaarid. Sellisest kapillaartorust lõigatakse 4-5 cm pikkused tükid ja joodetakse kapillaartoru üks ots kinni. Kapillaartorusse viiakse mõni mg ainet. Kapillaaris peab aine asetsema tihedalt. Selleks võetakse 1 m pikkune klaastoru, asetatakse lauaga vertikaalselt ja lastakse kapillaari koos ainega kukkuda mööda klaastoru alla. Operatsiooni korratakse seni, kuni kapillaari ots on 3-4 mm ulatuses tihedalt ainega täidetud.

Ainet sisaldav kapillaar kinnitatakse kummirõngaga termomeetri külge nii, et aine ja termomeetri elavhõbedareservuaar asuksid kohakuti. (Joonis 1.) Kapillaar koos termomeetriga asetatakse katseklaasi ning viimane paigutatakse mingi läbipaistva vedelikuga täidetud kol-

bi. Et saavutada ühtlast soojenemist, peavad aine ja termomeetri elavhõbedareservuaar asetsema umbes vedeliku keskel. (Joonis 2.) Kolvi kasutamisel teha korgi küljele soon, et kuumutamisel ei tekiks kolvis ülerõhku.

Kapillaaris asuv aine juhib aga palju halvemini soojust kui elavhõbe. Seetõttu kapillaar soojeneb aeglasemalt kui termomeeter. Et vältida välistingimustest põhjustatud vigu, tuleb 1) kasutada õhukeseseinalisi kapillaare, 2) soojendada kolbi aeglaselt, seda eriti aga  $st^{\circ}$  lähedal. Soovitatakse  $10-20^{\circ}$  allpool oodatavat  $st^{\circ}$  temperatuuri tõsta  $1^{\circ}C$  minutis, sulamisprotsessi vältel aga veel aeglasemalt -  $0,2-0,3^{\circ}C$  minutis.

Sulamistemperatuuri fikseerimiseks on vaja

- 1) üles märkida moment, kui aine alles hakkab sulama,
- 2) märkida temperatuur, kui tahke faas on täielikult

kadunud.

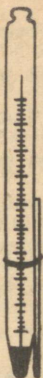
See intervall iseloomustabki aine sulamistemperatuuri.

Korrektse mõõtmise ning puhta ja kuiva aine korral toimub sulamine  $0,5^{\circ}C$  vahemikus.

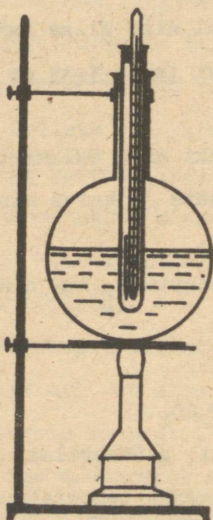
Soojendusvedelikuks võib kasutada, kui aine sulamistemperatuur on

- 1)  $95^{\circ}C$  - vett
- 2)  $95 - 200^{\circ}C$  - konts.  $H_2SO_4$
- 3)  $200^{\circ}C$  - parafiini, glütseriini, parafiinõli.

Kaasajal soovitatakse kõrgemate temperatuuride kerral kasutada polüsiloksaane. Nad on värvusetud, läbipaistvad ja kuumutamisele vastupidavad.



Joonis 1. Kapillaari kinnitamine termomeetri külge.



Joonis 2. Sulamistemperatuuri määramine.

## II. KEEMISTEMPERATUUR

Vedelik keeb, kui ta aururõhk vedeliku igas punktis muutub võrdseks välisrõhuga.

Sageli mõistetakse aine keemistemperatuuri all seda temperatuuri intervalli, kus destilleerub teatud puhas fraktsioon.

Keemistemperatuuri saab ilma eriliste vahenditeta täpselt määrata atmosfäärsel rõhul.

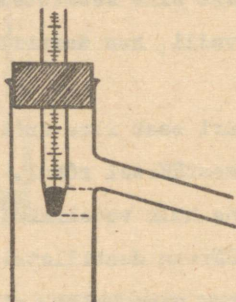
Kui on küllaldane hulk vedelikku, on keemistemperatuuri kõige lihtsam määrata destillatsiooni käigus.

