

1.1
PROF. P. KOGERMAN

ORGAANILISE KEEMIA
PÕHIJONED

I osa

ALIFAATSED ÜHENDID

TEADUSLIKUD ÕPPE- JA KÄSIRAAMATUD NR. 16.

K./Ü. «LOODUS», TARTUS

1927

2

Orgaanilise keemia põhijooned

Paul Kogerman

Tartu Ülikooli orgaanilise keemia professor

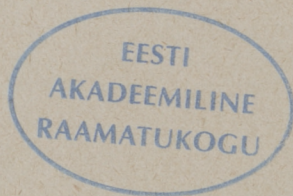
K./U. „Loodus“, Tartus
1926

347

Organisaatios
benditoed

K./Ü. „Looduse“ keeleline korrektor Tartu Ülikooli eesti keele lektor J. V. Veski.
Tehniline korrektor M. Bekker.

EB98
1381



Ed. Bergmann'i trükk, Tartus.

Eessõna.

Orgaanilise keemia õpperaamatu kirjastamine eesti keeles on meie ülikooli rajamisega möödapääsmata vajaduseks saanud. Mõnda võõra-keelset õpperaamatut muutusteta eesti keele tõlkida ei pidanud autor otsarbekohaseks: suurem osa õpperaamatuist on teatud teaduskondade üliõpilaste huvide kohaselt kokku seatud, seega piiratud tarvitajaringile määratud. Tartu Ülikoolis kuuluvad orgaanilise keemia üldkursust arsti-, loomaarsti-, põllumajanduse- ning matemaatika-loodusteaduskonna üliõpilased. Ühiseks aluspinnaks on neile „*Orgaanilise keemia printsiibid*“, mida käesolev teos püüab pakkuda.

Käesoleva töö aluseks on võetud ülikoolis peetud loengud. Aine süstemaatilisel korraldamisel on eelistatud klassilist orgaaniliste ainete jaotust alifaatseiks ja aromaatseiks ühenditeks, olgugi et autor viimasel aastal püüdis loengutel uuemat jaotust — elementide funktsioonide järele — läbi viia. Seejuures avaldusid mõned puhtmeetodilised raskused, mille tõttu autor raamatu kokkuseadmisel endise süsteemi juurde on jäänud.

Et meie keskkoolides orgaanilist keemiat õige pealiskaudselt puudutatakse ja et raamatu käsitlemist ka väljaspool akadeemilist ringi võimaldada, otsustas autor sissejuhatavale osale rohkem ruumi lubada ja teoreetilise osa praktilise osaga läbi põimida.

Lühemate õpperaamatute kokkuseadmisel on pearaskuseks ühendite valik, ilma et üksikasjadesse tungida, kuid seejuures püüda siiski orgaanilise keemia sisust küllaldast ülevaadet pakkuda.

Alul on üksikasjaliselt käsitletud mõned tüübilised orgaanilised ained, nagu alkohol, äädikhape j. t., et kuulajat ja lugejat tutvustada tähtsamate orgaanilise keemia meetoditega.

Orgaaniliste ühendite arv ulatub praegusel ajal 200 000-ni, kuna anorgaaniliste ainete hulk umbes 40 000-ga piirdub, mis algaja peale väga üllatavalt mõjub, kuid tarvitades õiget teed orgaanilise keemia õppimisel selgub peagi, et nimetatud aine pole iseendast sugugi raske. Ainult esimesed sammud on rasked: ühendid ja reaktsioonid paistavad sidemeta, lahus seisvat, neid on raske meeles pidada; sellepärast pole alul vaja ka

üksikute ainete omadusi ja valmistamisviise „pähe õppida“, vaid tuleb terve rühma üldomadusi meeles pidada, samuti ka üldisi valmistamisviise; üksikasjad järgnevad siis iseendast.

Üleliigne oleks siin rõhutada, et keemiat saab omandada laboratooriumis, praktilistel harjutustel, mitte aga lihtsa lugemisega. Kahjuks jätab keemia õpetamine ülikoolis selles suhtes mõnes teaduskonnas veel paljugi soovida.

Lugejas eeldatakse anorgaanilise keemia teadmist. Väikese kirjaga trükitud osad võib esimesel lugemisel välja jätta. Ainete nimetuste kõrval sulgudes leiduvad ülesleidja nimi ja aasta, millal aruanne töö kohta avaldatud. Suurt rõhku on pandud ülevaatlikkude tabelite peale.

H-ra lektor J. V. Veskile ja prl. M. Bekkerile avaldan südamlikku tänu keeleliste paranduste eest ning h-ra assist. mag. chem. H. Korrole kaasabi eest korrektuuri lugemisel.

Autor.

Tartus, sept. 1925.

Sissejuhatus.

Lühike ajalooline ülevaade.

1. Orgaanilise keemia alasse kuulusid tema arenemise alul ainult need ained, mis leiduvad „elusates“ organismides — taimedes ja loomades. Kuni XIX aastasaja esimeste aastakümneteni arvati, et kindel vahe on ainete vahel, mida saadakse elusatest organismidest või mis neist produktidest valmistatud, ja eluta ehk mineraalsete ainete vahel. Kõik katsed, organismis leiduvaid aineid laboratoorsel teel valmistada, andsid tol ajal negatiivsed resultaadid; näis, nagu ei alluks eluga seotud ained üldistele keemiaseadustele, ja seesuguste ainete tekitajaks peeti salapärasest *elujõudu* (*vis vitalis*). Sellepärast jagas Bergman¹ 1780. a. kõik ühendid kahte ossa: orgaanilisteks ja anorgaanilisteks (mineraalseteks) ühenditeks.

Varssi peale seda näitas Lavoisier katsete varal, et kõik orgaanilised ühendid sisaldavad süsinikku. Berzelius tõestas 1814. a., et kordsete suhete seadus on maksev ka orgaaniliste ühendite kohta. Kui aastal 1828 Wöhler'il õnnestus ammoniumtsüanaati soojuse toimel kusiaineks ehk karbamiidiks muuta ja Kolbe (1843. a.) sünteetiliselt äädikhappe valmistas, olid õpetlased sunnitud oma vaateid orgaaniliste ainete tekkimise kohta muutma; möödunud aastasaja keskel kadus usk „elujõusse“ ja ühes sellega ka oluline vahe orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite vahel.

Orgaanilise keemia esimesed arenemisastmed on tihedalt seotud analüüsiga; 1854. aastaga, mil Berthelot valmistas laboratooriumis terve rea orgaanilisi ühendeid (muu seas piirituse, sipelgahappe j. m.), algab aga orgaanilise sünteesi võidukäik. Meie ajal võime suurema osa lihtsaid orgaanilisi ühendeid kunstlikult valmistada, isegi enam on sünteetiliselt saavutatud, sest tuntakse praegu üle 80 000 ühendi, mida looduses pole leitud, vaid mis ainult laboratooriumides on valmistatud.

2. Olgugi, et orgaaniline keemia on alles noor teadus, ulatuvad tema juured ometi halli minevikku ning tema eelajalugu on sama vana kui muilgi loodusteadusil. Esimene ja ainuke hape, mida vanal ajal tunti, oli äädikhape, mida saadi viina hapendamisel. Äädika „põletav“ ja

1) Torbern Olaf Bergman, Upsala ülikooli professor (1735—1785).

lahustav omadus olid juba ammu tuntud; nii jutustab Plinius kallihinnalisest kuninganna Kleopatra joogist, mida valmistati pärlite lahustamisel äädikas. Äädikast on ka happe nimi tuletatud (acetum — äädikas; acidus — hapu). Alkeemikud leidsid meetodi, mille abil viina-äädikast võis kangemat äädikhapet valmistada, nimelt destilleerimise abil. Seda protsessi kirjeldab Geber. Vanad roomlased tundsid äädikhappe vase ja tina soolasid. Plinius kirjeldab ka tärpentiini valmistamist vaigust. Egiptlased oskasid juba õlut pruulida, kuna piirituse ajamine hilisemasse ajajärku kuulub. Arvatavasti tekkis viina põletamine XI aastasajal Itaalias.

Aastatuhandete vältusel on tarvitatud orgaanilisi värvaineid: föniiklaste purpur ning indigo olid kuulsad vanas kultuurilmas. Kui loendatud ainetele veel rasvad, õlid, vaigud, suhkrud, tärklise, vaha ja mõned muud igapäevases elus tarvitatavad ained juurde lisame, saame täieliku nimestiku orgaanilisest aineist, mida XVI aastasajani tunti. XVIII aastasajal tunti juba suurt hulka keemilisi ühendeid, millede arv sest ajast peale, ühes analüütiliste meetodite täiendamisega, kiiresti kasvas. Ühendite rohkus põhjustas klassifikatsiooni vajaduse.

3. Orgaanilise keemia mõiste. Kõikides orgaanilistes ühendites leidub süsinikku, millega seltsivad harilikult veel vesinik, hapnik ja lämmastik; seepärast nimetame praegusel ajal *orgaanilist keemiat süsinikühendite keemiaks; kõik süsinikku sisaldavad ühendid on antud definitsiooni põhjal orgaanilised ühendid*. Selle peale vaatamata, et puudub oluline vahe orgaaniliste ja anorgaaniliste ühendite vahel, käsitletakse neid ühendeid ometi eraldi, peaaesjalikult järgnevalt põhjusil: esiteks on termin „orgaaniline keemia“ teaduses juba kodaniku-õigused omandanud, teiseks saadakse tegelikult suurem osa orgaanilisi aineid ikkagi taimedest ja loomadest; kolmandaks on süsinikühenditele omased mõned iseärasused, (näit. on nad vähem püsivad soojuse käes, muutuvad kergemini reaktiivide toimel jne.) ja neljandaks on nende arv hiiglasuur, mis teeb orgaaniliste ühendite käsitlemise üldises keemia kursuses ebapraktiliseks.

Esimene osa.

Alifaatsed ühendid.

I peatükk.

Orgaaniliste ainete puhastamine ja nende analüüs.

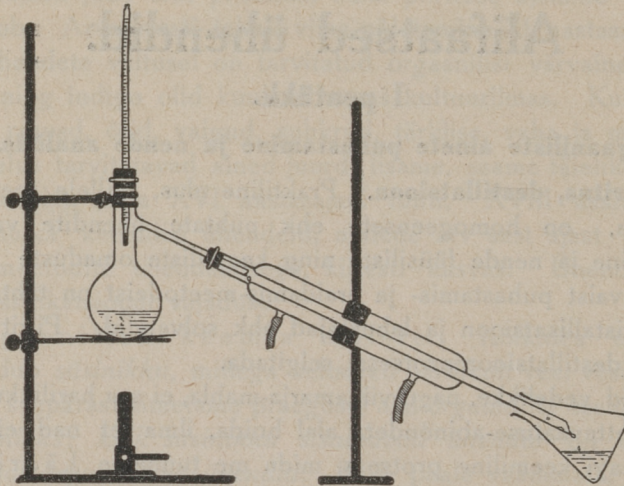
Viinapiiritus, destillatsioon. Praktiline alus, millele toetub orgaaniline keemia, on homogeensete ehk puhtate ühendite valmistamine ning eraldamine ja nende füüsiliste ning keemiliste omaduste määramine. Tarvitusel-olevaist puhastamis- ja eraldamis-meetodeist on tähtsamad destillatsioon, kristallisatsioon ja lahustajad ehk solvendid. Piirituse valmistamine aitab destillatsiooniprotsessi selgitada.

Magusaid vedelikke, nagu viinamarja-mahla, ei saa harilikkudes oludes ilma eriliste ettevaatuse-abinõudeta alal hoida, ilma et nad ei muutuks; neis tekib peagi keemiline protsess, mida me tunneme käärimise ehk fermentatsiooni nime all. Vedelik kaotab oma magusa maigu, mõjub sissevõtmissel joovastavalt ja protsessi vältusel eraldub vedelikust süsihaput gaasi. Kui seesugust käärinud vedelikku lahtises nõus keeta, kaotab ta oma uued omadused; kui aga nõust tõusvaid aurused jahutada, siis tihenevad ehk kondenseeruvad nad uuesti vedelikuks, mis sisaldab käärinud vedeliku aktiivse osa palju kontsentreeritumal kujul. Seda kondenseerunud vedelikku, mida põlema võib süüdata ja mis veest kergem, kutsutakse *viinaks*. Viina aktiivne osa on alkohol ja viin ise pole muud kui veega lahjendatud piiritus ehk alkohol. Alkoholi valmistatakse meie maal suuremal määral kartulitest — kartulis leiduva tärklise hüdrolyüsimisel tekkinud suhkru käärimisel.

Laboratooriumides tarvitav destilleerimisriist koostub kolvist ehk keedupudelist, mille kael küljetoruga varustatud aurude väljajuhtimiseks (1. joon.). Kolvi kaela võib termomeetri asetada keemistäpi määramiseks; küljetoru on ühendatud jahutiga, mis viib vastuvõtjasse (kogujasse), jahuti toru ümbritseb teine, laiem toru, nii et kahe toru vaheruumi vett võib juhtida. Kirjeldatud jahutit kutsutakse *Liebigi jahutiks*. Kolbi soendatakse harilikult Bunseni põletil, kuid lenduvate, tuldvõtivate vedelikkude destilleerimiseks on julgeoleku mõttes veevann

või liivavann tarvitusel. Et ühetasast keemist kindlustada ja „tõukeid“ ära hoida, pannakse kolbi klaaskapillaare.

Käesoleval juhul tarvitatakse destillatsiooni kaheks otstarbeks: esiteks puhastamiseks ja teiseks identifitseerimiseks ehk aine iseloomustamiseks. Destilleerimisel saadud alkohol on vaba mineraalseist ja ka värvaineist. Piirituse ja vee segu tunnuseks on keemistäpi pidev tõusmine destillatsiooni ajal kuni 100° C.



1. joon. Destillatsioon.

Vee eraldamine alkoholist on keeruline protsess. Et keemistäpp destilleerimise ajal järjest tõuseb, järeldame, et destillaat on segu; seda oletust kinnitab ka destillaadi üksikute järkude ehk fraktsioonide eraldi kogumine ja korduv destilleerimine. Esimesed fraktsioonid keevad madalamal temperatuuril ja nende erikaal on vähem kui kõrgemal fraktsioonidel. Viimane järk on peaaegu puhas vesi. Saadud fraktsioone võime uuesti destilleerida ja kahte vedelikku veel puhtamini eraldada. Seesugust süstemaatilist destillatsiooni kutsutakse järguliseks (fraktsioneerivaks) destillatsiooniks ehk rektifikatsiooniks.

Näide: piirituse ja vee segu järguline destilleerimine; võetud 50 sm^3 piiritust ja 50 sm^3 vett.

I fraktsioneerimine.

Järgud	kuni 82°	$82-87^{\circ}$	$87-92^{\circ}$	$92-97^{\circ}$	üle 97° keeb
Ruumalad	20 sm^3	16 sm^3	13 sm^3	21 sm^3	29 sm^3

Järke destilleeritakse uuesti, kuid muutunud koosseisu tõttu ei jää nad täpsalt endistesse temperatuuri-piiridesse, vaid üksikute ruumala muutub. Keeva vedeliku aurude koosseisu määrab üldine aururõhk, mis võrdub õhu

rõhumisega. Kuna antud juhul alkoholi-aururõhk suurem on kui vee-aurul (mis vähem lenduv), siis destilleerub alkohol kiiremini koondatud (alkoholirikkamast) järgust, vesi aga lahjemast.

II fraktsioneerimine.

Järgud	kuni 82 ⁰	82—87 ⁰	87—92 ⁰	92—97 ⁰	üle 92 ⁰
Ruumalad	32 sm ³	5 sm ³	11 sm ³	14 sm ³	36 sm ³

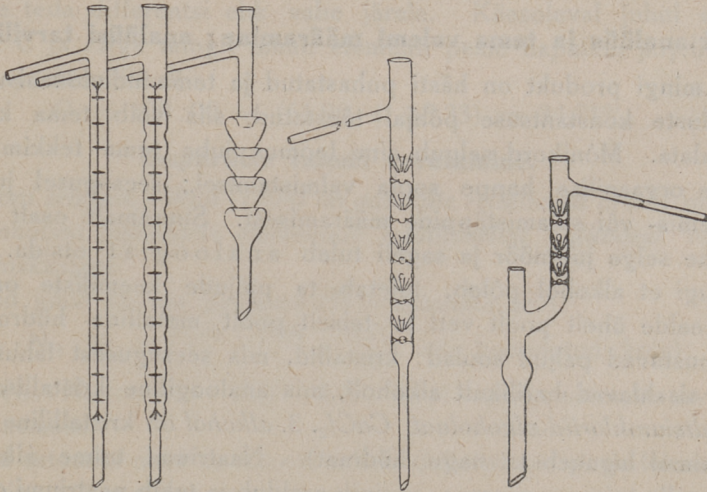
Teise fraktsioneerimise järele kasvasid alg- ja lõpposad, kahanesid keskmised järgud.

III fraktsioneerimine.

Järgud	kuni 82 ⁰	82—87 ⁰	87—92 ⁰	92—97 ⁰	üle 97 ⁰
Ruumalad	44 sm ³	0 sm ³	1 sm ³	11 sm ³	42 sm ³
Erikaalud	0,856	—	—	—	0,991

Nii siis koguneb peaaegu puhas alkohol esimesse järku, vesi viimasesse järku.

Et fraktsioneerimist kiirendada, jahutatakse aurusid enne jahutisse jõudmist, nii et kõrgemal temperatuuril keevad järgud enne jahuti jõudmist kondenseeruvad ja kolbi tagasi langevad. Seks otstarbeks ühendatakse ümmarguse põhjaga kolb pika laia toruga, mille ülemine osa on küljetoruga varusta-



2. joon. Deflegmaatorid.

tud, nagu eespool kirjeldatud destilleerimiskolvi kael (2. joon.). Harilikult ei täida seda otstarvet mitte lihtne silindrikujuline toru, vaid kas klaaskuulikestega või metallringidega täidetud või jälle klaaspungaldest koostuv sammas. Säärast riista nimetatakse deflegmaatoriks.

Hästi rektifitseeritud piirituse erikaal on 15⁰ C. temperatuuril 0,805; ta sisaldab 4% vett ja keeb 78,15⁰ kuumuses (harilik rõhk), veevaba ehk absoluutne alkohol keeb aga 78,3⁰ C. temperatuuril. Sellest järgneb, et

järguline destillatsioon üksinda ei võimalda keemiliselt puhta alkoholi saamist. Absoluutset alkoholi valmistatakse laboratooriumis järgmiselt: puhastatud piiritusele lisatakse kustutamata lubjatükke selle poole kaalu võrra juurde ja keedetakse umbes kaks tundi veevannil. Keedupudel on püstjahutiga varustatud, et auramiskadu ära hoida. On lubjatükid juba täiesti lagunened, siis seatakse jahuti harilikuks destillatsiooniks korda, keedupudel ühendatakse jahutiga kõvera toru abil ja segu destilleeritakse veevannil seni, kuni vedelikku kogujasse enam ei tule. Absoluutse alkoholi keemise puhul jääb keemistapp muutumatuks, erikaal on $0,785$ 25° C. temperatuuril. Puhas alkohol on hügrooskobiline. Kui 52 ruumala alkoholi segada 48 ruumala veega, kahaneb ruumala 20° C. soojusel 96,3-ni 100 osa asemel; segunemisel tekib soojus.

Puhtuse kriteerium. Aine on puhas keemiline indiviid siis, kui tema füüsilised omadused on muutumatud, konstantsed.

Ka 96%₀-lisel alkoholil on konstantne keemistapp, kuid tema koosseis varieerub destilleerimisel mitmesuguste rõhkude puhul.

Et katsuda, kas alkohol sisaldab vett, asetatakse temasse tükike valget veeta vask-sulfaati. Vee juuresolekul muutub *valge sulfaat* pikkamööda *siniseks*.

Alkoholi analüüs ja tema valemi määramine; analüüsi tarvilikkus.

Kui mingi produkt on hästi puhastatud ja tema individuaalsus füüsiliste omaduste konstantsuse põhjal tõestatud, siis võib tema keemilist uurimist alata. Mõnikord selgub aine loomus juba tema tekkimisviisist, näit. mõne orgaanilise happe soola valmistamisel; seesugusel juhul on küllalt keemis- või sulamistappide määramisest. Suuremalt osalt puudub aga säärane selge juhtnõor ja sageli tuleb analoogiat otsida.

Olgugi et alkohol põleb, tuletab ta paljude keemiliste omaduste poolest meelde ühelt poolt vett ja teiselt poolt metallide hüdroksüüde. Temas lahustuvad paljud soolad: kristallid, mis seesugusest lahusest sadestuvad, sisaldavad harilikult alkoholi, mis analoogiline kristallisatsiooniveele (*kaltsiumkloriid-alkoholaat*, $CaCl_2$). 3. alkohol on kristalliline ühend, soojuse toime laguneb ta nagu hüdraat). Naatriumi toime alkoholise sarnastub selle toimega veesse: vesinik eraldub ja tekib naatriumi derivaat. Alkohol keskendab ehk neutraliseerib osaliselt happeid ja tuletab seega teatud piirini meelde mineraalseid aluseid, lehelisi.

Süsiniku ja vesiniku leidmine ning määramine. Kui alkoholi täielikult hapendada, saame süsihappu gaasi (CO_2) ja vee (H_2O) (*Lavoisier*, 1794). Piiritust võib hõlpsasti põletada tiiglis, kummuli pööratud leetri all, mille toru kaudu gaasilised põlemisproduktid välja imetakse. Saadused juhatakse esiti läbi külma, tühja klaasnõu, milles vee-aur kondenseerub, ja siis läbi lubjaveega täidetud nõu, kus sadestub süsihappu kaltsium.

Peale C ja H ei leia me alkoholist otseteel teisi elemente, välja arvatud hapnik, mille olemasolu kohta ainult kvantitatiivse analüüsi kaudu kindlaid andmeid saame. C ja H suhet määratakse aine põletamisel, mida toimetatakse kõvas klaastorus; toru on umbes 80 sm pikk ja täidetud vasehapendiga; klaastorust juhitakse aeglaselt õhu- või hapniku voolu läbi ja teda kuumendatakse gaas- või elekterahjus (3. joon.). Katse näitab, et ettevaatlikul põletamisel laboratooriumis saadi 0,2063 g alkoholist 0,3931 g CO_2 ja 0,2475 g H_2O . Et CO_2 ja H_2O protsendiline koosseis on teada, siis võime C ja H % arvutada.

Saadud CO_2 hulk sisaldab

$$0,3931 \times \frac{3^*}{11} = 0,1072 \text{ g süsinikku, s. t.}$$

$$\text{protsendiliselt } \frac{0,1072 \times 100}{0,2063} = 51,96\%$$

Vesiniku kaal on $\frac{0,2475}{9^{**}} = 0,0275$ grammi, seega moodustab ta

$$\frac{0,0275 \cdot 100}{0,2063} = 13,33\% \text{ antud alkoholihulgast.}$$

Hapniku määramiseks pole ühtki head otsekohest meetodit, seepärast määratakse teda differentsi ehk vahe järele. Käesoleval juhul ei leidu ühenduses C ja H -ga mingit muud elementi peale hapniku, järjelikult on tema hulk protsendiliselt:

$$O = 100,00 - (51,96 + 13,33) = 34,71\%.$$

Empiirilise valemi arvutamine.

Daltoni seaduse põhjal (1808) on aatomite relatiivsed arvud molekulis proportsionaalsed jagatistele elementide relatiivsetest hulkadest vastavate aatomite raskustega.

Antud juhul on see järgmine (N = aatomite arv):

$$N_C : N_H : N_O = \frac{51,96}{12} : \frac{13,33}{1} : \frac{34,71}{16}, \text{ või koondatud kujul:}$$

$N_C : N_H : N_O = 4,33 : 13,33 : 2,17$, nii et hapniku aatomite arv osutub kõige väiksemaks.

Kuid aatomite osad on aatomi mõiste definitsiooni järele lubamatud ja jagades kõige väiksema arvuga saame:

$N_C : N_H : N_O = 1,99 : 6,15 : 1$; ka siin ei ole kõik täisarvud; neid väikesi vahesid võib aga katseveega seletada; lõplikult kujuneks aatomite arvude suhe täisarvudes järgmiseks:

$$N_C : N_H : N_O = 2 : 6 : 1, \text{ või valemina}$$



alkoholi empiiriline valem.

$$*) C = \frac{12}{44} = \frac{3}{11}$$

$$**) H_2 = \frac{2}{18} = \frac{1}{9}$$

Empiirilise valem näitab, missugustest elementidest koostub aine ja missuguses vahekorras on tema aatomid; tema ei selgita aga mitte molekulite suurust, milleks veel tarvilik on molekuli kaalu ehk raskuse määramine.

Auru tiheduse ja molekuli raskuse määramine. Lenduvate vedelike molekuliraskust arvutatakse nende auru raskuse suhtest sama ruumala vesiniku raskusega, kusjuures temperatuur ja rõhumine mõlemal juhul võrdsed peavad olema.

Avogadro hüpoteesi järele sisaldavad gaaside võrdsed ruumalad samaseis tingimuses võrdse arvu molekule; järjekult on üksikute molekulide raskused samas suhtes kui nende aurude raskused. Tegelikult on mõne lenduva aine aurude raskuse otsekohene võrdlemine vesinikuga raskendatud; sellepärast tarvitatakse vesiniku asemel õhku ja aurude tihedust kalkuleeritakse õhu kaalu kaudu.