Selleks asetatakse aine kolbi, mis ühendatakse jahutiga, ja destilleeritakse. Termomeetrit, mille elavhõbedareservuaar asub äravoolutoruga kohakuti (joonis 3), loetakse vastav keemistemperatuur. Tuleb silmas pidada, et soojusliku tasakaalu saavutamiseks on vajalik teatav aeg. Algul keeva vedeliku aurud kondenseeruvad termomeetril ja jahutavad seda. Seepärast destillatsiooni algul esimesed tilgad destilleeruvad madalamal temperatuuril. Destillatsiooni lõpul, kui kolvis on vähe ainet, toimub kergesti ülekuumenemine.

Seepärast tuleb keemistemperatuuriks lugeda keskmise fraktsiooni üleminekutemperatuuri.

Destillatsioonil tuleb alati üles märkida ka õhurõhk (s.o. baromeetri seis), sest keemistemperatuur sõltub rõhust. Rõhust tuleneva paranduse saab leida vastavatest tabelitest.

Väga väikeste ainehulkade korral ei saa keemistempera-  
tuuri määrata selle meetodikaga. Sel juhul võib keemis-  
temperatuuri määrata kapillaaris (analoogiliselt sula-  
mistemperatuuri määramisega).



Joonis 3. Termomeetri asetus destillatsioonil.

Analüüsitav vedelik asetatakse peenikesse ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ )  
klaastorusse. Klaastoru ainega kinnitatakse peene traadi-  
kesega termomeetri külge. Vedeliku sisse asetatakse üle-  
misest otsast kinnijoodetud kapillaar. (Joonis 4.) Kuu-  
mutatakse. Kui vedeliku temperatuur läheneb keemistempe-  
ratuurile, hakkavad kapillaarist eralduma mullikesed.  
Keemistemperatuuriks loetakse seda temperatuuri, kus mul-  
likesed eralduvad pideva joana.



Joonis 4. Keemistemperatuuri määramine kapillaar-  
meetodil.

Märkus!

TERMOMEETRI NÄIDU VEA LEIDMINE (TERMOMEETRI KALIBREERIMINE)

Laboratooriumis kasutatavad pika skaalaga termomeetrid on gradueeritud tehastes selliselt, et termomeeter asetseks üleni aurudes või vedelikus. Tavaliste sulamis- ja keemistemperatuuri määramiste juures ei ole see aga nii. Termomeetri väljaulatuv osa asetseb madalamal temperatuuril, elavhõbe paisub selles osas vähem. Seetõttu näitab termomeeter madalamat temperatuuri kui on tegelik temperatuur. Sellest tulenev viga erinevatel temperatuuri-

del:

mõõdetav temperatuur ( $t^\circ$ )	viga
$t^\circ < 100^\circ\text{C}$	-
$t^\circ = 100-200^\circ\text{C}$	3-5 $^\circ\text{C}$
$t^\circ = 200-250^\circ\text{C}$	6-10 $^\circ\text{C}$

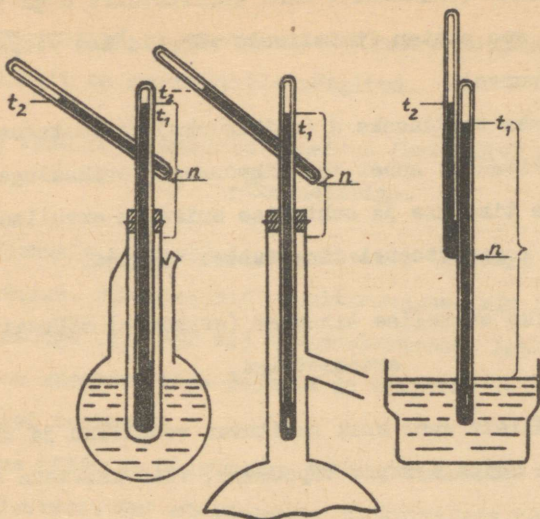
Termomeetri väljaulatuva osa arvel tulev temperatuuri parandus arvutatakse valemi järgi

$$\Delta T = Kn(t_1 - t_2),$$

kus  $K$  - elavhõbeda paisumiskoeffitsient klaasis,  
 $n$  - väljaulatuva elavhõbedasamba pikkus kraadides,  
 $t_1$  - jälgitav temperatuur,  
 $t_2$  - väljaulatuva osa keskmine temperatuur, mis määratakse abitermomeetriga. Abitermomeeter asetatakse nii, et termomeetri elavhõbedareservuaar asetseks väljaulatuva osa keskel. (Joonis 5.)