Aurude tiheduse määramise meetodid.

1. Victor Meyeri meetod. V. Meyeri meetod põhjeneb õhu asendusel kuumade aurudega ja selle (asendatud hulga) mõõtmisel. Asendus anum (4. joon.) koosneb pikast torust, mille üks ots (allpool) lõpeb silindrilise kuuliga, teises (üleväl) otsas on küljetoru, mis suubub pneumaatilisse vanni. Asendus anum ümbritseb lai silindrilise „mantel“, milles vesi (või muu vedelik) keema aetakse. Kuumad aured soendavad sise mist anum. Kui õhu paisumine lõppenud, siis lastakse asendus anumasse kaalutud hulk ainet (väikese klaasampulliga). Kuumuses hakkab vedelik aurama ja aured tõrjuvad ühe osa õhku kõrvalolevasse mõõtklaasi. Asendatud õhk mõõdetakse ära ja märgitakse ka vanni temperatuur ja õhurõhk. Aurude tiheduse määramiseks tarvitatakse harilikult kirjeldatud meetodit.

2. Dumas' meetod. Dumas' meetod nõuab enam ainet kui eelmine, sest tema abil määratakse aurude tihedust, kaaludes teatud aurude hulka, mille ruumala teada. Katseks võetakse umbes 6—10 grammi ainet, paigutatakse 100—200 sm³ ruumalaga klaaskuuli ja soendatakse õlivannil: aured tõrjuvad õhu välja; kui kuuli ainult aur täidab, siis sulatatakse kuul kinni, jahutatakse, puhastatakse õlist ja kaalutakse.

3. Hofmanni meetod on kohane nende ainete jaoks, mis keemisel lagunevad. Aine paigutatakse elavhõbedaga täidetud baromeetrilisse torusse, mida mantel ümbritseb, nii et vett või auru toru soendamiseks võib tarvitada. Sel viisil on võimalik ainet vähendatud rõhumise juures auruks muuta.

Katse näitab, et alkoholi aur on 22,7 korda raskem *H* aurust, mille molekuliraskus on 2, järjekult on piirituse molekulikaal

$$22,7 \times 2 = 45,4.$$

Molekulvalem arvutamine auru tihedusest. Molekulvalem on kas empiirilise valemiga ühesugune või selle kordne.

Empiirilise alkoholi valem C_2H_6O annab meile aatomite võrdlevate raskuste summa 46; alkoholi molekuli raskus on siis 46 või selle kordne

arv, s. o. 92, 138 jne. Auru tiheduse määramisel saadud arv 45,4 on esimesele väga lähedal, järjekult on 46 alkoholi tõeline molekuli-kaal. Üaltpoolt valem kujutab aatomite tõelist arvu molekulis ja nende suhet. Seda valemit nimetatakse molekuli valemiks.

Muud molekuli-kaalu määramise viisid: Krüoskoobiline meetod. Lahustades vähesel hulgal ainet puhtas vedelikus, millega see aine ei reageeru, langeb lahustaja külmumistäpp.

Raoulti seadus: *Kõikide ainete ekvimolekulaarsed lahused näitavad sama suurt külmumistäpi langemist.*

Täpsat vahetorda väljendab Raoult'i võrrand:

$$M = \frac{KP}{D}, \text{ kus}$$

M = lahustusaine molekuli-kaal;

K = erikonstant iga lahustaja jaoks;

P = aine kaal 100 g lahustajas;

D = depression, s. t. kraadide arv, mille võrra langeb külmumistäpp.

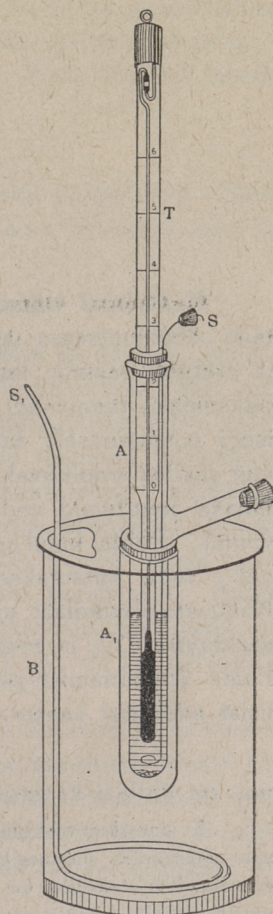
Krüoskoobilisel meetodil on suur tähtsus mittelenduvate ainete molekuli-kaalu määramisel.

Niisuguse molekuli-kaalu määramisel tarvitatakse 5. joon. kujutatud Beckmanni aparati. Peajoontes koosneb see aparaat kahest katseklaasist, milledest sisemine on varustatud küljetoruga ja termomeetriga ning segajaga.

Termomeetri kraadid on saajaks jagatud. Kaalutud hulk lahustajat paigutatakse keskmisse katseklaasi ja alalisel segamisel sellekohases külmetussegus määratakse tema külmumis- (tarretus-) punkt. Sama määramist korratakse lahustajaga, milles on teatud hulk ainet lahustunud. Temperatuuride vahe annab otsitava depressiooni.

Kokkuvõte. Marjamahla käärimisel tekkinud alkohol eraldatakse lisanditest korduva destillatsiooni abil; lõplikult võib teda eraldada aga keemiliste vahenditega. Aine puhtuse kriteeriumiks on tema füüsiliste omaduste konstantsus.

Alkoholi keemiline koosseis on püsiv ja seda väljendab empiiriline valem C_2H_6O ; aurude tihedus näitab, et alkoholi empiiriline valem esitab ka tema molekuli-valet.

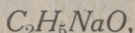


5. joon. Beckmanni aparaat molekuli-kaalu määramiseks.

II peatükk.

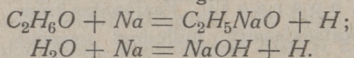
Alkoholi keemiline loomus.

Naatriumi toime alkoholisse. Kui tükike puhast naatriumi paigutada absoluutsesse alkoholi, algab käre reaktsioon: metall lahustub ja eraldub vesinik, just nagu oleks *Na* vette visatud. Vedelik muutub paksemaks (venivaks) ja mõne aja pärast keeldub ta naatriumi lahustamast isegi soendamisel; kui lahust peale *Na*-ga reageerimist jahutada, muutub uus saadus poolkõvaks kristalseks massiks. See mass eraldatakse pruunikaks muutunud vedelikust ja kuivatatakse 130° temperatuuril paraffiini-vannil. Puhtal kujul osutub see valgeks pulbriks, mis kuumendamisel laguneb; teda kutsutakse naatrium-alkoholaadiks ehk naatrium-etoksüüdiks. Naatrium-alkoholaat ei põle; kui teda aga katseklaasis *CaO*-ga kuumutada, eralduvad *CO*₂ ja vesi. Tähendab, ühend sisaldab süsinikku ja vesinikku. Peale kuumutamist platinaplekil jääb järele sooda, *Na*₂*CO*₃. Analüütilisist andmeist saame järgmise empiirilise valemi:

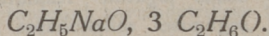


mis on ühtlasi ka molekulvalem.

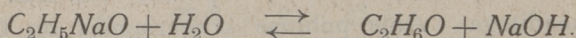
Et naatrium-etoksüüd soojuse toimele laguneb, samuti ka lahustumisel, siis jääb selle aine ainsamaks puhtuse kriteeriumiks koosseisu konstantsus. Analoogia alusel oletame, et naatrium-etoksüüd on samuti tuletatud alkoholist, nagu naatrium-hüdroksüüd veest, nimelt vesinikuaatomi asenduse teel *Na*-aatomiga:



Enne kuivatamist sisaldab naatrium-etoksüüd kristallisatsioon-alkoholi:

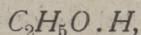


Hüdrolüüs; alkoholi ratsionaalne valem. Vesi laostab alkoholaadi piirituseks ja naatriumhüdroksüüdiks. Reaktsioon on teatud piirini pöörduv, sest naatrium-alkoholaat tekib vähesel hulgal, kui *NaOH*-di lahustame alkoholis.

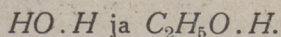


Niisugust lagunemist, kus vee molekuli assimileerumisel üks molekul kaks lihtsamat moodustab, nimetatakse hüdrolüüsiks. Hüdrolüüsi ei või ära segada hüdratsiooniga, kus vesi ühineb, ilma lagunemist tekitamata, näit. põletatud lubja kustutamisel. Järjekult võime alkoholi alkoholaadiks

muuta ja vastuoksa. Naatrium ei toimi enam naatriumalkoholaadisse; samuti kui vee molekulis Na ainult ühte vesiniku aatomit asendab, nii erineb ka alkoholisis ainult üks H -aatom teistest. Seda alkoholi omadust võime järgmise valemi abil väljendada:



kus üks „aktiivne“ vesiniku aatom on teistest eraldi paigutatud. Säärast valemit kutsutakse ratsionaalseks valemiks; ta näitab aine keemilisi vahakordi, näit. analoogiat veega:



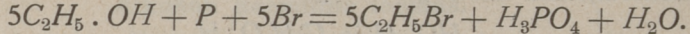
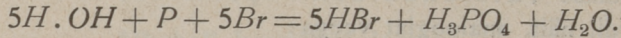
Fosforhaloidi toime alkoholisse: etüülbromiid ja jodiid. Alkoholi ja vee analoogiat tõestab tema reageerimine fosforhaloidiga. Kui punasele fosforile, mis on absoluutsesse alkoholi paigutatud, ettevaatlikult broomi juurde lisada, algab energiline reaktsioon tekkinud fosforpentabromiidi ja alkoholi vahel, kusjuures segu kuumaks läheb. Kirjeldatud reaktsioon võib viia plahvatuseni, kui vedelikku enne broomi järjekorralist juurdelisamist hariliku temperatuurini ei jahutata; teiselt poolt ei tohi jahutamises liiga kaugele minna, sest see takistaks reaktsiooni. Saadud produkt lastakse mõni tund seista ja destilleeritakse siis veevannil; destilleerub lenduv, nõrga küüslaugu-lõhnaga vedelik — etüülbromiid. Kolbi jääb fosforhape ühes muutmatu fosforiga.

Kogujasse läinud etüülbromiid sisaldab veel alkoholi ja broomvesinikku. Neist lisanditest võib teda puhastada lahja naatriumhüdraadi lahusega, kusjuures alkohol ja hape leelises lahustuvad, kuna etüülbromiid on lahjas leelises lahustumatu. Lahustuskurna abil võib kahte vedeliku kihti eraldada. Fosfori ja joodi toime alkoholisse on samasugune, kuid mitte nii käre.

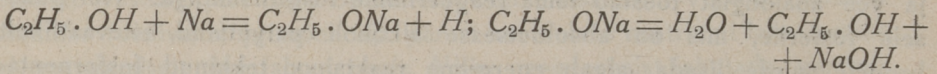
Etüülbromiid, C_2H_5Br (Serullas, 1829) on küüslaugu-lõhnaga vedelik, mis keeb $38^\circ C$ temperatuuril; tema erikaal on 1,450 (15°). Mõjub nagu eeter (anesteetikum). **Etüüljodiid**, C_2H_5J (Gay-Lussac, 1815), on raske, värvita, meeldiva eeterilise lõhnaga vedelik. Ta keeb 72° temperatuuril ja erikaal on 1,943 (15°). Jodiid pole nii püsiv kui bromiid; valguse käes vabanev jood muudab teda pruunikaks. Seguneb alkoholi ja eetriga. Tarvitatakse astma arstimisel.

Halogeenide leidmine ja määramine. Alkoholiga segatult põlevad etüülbromiid ja -jodiid rohelise leegiga (samuti ka suurem osa orgaanilisi halogeenide ühendeid). Halogeene võib järgmisel viisil üles leida: tükike vaseoksüüdi niisutatakse antud vedelikuga ja pannakse siis Bunseni leeki; lenduv vaskhaloid värvib leegi heleroheliseks. Kvantitatiivselt määratakse halogeene hõbesooladena.

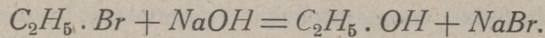
Alkoholi ja etüülbromiidi (-jodiidi) vahekorra selgitamine. Etüülbromiidi valmistamine on täiesti analoogiline broomvesiniku valmistamisele, kus broomi tilgutatakse veega niisutatud punasele fosforile. Mõlemal juhul asub halogeeni aatom vesiniku ja hapniku aatomi asemele. Halogeenühendite tekkimine alkoholist fosfor-haloidide toimel ei kinnita mitte ainult alkoholi analoogiat veega, vaid juhib meid veel arvamisele, et ta on orgaaniline hüdroksüüd.