#### K väärtused tavalise klaasi korral

$t^\circ$	$K$
0 - 150 $^\circ\text{C}$	0,000158
150 - 200 $^\circ\text{C}$	0,000159
200 - 250 $^\circ\text{C}$	0,000161
250 - 300 $^\circ\text{C}$	0,000164



Joonis 5. Termomeetri näidu vea leidmine.

### III. VEDELIKU SUHTELISE TIHEDUSE (ERIKAALU) MÄÄRAMINE

Tiheduseks ( $\rho$ ) nimetatakse aine ruumalaühiku massi (dimensioon  $\text{kg/m}^3$  SI- süsteemis).

Erikaaluks ( $\gamma$ ) nimetatakse aine ruumalaühiku kaalu (dimensioon  $\text{N/m}^3$  SI - süsteemis).

Aine tihedus ja erikaal on seotud valemiga  $\gamma = \rho g$ , kus  $g$  - vaba langemise kiirendus.

Seega tiheduse ja erikaalu suhe on samasugune nagu aine massi ja kaalu suhe antud geograafilises punktis.

Praktikas kasutatakse dimensioonita suurusi - mm. suh-

telist tihedust (erikaalu), mida tähistatakse  $d$ -ga ja mida leitakse vee suhtes (tavaliselt võrreldakse veega  $4^{\circ}\text{C}$  ja 760 mm juures).

Suhteliseks tiheduseks  $d$  (erikaaluks) nimetatakse aine tiheduse (erikaalu) suhet vee tihedusega (erikaaluga).

Suhtelise tiheduse ja suhtelise erikaalu arvulised suurused on konstantsetel tingimustel võrdsed.

a) Vedeliku suhtelise tiheduse (erikaalu) määramine areomeetriga.

Kui on küllalt suur hulk uuritavat vedelikku ja tihedust on vaja mõõta väikese täpsusega, võib kasutada areomeetrit.

Areomeeter on suletud klaastoru, mille alumine osa on täidetud seatinaga ja ülemine osa on varustatud skaalaga. Areomeetrid on müügil komplektidena, kust võib valida areomeetri vastavalt mõõtmispiirkonnale.

Mõõtmiseks valame vedeliku sügavasse läbipaistvasse anumasse (mensuuri). Puhta ja kuiva areomeetri asetame ettevaatlikult vedelikku nii, et areomeeter ujuks vabalt vedelikus, puudutamata nõu seinu. Tuleb jälgida, et areomeetri veealuse osa külge ei jääks õhumulle.

Skaalalt loeme areomeetri näidu, mis vastab antud vedeliku tihedusele (erikaalule).

Sel viisil võib määrata hapete, leeliste, ammoniaagi jt. lahuste tihedust.

## Märkus!

Areomeetriid on gradueeritud kindlal temperatuuril, mis tavaliselt on areomeetrile märgitud.

b) Vedeliku suhtelise tiheduse (erikaalu) määramine püknomeetriga.

Täpsemalt saab vedeliku suhtelist tihedust määrata püknomeetriga. Püknomeetrid on mitmesuguse kuju ja mitmesuguse mahuga (1 - 100 ml) klaaskolvikesed. Igale püknomeetrile on märgitud tema ruumala ja temperatuur, mille juures mõõtmisi teostada.

Enne mõõtmise alustamist tuleb püknomeeter puhastada ja kuivatada. NB! Püknomeetrit ei kuivatata kuivatuskapis.

Puhas ja kuiv püknomeeter kaalutakse analüütilistel kaaludel (neljakohalise täpsusega). Püknomeeter täidetakse destilleeritud veega ja termostateeritakse (15 - 20 min.). Nüüd täpsustatakse nivoo. Seda võib teha peene pipeti või filterpaberi ribakese abil. Veega täidetud püknomeeter kuivatatakse väljastpoolt (filterpaberiga) ja kaalutakse.