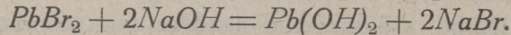
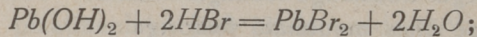
Natrium-alkoholaadi lagunemine vees kinnitab omalt poolt seda oletust:



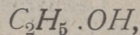
Alkoholi hüdroksüüdne loomus esineb lõpuks veel etüülbromiidi hüdrolüüsimise puhul, kui mainitud ainet naatriumhüdroksüüdiga keeta.



Esitatud juhul sarnastuvad alkohol ja tema bromiid raskemetallide, näit. seatina, hüdroksüüdi ja soolaga.



Järjelikult avaldab alkohol nõrga aluselise hüdroksüüdi omadusi; tema ratsionaalne valem omandab selle tõttu järgmise kuju:



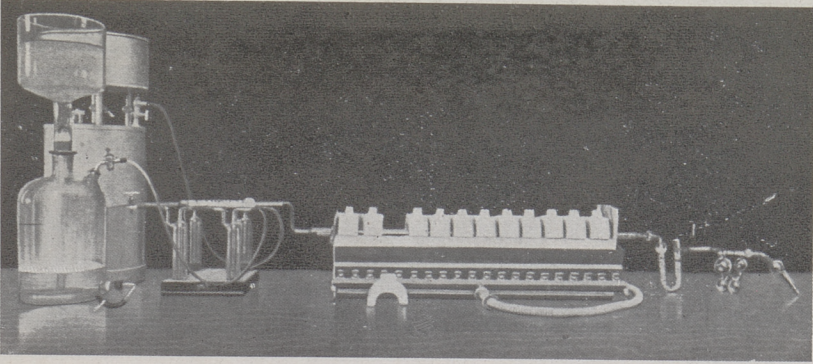
alkoholi ratsionaalne valem,

kus hüdroksüülrühm on teistest aatomitest eraldi paigutatud.

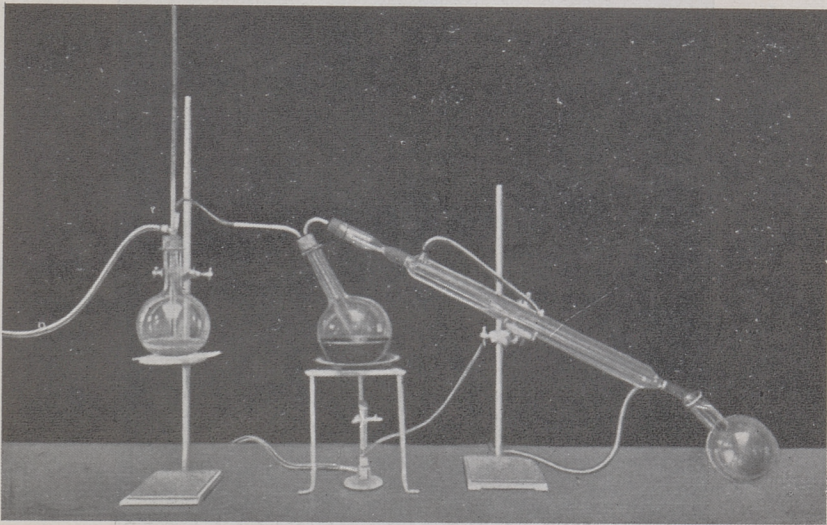
Etüülbromiidi aatomeid ei saa naatriumiga asendada ja alkoholi aktiivne vesiniku-aatom eraldub ühes hapnikuga hüdroksüülina.

Etüülkloriid. Alkohol moodustab „sooli“ paljude hapetega. Etüülkloriid, kergelt lenduv vedelik, tekib otseteel alkoholist ja kloorvesinikgaasist. Kui kloorvesinikuga küllastatud absoluutset alkoholi kinnises torus mõni aasta harilikul temperatuuril seista lasta, heitub vedelik kaheks kihiks, milledest ülemine on etüülkloriid. Kõrgemal temperatuuril toimub see reaktsioon palju kiiremini.

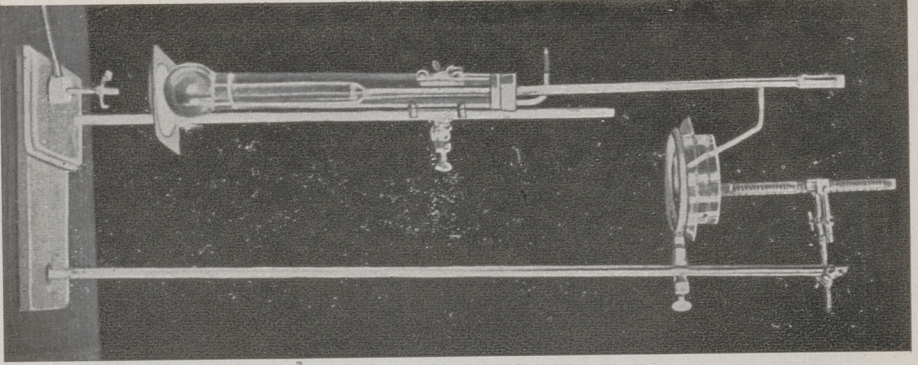
Etüülkloriid C_2H_5Cl (Basil Valentine, XIV aastasajal) on vedelik, kuid keeb juba 12,5° temperatuuril, tema erikaal on 0,921 (0°). Halogeeniühendina põleb ta sinise leegiga. Etüülkloriidi hoitakse ta lenduvuse pärast kinnistes torudes; külmas kohas võib teda klaaskorgiga pudelis



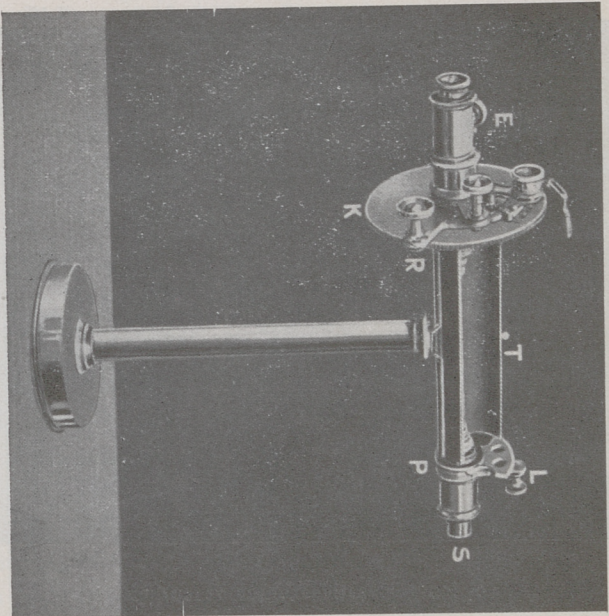
3. joon. Orgaaniliste ainete põletamise ahi.



6. joon. Destilleerimine veeauruga.



4. joon. Victor Meyeri aparat.



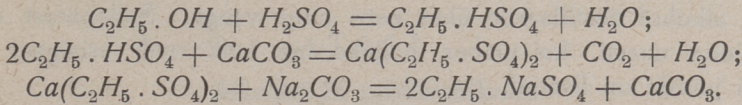
8. joon. Polarimeeter.

alal hoida. Tehniliselt saadakse etüülkloriidi kõrvalsaadusena kloraali valmistamisel. Teda tarvitatakse vähemate operatsioonide puhul anesteetilise ainaena.

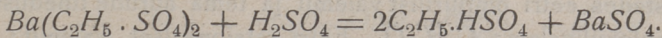
Etüülradikaal.

Etüülsulfaadid. Alkoholi aluselise loomuse illustreerivad kaks etüülsulfaati: üks hapu, teine kesk-„sool“. Hapu sool, mida kutsutakse „etüülväävelhappeks“, moodustub väävelhappe ja alkoholi otsekoheisel reageerimisel, teda on hõlbus isoleerida *Na*-derivaadina, etüülnaatriumsulfaadina.

Väävelhappe ja alkoholi segu soendatakse lahtises kolvis veevannil umbes tundi aega. Etüülvesiniksulfaati jahutatakse, lahjendatakse veega ja keskendatakse suures kausis süsihappu kaltsiumi piimaga; tekkinud kaltsiumisool väärib tähelepanu oma lahustuvuse tõttu vees. *Na*-sool on raskemini lahustuv ja sadestub etüülkaltsiumsulfaadi lahusest, kui sellesse süsihappu naatriumi lahust valada. Etüülvesiniksulfaadi lahust aurutatakse kuni kristalliseerumise alguseni ja lastakse jahtuda; kristallid eraldatakse lahusest ja kuivatatakse urbsel (poroosel) savitaldrikul.

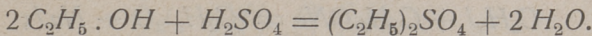


Etüülnaatriumsulfaat, $C_2H_5NaSO_4$, kristalliseerub veega; tal on meeldiv lõhn ja magus maik. Etüülväävelhapet ehk sulfoviinhapet, $C_2H_5HSO_4$, saadakse *Ca*- või *Ba*-soolade lahusest, katiooni sadestamise teel lahjendatud H_2SO_4 -ga. Filtreeritud lahus aurutatakse vaakumis harilikul temperatuuril (konts. väävelhappe kohal), sest kuum vesi laostab sulfaadi. Mõne päeva pärast muutub orgaaniline sool paksuks värvita siirupiks:



Teine, keskne sool, dietüülsulfaat, tekib vähesel määral hapu soola valmistamisel ja teda võib soolveest eetri abil ekstraheerida.

Dietüülsulfaat ehk „viinaõli“ $(C_2H_5)_2SO_4$ on raske, värvita vedelik, keeb 208° temperatuuril.

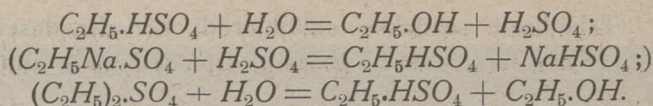


Väävli määramine. Väävli määramiseks etüülsulfaatides kuumutatakse neid naatriumiga, kusjuures tekib naatriumsulfiid; nimetatud produkt ekstraheeritakse veega ja lisatakse seatina-atsetaati juurde; tekib must tinasulfiidi sade.

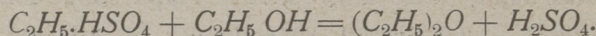
Kvantitatiivselt määratakse väävli baariumsulfaadina.

Etüülsulfaadid hüdrolüüsuvad kergemini kui vastavad haloidid. Kui etüülväävelhapet keeta veega, laguneb ta alkoholiks ja väävelhappeks. Dietüülsulfaat hüdrolüüsib külma vee toimel etüülvesiniksulfaadiks ning alkoholiks ja kuum vee toimel alkoholiks ning väävelhappeks.





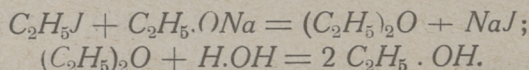
Etüülhapend: harilik eeter. Edasi tõestab alkoholi hüdroksüüdilist loomust vastava hapendi, hariliku eetri, olemasolu. Eeter tekib etüülväävelhappe keetmisel alkoholiga. Väävelhappe seda reaktsiooni ei takista:



Alkoholi ja kontsentreeritud väävelhappe segu, 60 g H_2SO_4 + 40 g alkoholi (90^o/_o), soendatakse 140^o-ni; siis hakkab segu keema, eeter ja vesi destilleeruvad, ja kui lisandada alkoholi niisugusel määral, et temperatuur jääks muutumatuks, siis destilleerub eeter vahet pidamata. Teoreetiliselt võib niisugune reaktsioon kesta lõpmatuseni, sest väävelhappe regenereerub alata ja muudab uue osa alkoholi etüülväävelhappeks. Tegelikult esinevad aga eelmise reaktsiooniga ühes sekundaarsed reaktsioonid: vesi püüab kolvis akkumuleeruda, hüdrolüüsib etüülväävelhapet ja vaba alkohol destilleerub ühes eetri ning veega. Sellepärast alatakse operatsiooni uuesti, kui umbes neljakordne hulk (neli esialgset mahtu) alkoholi juurde on lisatud.

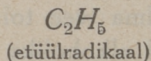
Etüülhapend ehk *eeter* (αιθήρ, ülemine hõre õhk; Valerius Cordus, 1542) on väga lenduv, iseloomuliku lõhnaga vedelik. Tema keemistäpp on 35^o, erikaal 0,736 (0^o). Eeter on väärtuslik lahustaja (vees lahustumatute) rasvade, vaikude ja paljude muude ainete jaoks. Teda tarvitatakse ka anesteetilise vahendina sissehingamisel või kui refrigeranti (külmutit). *Eetri aurud võtavad kergesti tuld ja teda peab lahtisest leegist alati eemal hoidma!*

Arvestades eetri empiirilist valemit ja tema aurude tihedust, saadakse järgmine molekulivalem: $C_4H_{10}O$. Eetri ratsionaalset valemit: $(C_2H_5)_2O$, tõestab tema tekkimine etüüljodiidist ja naatrium-etülaadist (etoksüüdist), kui neid aineid kuumendada kinnises torus. Kui kuumendada eetrit lahjendatud väävelhappega kinnises torus 150^o temperatuuril, siis hüdrolüüsib ta alkoholiks.



Harilikul temperatuuril ei toimi lahjendatud happed ja leelised, samuti ka naatrium ja fosforpentakloriid eetrisse.

Radikaal „etüül“; alküülhüdroksüül. Alkoholi derivaadid ehk tuletised sarnastuvad ühelt poolt veega, teiselt poolt naatrium-vesihapendiga. Naatrium ning vesinik ja aatomiterühm



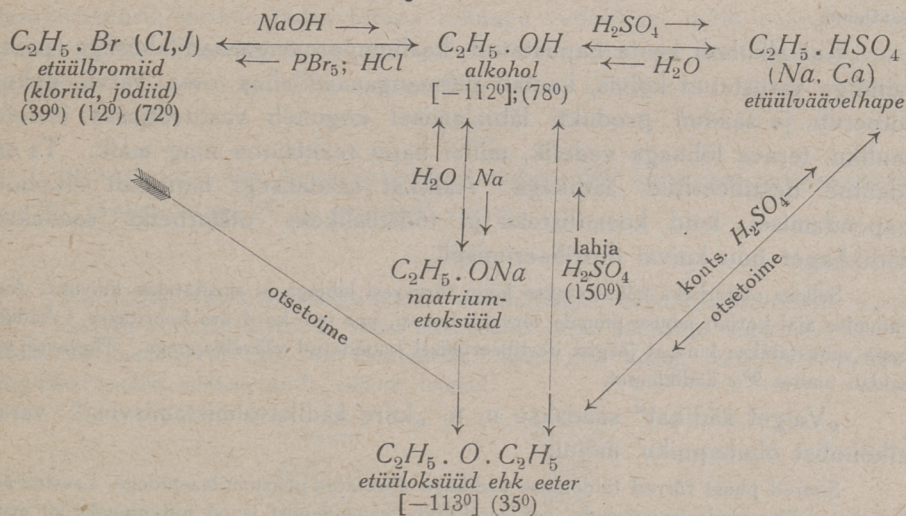
ühinevad ühesuguste aatomiterühmadega ja jäävad muutumatuks mitmesugustes transformatsioonides. Mainitud orgaaniline rühm avaldab nõrga-aluselise radikaali, metallradikaali omadusi¹⁾. Teda võib piltlikult „orgaaniliseks elemendiks“ nimetada. Alljärgnev tabel selgitab ülalkirjeldatud analoogiat:

$Na.OH$	$C_2H_5.OH$	$H.OH$
$Na.ONa$	$C_2H_5.ONa$	$H.ONa$
$Na.Br$	$C_2H_5.Br$	$H.Br$
$Na.HSO_4$	$C_2H_5.HSO_4$	$H.HSO_4$
$Na_2.SO_4$	$(C_2H_5)_2.SO_4$	$H_2.SO_4$
$Na_2.O$	$(C_2H_5)_2.O$	$H_2.O$

Liebig andis sellele püsivale radikaalile (eeter ja $\text{v}l\eta =$ aine. materia) etüüli nimetuse. Etüülradikaali funktsionaalse sarnasuse tõttu leelismetallidega (alkaalidega) nimetatakse teda veel alküülradikaaliks. Radikaalide õpetusel on väga suur tähtsus orgaanilises keemias ja omal ajal nimetas Berzelius süsinik-ühendite keemiat *liitradikaalide keemiaks*.

Tabel I.

Alkohol ja etüülradikaal.



Seletus. Pikk joon näitab, et tema otsas asuvat ainet teisest (noole taga asuvast) võib valmistada. Kahe otsaga nool näitab, et tema otsades asuvad ained on moonduvad, s. t. esimesest võib teist valmistada ja ümberpöörduvalt. Väikesed noolekesed näitavad reaktiive, mille toimel muutused tekivad. Keemistäpid on asetatud kõveratesse, sulamistäpid — nurgelistesse sulgudesse.

1) Radikaali nime tõi keemiasse de Morveau, mõistes sellega elemente, mis oksüüdides hapnikuga seotud on.

III peatükk.

Alkoholi oksüdeerimine ehk hapendamine äädikhappeks.

Ehk alkohol küll vett ja naatriumhüdrosüüdi nii mitmeski suhtes meelde tuletab, läheb ta neist põhjalikult lahku seeläbi, et teda aineks võib muuta, millel on kindlad happe omadused. Ammu tunti fakti, et marjaviin ja õlu lähevad õhu ning soojuse käes seistes hapuks; äädikas, mis seejuures tekib, oli ainuke hape, mida vanad kultuurrahvad tundsid. Selle muutumise loomust ei tuntud vanal ajal, praegu aga nimetatakse seda protsessi hapendamiseks ehk oksüdatsiooniks. Nimetatud protsessi võib tekitada ka harilikkuude hapendajate toimet (Lavoisier, 1794).

Alkoholi hapendumisel tekib vaheproduktina aldehyd , mida allpool lähemalt vaatleme.

Kui alkoholi keeta hapustatud kaaliumpermanganaadilahusega püst-jahutiga varustatud kolvis, kaotab permanganaadilahus oma värvi, dekoloreerub, ja saadud produkti läbiajamisel koguneb vastuvõtjasse iseloomuliku, terava lõhnaga vedelik, millel hapu reaktsioon ning maik. Ta on identne destilleeritud äädikaga. Äädikat saadaksegi harilikult alkoholi hapendamisel, kuid keemilisteks ja tööstuslikeks otstarbeiks saadakse äädikhapet puu kuival destilleerimisel.

Selleks otstarbeks küllastatakse hapu tõrvavesi lubjaga ja aurutatakse kuivaks. Aurutamise ajal korjub lahuse pinnale tõrvakirmekesi, mis iga kord ära kooritakse. Äädikhape vabastatakse kuivast jäägist destilleerimisel koondatud väävelhappega. Tõrvavesi sisaldab umbes 9% äädikhapet.

„Valget äädikat“ saadakse n. n. „kiire äädikavalmistamisviisi“ varal alkoholist õhuhapniku mõjul.

Suured puust tõrred täidetakse äädikaga niisutatud pukspuu-laastudega. Laastud aitavad vedeliku pinda suurendada, mis soodustab hapendamist ja on toitepinnaks ka piskule. Tõrtel on sees aukudega „valepõhjad“ ja seintes (külgedes) põhja lähedal augud, kust õhku sisse pääseb. Laastudele valatakse lahja alkoholi (6–10%-list), mis aeglaselt alla nõrgub. Käärimise ajal tõuseb tõrtes temperatuur, mis tekitab nõrga õhuvoolu alt üles; seeläbi imbub augukeste kaudu uut õhku väljast juurde. Käärimiseks soodsam temperatuur on 30–35° C.

Äädikhappe puhastamine: kristalliseerimine. Lahja äädikhappe destilleerimisel läheb vesi kiiremalt üle ja ettevaatliku fraktsioonimise

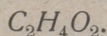
abil võib võrdlemisi kanget hapet saada. Lahja hapet võib ka külmeta-
mise abil koondada. Tegelikult kontsentreeritakse äädikhapet keemilise
meetodi abil (Stahl, 1692). Lahja hape keskendatakse naatriumkarbonaa-
diga ja aurutatakse kuivaks, kuiv jääk aetakse sulaks ja eraldatakse sel
teel veest. Kristalset naatriumatsetaadi-massi destilleeritakse esiteks konts.
 H_2SO_4 -ga ja lõpuks atsetaaditükikestega, mis seob esimesel destilleerimisel
mehaaniliselt kaasakistud väävelhappe. Sel teel saadud hapet kutsutakse
„jää-äädikhappeks“.

Sulamistäpi määramine. Kristalsete ainete puhtuse kriteeriumiks
on sulamistäpi konstantsus. Sulamistäpi määramist toimetatakse harili-
kult kapillaartorukeses. Umbes 5 mm ulatuseni (arvates kinnisulatud otsast)
täidetakse kapillaar peenekshôrutud ainega ja kinnitatakse ta termomeetri alu-
mise osa külge, nii et aine oleks umbes samal kohal elavhõbe-kuulikesega. Ter-
momeetri kuulike ühes kapillaari alumise osaga paigutatakse koondatud vää-
velhappesse ja soendatakse ettevaatlikult, segades väävelhapet klaasis. Sula-
mistäpi juures muutub läbipaistmatu pulber korruga läbipaistvaks ve-
delikuks.

Äädikhappe koosseis ja valem. Veevaba äädikhape sulab $16,6^{\circ}$
temperatuuril, moodustades terava lõhnaga vedelikku, mille erikaal on 20°
puhul 1,050. Soe jää-äädikhape põleb sinaka leegiga süsihapuks gaasiks
ja veeks. Tema empiiriline valem (Berzelius, 1814) on



Aurude tihedus keemispunktist umbes 60° kõrgemal temperatuuril
on 30, molekulikaal 60 ja molekuli valem



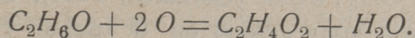
(Keemistäpi lähedasel temperatuuril on äädikhappe molekulid paaristikku koos.)

Samale valemile jõuame ka teisel teel; nimelt annab äädikhape ainult ühe hõbeda-
soola, mis tõendab, et hape on ühealuseline. Empiirilise valemi järele on võimalikud
järgmised soolad, millede Ag % allpool toodud:

valem	Ag %
$CHO \cdot Ag$	78,83
$C_2H_3O_2 \cdot Ag$	64,67
$C_3H_5O_3 \cdot Ag$	54,82
j. n. e.	j. n. e.

Äädikhapu hõbeda analüüs kinnitab teist valemit ($64,67\%$ Ag).

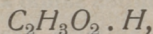
Äädikhape on alkoholist kahe vesinikuaatomi asenduse läbi ühe
hapnikuaatomiga saadud.



Aädikhappe keemiline loomus: atsetüülradikaal.

Atsetaadid: aädikhappe ratsionaalne valem. Äädikhappe laostab leelis-süsihappesooli ja moodustab leelismetallide atsetaate. *Kaaliumatsetaat*, $K \cdot C_2H_3O_2$, on niiskust neelav valge, kergesti lahustuv kristalne aine, mida valmistatakse aädikast ja puutuhast; teda tarvitasid roomlased arstirohuna. $Na \cdot C_2H_3O_2 + 3H_2O$, valge kristalne sool, sulab 59° temperatuuril; kõrgema soojuse puhul vabaneb kristallisatsiooniveest. *Ammooniumatsetaat*, $NH_4C_2H_3O_2$ sulab 89° temperatuuril (*liquor ammonii acetici*); tarvitusel higistama ajava vahendina.

Nende soolade moodustamine näitab, et aädikhappes, nagu alkoholiski, üks vesinikuaatom on aktiivsem kui teised, ja mainitud hapet võib ärgmise ratsionaalse valemiga kujutada,

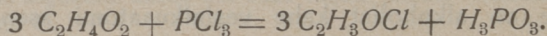


analoogiliselt aluselisele hüdroksüüdile. Ent tähelepanu äratav, et see eriline vesinikuaatom on aädikhappes palju aktiivsem kui alkoholis. Naatriumatsetaat moodustub palju kergemini kui naatriumalkoholaat ja ta on ka palju püsivam: atsetaati võib veega soendada, ilma et see sool laguneks.

Atsetaadid on kõige vanemad kunstlikult valmistatud soolad. Juba vanad kreeklased valmistasid *aluselist vaskatsetaati* ehk *vaserohelist* ($Cu \left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ C_2H_3O_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$). Nad lasksid vaskplaatidel viinamarja-kestasid seista: suhkru käärimisel tekkinud aädikhape toimib õhu käes vasesse, tekitades rohelist soola. Aluselistest atsetaatidest nimetame veel *tinasoola*, mida kauplustes *seatinaädika* nime all tuntakse, $Pb \left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ C_2H_3O_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$; teda tarvitatakse orgaaniliste hapete seatinasoolade valmistamiseks. Neutraalset seatina-atsetaati nimetatakse *seatinasuhkruks*; teda tarvitatakse peaaesjalikult seatinavalge valmistamiseks. Ta moodustab puhtal kujul värvituid, läikivaid prisma-kujulisi kristalle, on lägemagus ja mürgine.

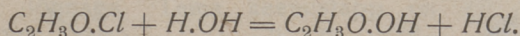
Alumiiniumatsetaati tarvitatakse prisseldamiseks (peitsimiseks).