Pärast kaalumist valatakse vesi välja, püknomeeter kuivatatakse ja täidetakse uuritava lahusega. Termostateeritakse, täpsustatakse nivoo ja kaalutakse,

Kui tähistada

P - puhta püknomeetri kaal,

P<sub>1</sub> - püknomeetri kaal veega,

$P_2$  - püknomeetri kaal uuritava vedelikuga, siis võib  $d_t^t$  leida järgmiselt:

$$d_t^t = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}$$

Sageli tuuakse kirjanduses väärtus  $d_4^t$ . Sellisele suurusele saame üle minna, kui korrutame  $d_t^t$  vee tihedusega temperatuuril  $t$ .

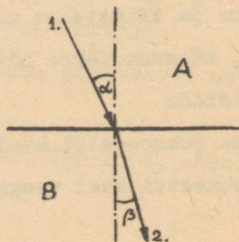
$$d_4^t = d_t^t \cdot D, \text{ kus } D - \text{ vee tihedus temperatuuril } t.$$

Laboratoorses praktikas määratakse tihedus enamasti temperatuuril  $20^\circ\text{C}$ .

#### IV. MURDUMISNÄITAJA JA MOLEKULAARREFRAKTSIOON

Keskkonnast A keskkonda B üle minnes muudab valguskiir keskkondade lahutuspinnal oma levimissuunda ehk murdub. Valguskiire langemisnurga ( $\alpha$ ) ja murdumisnurga ( $\beta$ ) siinuste suhe on kahe antud keskkonna jaoks konstantne suurus, mida nimetatakse keskkonna B murdumisnäitajaks ( $n$ ) keskkonna A suhtes. Seega

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n = \text{const.}$$



Ainete murdumisnäitajaid määratakse refraktomeetri abil. Praktikas kasutatakse sageli Abbe refraktomeetrit.

Kuna murdumisnäitaja sõltub temperatuurist ja valguse lainepikkusest, kasutatakse tähist  $n_D^t$ , kus  $t$  märgib temperatuuri, mille juures murdumisnäitaja määratakse,  $D$  näitab, et mõõdetakse Na D joone suhtes.

Teades vedeliku murdumisnäitajat, suhtelist erikaalu (tihedust) ja molekulkaalu, võib Lorenz-Lorentz'i valemi järgi leida molekulaarrefraktsiooni

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d},$$

kus

$n$  - murdumisnäitaja, mõõdetud temperatuuril  $t$ ,

$d$  - suhtel. erikaal (tihedus), mõõdetud samal temperatuuril,

$M$  - antud aine molekulkaal.

Leitud molekulaarrefraktsioon peab kokku langema teoreetiliselt (aatomrefraktsioonidest) leitud molekulaarrefraktsiooniga ( $\pm 0,3$ ).

M Õ N I N G A T E   R E A K T I I V I D E   V A L M I S -  
T A M I N E

2,4-dinitrofenüülhüdrasiini reaktiiv

2 g 2,4-dinitrofenüülhüdrasiini lahustatakse 15 ml konts.  $H_2SO_4$ -s. Saadud lahus valatakse segades 150 ml 95%-lisse etüülalkoholi ning siis lahjendatakse destilleeritud veega kuni 500 ml-ni. Lahus filtreeritakse.

Fehlingi reaktiiv

Fehlingi lahus nr. 1: 35 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  lahustatakse vees ja lahuse ruumala viiakse 500 ml-ni.

Fehlingi lahus nr. 2: 175 g kaaliumnaatriumtartraati ja 50 g NaOH lahustatakse vees ja lahuse ruumala viiakse 500 ml-ni.

Võrdsed ruumalad lahuseid nr. 1 ja 2 valada kokku enne katset.

Grissi reaktiiv

- 1) 1%-line sulfonüülhappe lahus 30%-lises äädikhappes;
- 2) 0,1%-line 1-naftüülamiini lahus 30%-lises äädikhappes.