Fosforkloriidi toime; atsetüülkloriid. Äädikhape reageerib fosforhaloididega samuti nagu alkoholgi. Kui üks osa jää-äädikat segada poole osa fosfortrikloriidiga, läheb segu kuumaks ja mõne aja pärast heitub segu kahte kihti: ülemise moodustab klooriderivaat ühes vähese osa muutumatu trikloriidiga, alumise — fosforis- ja aädikhapped:

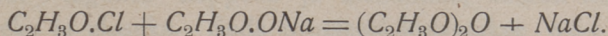


Atsetüülkloriid, $CH_3 \cdot COCl$ (Gerhardt, 1851), on värvita vedelik, mis keeb 51° temperatuuril, tema erikaal on 0° puhul 1,130, ta aurub õhu

käes ja mõjub hävitavalt loomaringtaimede kudedesse. Analüüs ja auru- tihedus annavad järgmise molekulivalemi: C_2H_3OCl ; fosforkloriidide toime äädikhappesse sarnaneb pentabromiidi toimega alkoholisse; mõlemal juhul asendub hüdroksüül halogeeniga. *Hüdroksüüli leidmiseks nii alkoholis kui happes tarvitatakse fosforhaloide.* Atsetüülkloriidi hüdrolüütiline la- gunemine on analoogiline etüülbromiidi lagunemisele. Kui valada atse- tüülkloriidi külma vette, siis langeb ta alguses põhja, hakkab aga see- peale lahustuma, genereerides soojust. Lõpuks on lahuses äädik- ja soolhapped:



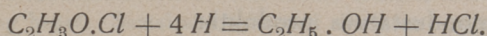
Atsetüüloksüüd ehk äädikhappe anhüdriid. Kuna etüüljodiidist ja naatriumalkoholaadist tekib etüüloksüüd, võib analoogia põhjal ole- tada, et atsetüülkloriidist ja naatriumatsetaadist tekib atsetüüloksüüd. Ehk eetri ja atsetüüloksüüdi saamisviisid küll on analoogilised, lähe- vad nende omadused ometi täiesti lahku. Atsetüüloksüüd ühineb kii- resti veega, andes äädikhapet, mille tõttu teda ka äädikhappe an- hüdriidiks kutsutakse:



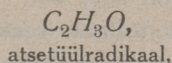
Äädikhappe anhüdriid on värvita vedelik, keemistäpp 138° ; erikaal 20° puhul 1,073. Nagu kloriidki hüdrolüüsib ta äädik- happeks.

Äädikhappe redutseerimine alkoholiks. Äädikhapet ei saa harilik- kude redutseerivate ainetega alkoholiks muuta. Selleks tarvitatakse kaud- set teed. Kui väike hulk atsetüülkloriidi või oksüüdi suure hulga naat- riumamalgamaiga kontakti jätta, taandub ta pikkamööda alkoholiks vesi- niku toimel, mis õhuniiskusest tekkinud.

Atsetüülkloriidi saame kergesti äädikhappet, nii et see reduktsioon on vastupidine alkoholi hapendumisele äädikhappeks.



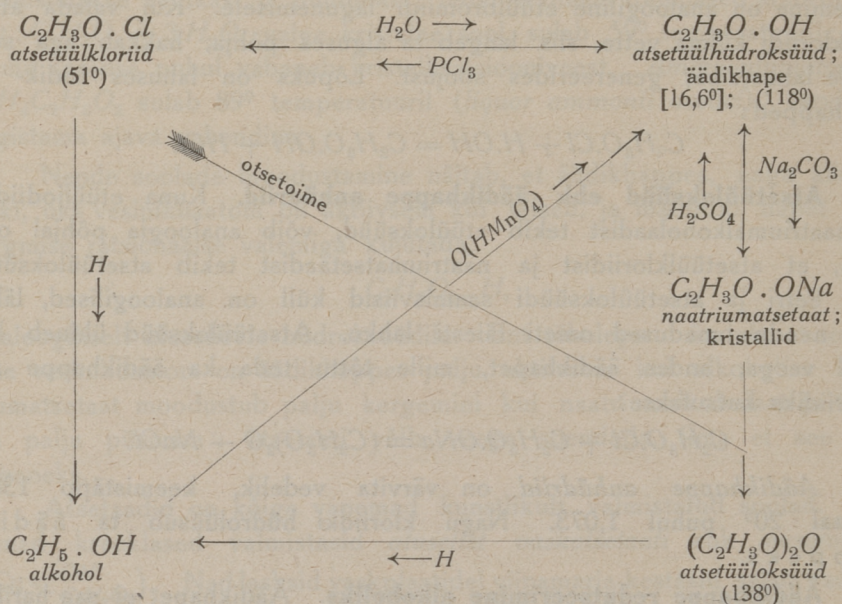
Atsetüüli radikaal. Kirjeldatud reaktsioonidest selgub, et see on etüülradiikaal, mis muutub alkoholi hapendamisel, tekitades oksüdeerit- tud radikaali



kus kaks vesinikuaatomit on asendatud ühe hapnikuaatomiga. Seda ra- dikaali nimetatakse atsetüüliks, nii et äädikhape on atsetüüli hüdroksüüd. See negatiivne radikaal, mis tekib positiivse etüüli vesiniku asendusel hapnikuga, on anorgaaniliste hapete radikaali taoline. Temaga seotud hüdroksüüli kutsutakse h a p p e l i s e k s h ü d r o k s ü ü l i k s.

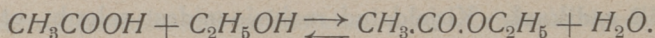
Tabel II.

Äädikhape ja atsetüülradikaal.



Etüülatsetaat.

Etüülatsetaadi valmistamine. Kui absoluutset alkoholi ja äädikhapet segada, ühinevad nad uueks keskseks ühendiks, kusjuures segu happesus väheneb; ühinemise reaktsioon ei toimu lõpuni, sest et eristuv vesi hüdrolüüsib moodustatava produkti:

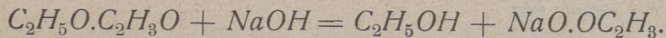


Tasakaalu jõuab reaktsioon siis, kui $\frac{2}{3}$ happest ja alkoholist on ühinenud; sest momendist alates toimub reaktsioon vastupidises sihis sama kiirelt. Harilikul temperatuuril on reaktsiooni kiirus õige väike ja tasakaalu jõuab segu umbes kuue aasta pärast, kuid temperatuuri kõrgenemine kiirustab seda reaktsiooni ja 100° temperatuuril on umbes nädala pärast tasakaaluni jõutud. Ühinemisprotsessi võib veel enam kiirendada kangete hapete juurdelisamisega; kiirendajaks ehk katalüütiliseks teguriks on sel juhul vesinikuioonid.

Reaktsiooni kiiremaks lõpuleviimiseks küllastatakse üks veerand alkoholi ja äädik-
 happe segust (molekulaarses proportsioonis) gaasilise kloorvesinikuga ja segatakse ülejää-
 nud kolmveerandiga. Segu keedetakse 1–2 tundi püstjahutiga varustatud kolvis. Peale
 jahtumist segatakse vedelik keedusoolaga ja veega: alkohol ja äädikhape lahustuvad sool-
 vees, kuna etüülatsetaat ei lahustu; sooltee raskemat kihti võib lahutuslehtri abil eral-
 dada. Seda protsessi kutsutakse „väljajasoolemiseks“ (высаливание, Aussal-
 zung, salting out).

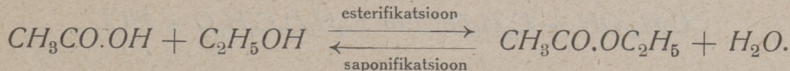
Etüülatsetaadi koosseis, tema hüdrolüüs. Etüülatsetaat ehk äädik-
 happe ester (saksa keelest: Aether ja Säure) on värvita, neutraalne vede-
 lik, iseloomuliku lõhnaga. Tema keemistäpp on 77° C., külmumist.
 -84° , erikaal 0,907, 15° temperatuuril. Empiiriline valem on C_2H_4O ,
 aurutihedus 44, mis vastab molekulivalemile $C_4H_8O_2$. Tekkimisviisi jä-
 rele on tema ratsionaalne valem $C_2H_3O.O C_2H_5$. Seda valemit tõestab
 estri hüdrolüüs keetmisel naatriumhüdrosüüdi lahusega, kuni estri lõhna
 enam tunda ei ole. Alkoholi võib kohe läbi ajada ja peale väävelhappe
 juurdelisamist (tuntava hapu reaktsioonini) destilleerub soendamisel ka
 äädikhape.

„Eetersool“ lagunes happeks ja alkoholiks, samuti kui metallsool
 laguneb happeks ja aluseks. Seda protsessi kutsutakse seebistumi-
 seks ehk saponifikatsiooniks, reaktsiooni sarnasuse tõttu seebikeetmisel
 toimuva reaktsiooniga:



Esterifikatsioon.

Estrite moodustumist lähemalt uurides leiti, et reaktsioon happe ja alkoholi vahel
 kunagi lõpuni ei toimu, vaid et alati osa hapet ja alkoholi vabaks jääb, vaatamata reakt-
 siooni kestuse peale. Reaktsioonis eristuv vesi toimib estrisse, seebistades seda ja rege-
 nereerides alkoholi ning hapet. Samal ajal toimuvad siin kaks reaktsiooni vastupidistes
 suundades ja moondumise kiirus võrdub nende kahe reaktsiooni kiiruste vahega.



Seesugune pöörduv reaktsioon jõuab tasakaalu, kui seebistamise kiirus võrdub es-
 terifikatsiooni kiirusega.

Olgu teatud momendil t molekulaarsed kontsentratsioonid C_1 (hape), C_2 (alkohol),
 C_3 (ester) ning C_4 (vesi) ja esterifikatsiooni kiirus v_1 ning seebistumise kiirus v_2 , siis võime
 masside toime seaduse alusel kirjutada:

$$v_1 = k_1 \cdot C_1 \cdot C_2; \quad v_2 = k_2 \cdot C_3 \cdot C_4,$$

kus k_1 ja k_2 on mainitud reaktsioonide kiiruste jäävad (konstandid).

Moondumise kiirus (V) võrdub kahe reaktsiooni kiiruste vahega, nimelt,

$$V = v_1 - v_2 = k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - k_2 \cdot C_3 \cdot C_4;$$

tasakaalu jõuab reaktsioon siis, kui resultant (V) võrdub nulliga: $V = v_1 - v_2 = 0$, järjekult iseloomustab antud tasakaal-reaktsiooni järgmine valem:

$$k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 = k_2 \cdot C_3 \cdot C_4 \text{ või } \frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2} = \frac{k_1}{k_2} = K.$$

K nimetatakse *tasakaalu jäävaks* (konstandiks). Kui gramm-molekul alkoholi (46 g) on segatud gramm-molekul äädikhappega (60 g), siis on algkontsentratsioonid C_1 ja C_2 võrdsed 1-ga; kuna C_3 ja C_4 samal ajal on võrdsed 0-ga, märgime x -ga selle osa g-m. alkoholist (või happest), mis aja kestusel t on esteritseeritud:

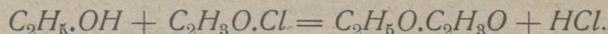
Aeg	Hape (C_1)	Alkohol (C_2)	Ester (C_3)	Vesi (C_4)
0	1	1	0	0
t	$1-x$	$1-x$	x	x

Siit leiame moondumiskiiruse momendil t (kui temperatuur on $6-90^\circ \text{C}$):

$$v = k_1(1-x)^2 - k_2x^2 = 0, \text{ või } \frac{(1-x)^2}{x^2} = \frac{k_2}{k_1}.$$

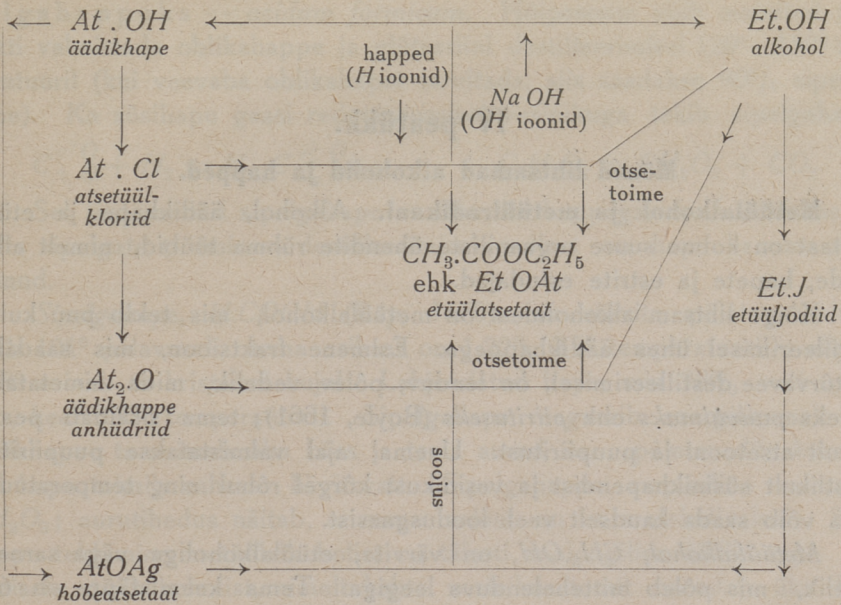
Katsed näitavad, et $\frac{k_2}{k_1}$ võrdub 0,25; arvutamisel leiame siis, et $x = \frac{2}{3}$, tähendab, tasakaalus sisaldab antud süsteem: $\frac{1}{3}$ g-mol. alkoholi + $\frac{1}{3}$ g-mol. äädikhapet + $\frac{2}{3}$ g-mol. estrit + $\frac{2}{3}$ g-mol. vett

Atsetüülkloriidi toime äädikhappe anhüdriidisse ja alkoholisse: aluseline ja happeline hüdroksüül. Kui atsetüülkloriidi segada absoluutse alkoholiga, tekib käre reaktsioon, kusjuures eristub HCl -gaas. Kui lahjendada saadud produkti veega ja keskendada soodaga, tundub etüülatsetaadi lõhna. Estrit võib „välja soolata“ ja karakteriseerida, nagu eespool kirjeldatud:



Atsetüüliradikaal asub siin vesiniku kohale. Korrates sama katset äädikhappega, ei ilmu mingit reaktsiooni: atsetüülkloriid ei toimi äädikhappesse, järjekult osutub atsetüülkloriid reaktiiviks alkoholsele hüdroksüülile. Kui hüdroksüül on leitud fosforpentakloriidi abil, katsutakse ainet *atsetüülkloriidiga*: on meil tegemist happelise hüdroksüüliga, siis ei ilmu mingit reaktsiooni, kui aga aluselise ga (alkoholsega), siis eristub kloorvesinik.

Tabel III.
Etüülatsetaat.



Seletus: *At* tähendab atsetüülradikaali ja *Et* — etüülradikaali.

IV peatükk.

Mõned lihtsamad alkoholid ja happed.

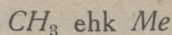
Metüülalkohol ja metüülradikaal. Alkohol, äädikhape ja etüül-atsetaat on kolme suure orgaaniliste ühendite rühma tüübid, nimelt alkoholide, hapete ja estrite esindajad.

Kõige lihtsam alkoholidest on metüülalkohol, mis tekib puu kuival destilleerimisel ühes äädikhaptega. Esimene fraktsioon, mis saadakse puutõrvavee destilleerimisel, on lenduv, põlev vedelik, mida nimetatakse tooreks *puuvaimuks* ehk *piirituseks* (Boyle, 1661); tema sisaldab peaaegjalikult atsetooni ja puupiiritust. Uuemal ajal valmistatakse puupiiritust kunstlikult süsinikhapendist ja vesinikust kõrgel rõhul ning temperatuuril. Teda võib saada kaudselt veel loodusgaasist.

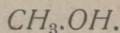
Metüülalkohol, CH_3OH , on värvita, etüülalkoholiga väga sarnane vedelik, mis põleb mittehelenduva leegiga. Tema keemistapp on 65° , erikaal 0,796, 20° temperatuuril. Teda tarvitatakse viinapiirituse denatureerimiseks, aniliinvärvide ja formaliini valmistamiseks. Metüülalkoholi keemilised omadused on etüülalkoholi omadustele vastavad; ta on aegmürgisem kui etüülalkohol. Naatrium lahustub temas, moodustades kristalset ühendit, mis kuumendamisel annab valge amorfse pulbri — naatrium-metoksuüdi ehk *Na*-metüülalkoholaadi. Vee toimele hüdrolyüsub see naatriumhüdroksüüdiks ja alkoholiks. Fosforhaloidide ja hapete toime suhtes tuletab metüülalkohol ka etüülalkoholi meelde.

Metüüljodiidi, CH_3J , valmistatakse samal teel kui etüüljodiidigi; tema keeb 44° temperatuuril, erikaal 2,27, 25° soojusel. *Metüülväevelhape*, CH_3HSO_4 , on siirupvedel, kuna metüülnaatriumsulfaat, CH_3NaSO_4 , moodustab pehmeid kristalle. *Metüülkloriid*, CH_3Cl , on magusa lõhnaga gaas.

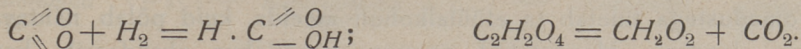
Kui füüsilised omadused ja lahkuminevad koosseisus maha arvata, siis võib kõike seda, mis etüülalkoholi ja tema derivaatide kohta öeldud, ka metüülpiirituse ja tema derivaatide kohta maksvaks pidada. Kõige lihtsam alkohol on seega metüüli radikaali hüdroksüüd,



(Dumas ja Péligot, 1834, $\mu\epsilon\theta\nu$ — viin ja $\upsilon\lambda\eta$ — puu). Tema ratsionaalne valem on

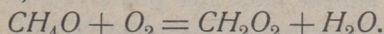


Sipelgahape ja tema soolad. Kui metüülalkoholi keeta hapu permanganaadi lahusega, oksüdeerub ta osalt süsihapuks gaasiks ja veeks, osalt aga produktiks, mis äädikhappe sarnane ja mida kutsutakse sipelgahappeks -- *acidum formicum*. Hõlpsamini võib mainitud produkti valmistada oblikahappe ja glütseriini destilleerimisel 120°—130° temperatuuril (kui veevaba oblikahapet tarvitada, siis saadakse 90% sipelgahape). Ka süsihapu gaasi redutseerimisel vesinikuga tekib sipelgahape:



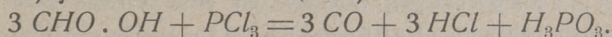
Sel teel saadud sipelgahape on identne happega, mida saadakse punaste sipelgate (*formicae*) destilleerimisel; sellest on hape ka oma nime saanud.

Sipelgahape, $H.COOH$ (Ray, 1670), on värvita põletav vedelik, keeb 101° palavusel; tema erikaal on 1,223, (15° temperatuuril); allpool + 8° esineb ta kristalsel kujul. Lahjendatud hape, mis 23% vett sisaldab, keeb 107° temperatuuril. Sipelgahape reageerib energilisemalt kui äädikhape; ta suitseb õhu käes ja tema aurud on „põletavad“; koondatud hape toimib nahasse hävitavalt. Sipelgahappe empiiriline valem on CH_2O_2 ; aurutihedus näitab, et sama valem on ka molekulivalem. Selle happe tekkimine metüülalkoholist on täiesti analoogiline äädikhappe tekkimisele etüülalkoholist, nimelt kahte vesinikuaatomit asendab üks hapnikuaatom:



Sipelgahappe sooladest on tähtsamad järgmised: *Naatriumformiaat*, $H.COONa + H_2O$, kristalne aine, naatriumatsetaadi analoog. *Baariumformiaat*, $Ba(CHO_2)_2$, valmistatakse atsetaadist ja karbonaadist; tähtis redutseeriv aine. Olgugi, et sipelgahappe sarnasus äädikhappega on peaaegu samasugune kui metüül- ja etüülalkoholidel, erinevad nad tunduvalt teineteisest reaktsioones oksüdeerivate ja dehüdreerivate vahenditega: nad lagunevad otsekohe konts. H_2SO_4 toimel kvantitatiivselt CO -ks ja veeks; nende kiire oksüdeeruvuse tõttu osutuvad nad mõjurikkaiks taandavaiks aineiks; formiaadid redutseerivad keskses lahuses hõbedasooli hõbedaks.

Analoogiliselt äädikhappele võib oletada formüülradikaali, CHO , kloriidi ja anhüdriidi tekkimist fosfortrikloriidi toimel, kuid neid pole korda läinud valmistada. Oodatav produkt laguneb silmapilkselt süsinikhapendiks (CO) ja kloorvesinikuks (HCl).



Kui selle anomaalia maha arvame, võib öelda, et sipelgahape on äädikhappe täielik analoog.

Propüülalkohol, propioonhape ja kõrgemad alkoholid ning happed. Suhkru alkoholilisel käärimisel tekib mitu alkoholi, mis keemili-

selt sarnased metüül- ja etüülalkoholiga, kuid keevad kõrgemal temperatuuril. Vees on nad raskesti lahustuvad ning moodustavad veega piimja lõppfraktsiooni piirituse puhastamisel; veevaba kõrgemate alkoholide segu nimetatakse puskarõliks (Fuselöl) [Scheele, 1785]. Puskarõlist saadakse destilleerimisel esimesena etüülalkoholi analoog — propüülalkohol, $C_3H_7.OH$ (Chancel, 1853), mis moodustab umbes 3% kartulitest valmistatud puskarist. Tema k. t. on 97° ja erikaal 0,807 (15°). Keemiliste omadustega tuletab ta etüülalkoholi meelde, kuid põleb nähtava helenduva leegiga. Hapustatud permanganaadilahus oksüdeerib kergesti propüülalkoholi; saadud hape erineb äädikhappest seeläbi, et ta ei lahustu kloorkaltsiumi-lahuses, vaid „sooldub välja“ õlisarnase kihina ($\rho\lambda\omega\tau\omicron\varsigma \pi\lambda\omicron\nu$ — esimene õli või rasv). Propüülalkoholi leidub ka puutõrva-vees.

Propioonhape, $C_2H_5.COOH$, on värvita, hapuka lõhnaga vedelik. Veevaba hape keeb 141° palavusel, külmub -19° temperatuuril, erikaal 1,017 (0°)

Butüülalkohol, $C_4H_9.OH$ (Lieben ja Rossi, 1869), on väga vastiku lõhnaga vedelik, keeb 117° temperatuuril, moodustab umbes 6% puskarõlist. Nimetatud alkoholi saadi esimest korda võihappe aldehüüdi taandamisel. Temale vastav *butüür-* ehk *võihape*, $C_3H_7.COOH$, on õlikas, terava lõhnaga vedelik; k. t. = 162° . Võihape leidub estrina värskes võis (butyrum), millest teda aga puhtal kujul raske on valmistada. (Võirasv sisaldab 3–4% hapet.) Võihapet leidub peale selle veel lihamahtlas ja higis. (Võihappeid on kaks; sellest allpool pikemalt.)

Amüülalkohol (normaalne), $C_5H_{11}.OH$, keeb 137° temp.; temale vastab palderjanihape, $C_4H_9.COOH$, (k. t. 186°).

Estrid. Ülakirjeldatud alkoholide ja hapete estrid on meeldiva lõhnaga vedelikud ja neid tarvitatakse alkoholilahuses puuvilja essentsidena. Paljude puuviljade lõhn onest estritest, mida nad sisaldavad. Näiteks iseloomustab propüülatsetaat pirnisid, amüülatsetaat — jargonellpirne ja etüülbutüraat tuletab ananase lõhna meelde.

Sipelgahappe etüülestrit, $H.COOC_2H_5$ (keeb 55° temp.), tarvitatakse kunstliku rummi ja arraki valmistamiseks.

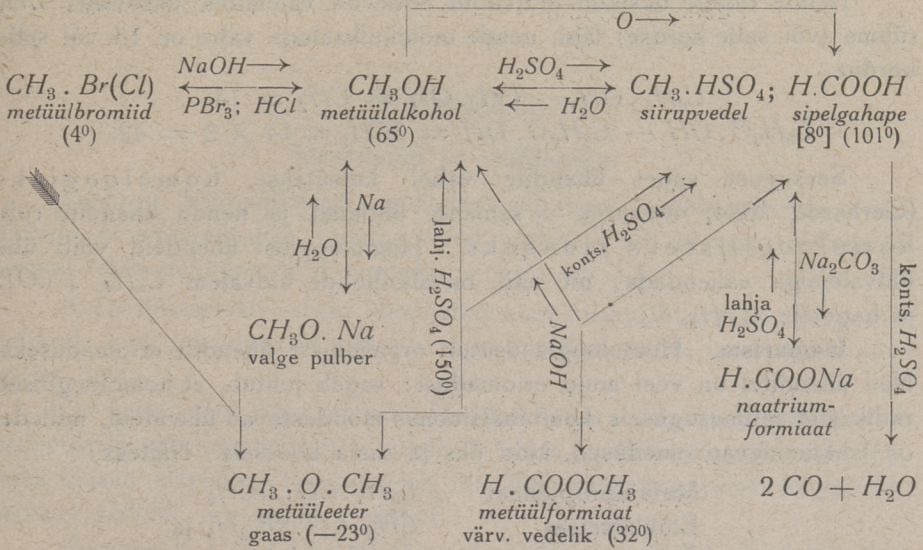
Hapetest leiduvad mõned looduses vabade hapetena, paljud aga estritena; näiteks koostub (*mee-*)vaha vabast tserotiinhappest ja palmitiinhappe müritsüülestrist.