Grissi reaktiiv valmistatakse vahetult enne kasutamist, segades lahust 1 lahusega 2 võrdsetes ruumalades.

Legali reaktiiv

Värskeltvalmistatud nitroprussiidnaatriumi

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  0,3-0,5%-line vesilahus.

### Naatriumjodiidi atsetoonilahus

15 g NaI lahustatakse 100 ml-s puhtas atsetoonis. Lahus on algul värvitu, kuid muutub varsti helekollaseks. Reaktiivi hoida tumedas pudelis. Kui reaktiiv on omandanud juba punakaspruuni värvuse, ei kõlba ta enam reaktsiooniks.

### o-nitrobensaldehüüdi lahus indigo valmistamiseks

5 g puhast o-nitrobensaldehüüdi lahustatakse 100 ml 95%-lises  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -s. Lahust hoitakse tumedas klaaskorgiga pudelis. Reaktiiv ei säili üle ühe kuu.

### Resortsiini lahus alkoholis (aldehy. määramine)

10 g resortsiini lahustatakse 20 ml-s absoluutses alkoholis.

### Schiffi reaktiiv

0,2 g fuksiini lahustatakse 200 ml destilleeritud vees ja lisatakse mõni ml küllastatud  $\text{SO}_2$  vesilahust. Kui lahus 15-20 min. järel ei valastu, lisatakse pisut aktiivsütt, loksutatakse kuni lahuse valastumiseni ja filtreeritakse. Reaktiivi hoitakse klaaskorgiga pudelis pimedas. Mida väiksem on lahuses  $\text{SO}_2$  liig, seda tundlikum on reaktiiv.

### Schweitzeri reaktiiv

Esmalt valmistatakse  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  lahus. Selleks lisatakse 5%-lise  $\text{CuSO}_4$  lahusele leelist liias. Tekkinud sade filtreeritakse, pestakse mõned korrad veega, surutakse filterpaberi vahel kuivaks ja lahustatakse kohe kontsentreeritud ammoniaagis.

### Tsinkloriidi-soolhappe reaktiiv

$\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$  lahus: 13 g  $\text{ZnCl}_2$ -le lisatakse jahutades 10,5 g konts. soolhapet. Segatakse.

- I. Берлин А.Я. , Техника лабораторной работы в органической химии, Москва, 1963.
2. Вайбель С., Идентификация органических соединений, Москва, 1957.
3. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, III, Москва, 1951.
4. Воскресенский П.И., Основные техники лабораторных работ, Москва, 1956.
5. Губен-Вейль, Методы органической химии, Москва, 1963.
6. Джонсон В.С., Шеннан Р.Д., Рид Р.А., Органические реактивы для органического анализа, Москва, 1948.
7. Некрасов В.В., Руководство к малому практикуму по органической химии, Москва, 1954.
8. Рево А. Я., Качественные микрохимические реакции по органической химии, Москва, 1957.
9. Файтль В., Капельный анализ органических веществ, Москва, 1962.
10. Черонис Н., Микро- и полумикрометоды органической химии, Москва, 1960.
11. Шрайнер Р., Фьюсон Р., Систематический качественный анализ органических соединений, Москва, 1950.
12. Юрьев Ю.К. , Практические работы по органической химии, II, Москва, 1957.

13. Лабораторные работы по органической химии (Методическое пособие для студентов факультета естествознания), Саратов, 1964.
14. Современные методы эксперимента в органической химии, Москва, 1960.
15. Lang I., Mets G., Pae A., Füüsika praktikum, Tallinn, 1960.

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Пликооли, 18

М.Соотс, А.Кыргессаар, М.Хырак

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
(Малый практикум)

На эстонском языке

Vastutav toimetaja V. Palm  
Korrektor H. Rajando

=====  
TRÜ rotaprint 1966. Trükipoognaid 10. Tingtrüki-  
poognaid 10,91. Arvestuspoognaid 6,31. Trükiarv 500.  
Paber 30 x 42. 1/4. Paljudamisele antud 18.V 1966.  
MB 03765. Tell. nr. 319.

Hind 18 kop.





Hind 18 kop.

A  
27828

5125853

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00512585 3