Palmitiinhape, $C_{15}H_{31}.COOH$, on valge kristalne aine, s. täpp = 62° , k. t. = 356° , leidub palmiõlis. *Tserotiinhape*, $C_{25}H_{51}.COOH$, s. täpp = 78° . *Melissiil-* ehk müritsüül-alkoholi koosseis on $C_{30}H_{61}.OH$. *Steariinhape*, $C_{17}H_{35}.COOH$, sulab 68° temperatuuril.

Palmitiin- ja steariinhape moodustavad glütseriin-estritena loomarasva tähtsama osa.

Tabel IV.

Metüülalkohol ja sipelgahape.



Homologia ja isomerism.

Homoloogilised read. Etüülalkohol ja äädikhape on alkoholide ja hapete tüübid, mis moodustavad kaks paralleelset rida; nende ridade üksikud liikmed on väga sarnased oma keemilistes omadustes.

Nende kahe rea esimesed (madalamad) liikmed on meeldiva lõhnaga vedelikud, mis vees kergesti lahustuvad. Mida enam süsinikuaatomite arv molekulis kasvab, seda enam kahaneb lahustuvus vees: vedelikud muutuvad venivaiks, õlisarnasteks; lõhn läheb kibedamaks ja teravamaks. Alkohol ja hape, mis sisaldavad 16 süsinikuaatomit, nimelt tsetüülalkohol ja palmitiinhape, on vahasarnased, kristalsed ained.

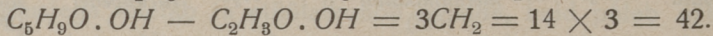
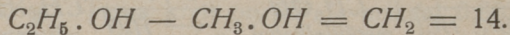
Äädikhappe rea happeid nimetatakse rasva- ehk alifaatseteks (ἀλειφαρ — rasv) hapeteks, sest et nende kõrgemad esindajad leiduvad rasvades ja nimetatud rida kannab ka rasva- ehk alifaatse rea nime.

Alkoholid ja happed kui orgaanilised hüdroksüüdid on analoogilised leelishüdroksüüdididele ja anorgaanilistele oksühapetele. Koosseisu suhete poolest väärivad need ühendid tähelepanu:

Metüülalkohol	(66°) CH_3OH	\longleftrightarrow	sipelgahape	(101°) $CHO \cdot OH$
Etüülalkohol	(78°) C_2H_5OH	\longleftrightarrow	äädikhape	(118°) $C_2H_3O \cdot OH$
Propüülalkohol	(97°) $C_3H_7 \cdot OH$	\longleftrightarrow	propioonhape	(141°) $C_3H_5O \cdot OH$

Butüülalkohol	(117 ^o)	$C_4H_9.OH$	\longleftrightarrow	butüür- ehk võihape	(162 ^o)	$C_4H_7O.OH$
Amüülalkohol	(138 ^o)	$C_5H_{11}.OH$	\longleftrightarrow	palderjanihape	(186 ^o)	$C_5H_9O.OH$
Tsetüülalkohol	(344 ^o *)	$C_{16}H_{33}.OH$	\longleftrightarrow	palmitiinhape	(356 ^o)	$C_{16}H_{31}O.OH$
	[49 ^o]					

Nende ridade üksikud indiviidid erinevad valemites üksteisest CH_2 rühma (või selle kordse) läbi, nende molekulkaalude vahe on 14 või selle kordne.



Seesugust suhet ühendite vahel kutsutakse homoloogiaks (Gerhardt, 1844, $\delta\mu\delta\lambda\omicron\gamma\omicron\varsigma$ = samane, ühtlane) ja nende ühendite ridu homoloogilisteks ridadeks. Homoloogilisi ühendeid võib ühe üldvalemiga väljendada; nii näit. on alkoholide üldvalem $C_nH_{2n} + 1.OH$ ja hapetel: $C_nH_{2n}O_2$.

Isomerism. Homoloogia osutub orgaaniliste ühendite eriomaduseks. Neil ühenditel on veel muid eriomadusi: sageli juhtub, et homoloogilised radikaalid mitmesuguseis kombinatsioones moodustavad ühendeid, millel on lahkuminevad omadused, kuid üks ja sama koosseis. Näiteks:

Metüülpropionaat	$C_2H_5.CO.OCH_3$
Etüülatsetaat	$CH_3.CO.OC_2H_5$ ja
Propüülformiaat	$H.CO.OC_3H_7$.

Neil kõigil on sama empiiriljne valem C_2H_4O . Sääraseid ühendeid, millel sama koosseis, kuid lahkuminevad omadused, nimetatakse isomeerseteks ühenditeks ehk isomeeriidideks ($\dot{\iota}\sigma\omicron\varsigma$ sama suur, võrdne $\mu\acute{\epsilon}\rho\omicron\sigma$ — osa).

*) Tsetüülalkohol ja palmitiinhape lagunevad osaliselt keetmisel hariliku rõhu all

V peatükk.

Atsetamiid ja etüülamiin.

Leelised hüdrolüüsivad etüülatsetaadi tema osahenditeks; võiks oletada, et ammoniaakki toimib samal viisil, kuid ammoniumatsetaadi asemel tekib dehüdreeritud produkt, atsetamiid.

Kui etüülatsetaati valada koondatud ammoniaaki, ei segune esialgu vedelikud, kuid loksutamisel muutub segu homogeenseks; talvel tuleb segu soojas hoida.

On segu mõni päev seisnud, destilleeritakse teda: esmalt destilleerub ammoniaak, siis ammoniaagi ja alkoholi lahus, millele järgneb vesi. Lõpuks tõuseb elavhõbe termomeetris üle 200° ning kogujasse valgub õli-sarnane vedelik, mis peagi kristallub.

Atsetamiid, $CH_3CO.NH_2$ (Dumas, 1847), on värvita, kristallne aine, sulab 82° temperatuuril ja keeb 222° kuumuses, ta lahustub alkoholis ning vees ja on väga hügrooskoobiline. Puhas aine on lõhnata.

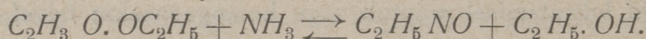
Lämmastiku kvalitatiivne ja kvantitatiivne määramine. Atsetamiid sisaldab süsiniku, vesiniku ja hapniku kõrval veel lämmastikku. Lämmastiku leidmiseks on kaks meetodit. Esimese järele segatakse orgaaniline aine peenekshõõrutud naatronlubjaga ja kuumutatakse katseklaasis punaseks: kui aine sisaldab lämmastikku, siis eraldub see ammoniaagina, mida tõestatakse harilikkude meetoditega (lõhn, lakmuspaberi värvumine). Mõnede lämmastikuühendite analüüsiks ei kõlba see katse; siis tarvitatakse teist meetodit: väikeses katseklaasis kuumutatakse ainet *Na*-ga ja kui käreدام reaktsiooni periood möödunud, kuumutatakse veel (punaseks aetuna) vähemalt $\frac{1}{2}$ min. Reaktsiooni tagajärjel muutub lämmastik naatriumtsüaniidiks. Kuum katseklaas pistetakse külma veega täidetud kausikesse: klaasi põhi praguneb, sulatis langeb kausi põhja; tsüaniidilahus kurnatakse ja keedetakse kahe- ning kolmevalentse rauasoola-lahusega, millele tublisti leelist juurde on lisatud. Kui saadud lahust soolhappega hapustada, saadestub berliini sinine.

Lämmastiku kvantitatiivne määramine. a. Dumas' meetodi järele põletatakse aine vasehapendiga süsihappu gaasi voolus. Saadud gaasid juhitakse üle punaseks aetud (kuumendatud) vaskvõrgu, et lämmastikuhapendeid laostada, ja kogutakse mõõttorusse. Enne mõõtmist absorbeeritakse CO_2 kaaliumhüdroksüüdi lahusega. Lämmastiku

kaal arvutatakse kogutud lämmastiku ruumalast. Kirjeldatud meetodit nimetatakse vee absoluutseks meetodiks.

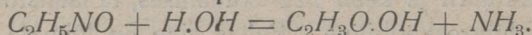
b. Kjeldahli meetodit tarvitatakse peamiselt toiduainete ja füsioloogiliste produktide analüüsimisel. Analüüsitav aine soendatakse koondatud väävelhappega, kuni ta on täielikult oksüdeerunud. Lämmastik annab ammoniaagi, mis väävelhappega ühinedes muutub ammooniumsulfaadiks. Väävelhappe ja ammooniumisoola segu keskendatakse naatriumhüdroksüüdiga, lisandatakse veel küllaldaselt naatriumhüdroksüüdi ja destilleeritakse. Destillaat (lahja ammoniaak) kogutakse mõõdetud happesse. Vahe happe (kanguses) hulgas enne ja pärast ammoniaagi absorbeerimist määrab ammoniaagi hulga, millest arvutamisel lämmastiku hulk teada saadakse. Oksüdeerimist kiirendatakse mõnede ainete, nagu elavhõbeda, kaaliumsulfaadi jm. juurdelisamisega.

Atsetamiid, äädikhape ja NH_3 ; atsetamiidi hüdrolüüs. Atsetamiidi empiiriline valem, C_2H_5NO , on, nagu tema auru tihedus näitab, ühtlasi ka tema molekulivalem. Atsetamiidi tekkimine efüülatsetaadist sünnib järgmise tasakaal-võrrandi järele:

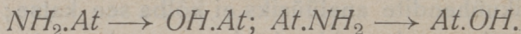


Kui keeta atsetamiidi naatriumhüdroksüüdi lahusega, eraldub lämmastik ammoniaagina; hapustades saadud lahust lahjendatud väävelhappega saadakse destilleerimisel äädikhape. Kui samuti keeta atsetamiidi lahjendatud väävelhappega ja destilleerida segu, läheb kogujasse äädikhape ja kolbi jääb ammooniumsulfaat.

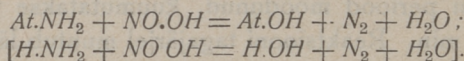
Atsetamiid hüdrolüüsuhõlpsasti:



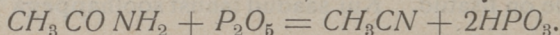
Et atsetamiidi saadakse äädikhapest ja teda uuesti võib äädikhappeks muuta, peab ta sisaldama atsetüülradikaali, tähendab, tema ratsionaalvalem on $C_2H_3O.NH_2$. Nii siis tekib amiid happe hüdroksüüli asendusel amidogeeniga. Atsetamiidi võib vaadelda ka kui ammoniaaki, milles üks vesinikuaatom on asendatud atsetüüliga: $-NH_2$ At; seda vaadet kinnitab atsetamiidi reageerumine salpeetrishappega: lämmastik eraldub gaasina ja amidogeenirühm moondub hüdroksüüliks:



See reaktsioon on täiesti analoogne lämmastiku valmistamisele ammooniumnitriidist



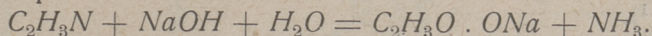
Atsetonitriil. Atsetamiidi võib veel dehüdreerida: kui teda umbes 2 ruumala P_2O_5 -iga segada ja ettevaatlikult soendada jahutiga ühendatud kolvis, siis destilleerub värvita vedelik, kuna kolbi jääb meta-fosforhape.



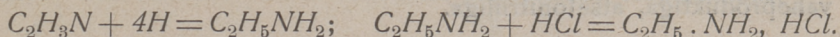
Atsetonitriil ehk metüülsüaniid, $CH_3.CN$ (Dumas, 1847), on värvita, lenduv vedelik, mis keeb 82° temperatuuril. Tal on iseloomulik, mittemeeldiv lõhn ja ta põleb punaka leegiga. Tema empiiriline valem on C_2H_3N , mis osutub ühtlasi ka molekulivalemiks.

Nitriil on samas suhtes atsetamiidiga, nagu viimane äädikhapu ammoniumiga; teda võib kuumendamisel veega 180° temperatuuril kinnises torus amiidiks muuta.

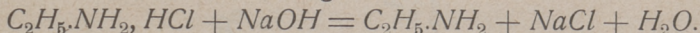
Nagu atsetamiidi, nii hüdrolüüsivad leelised ja happed atsetonitriili äädikhappeks ja ammoniaagiks. Seks otstarbeks keedetakse vedelikku naatriumhüdrosüüdi lahusega, seni kui ammoniaagi lõhna enam tunda ei ole, hapustatakse lahjendatud väävelhappega ja destilleeritakse: kogujasse läheb äädikhape.



Etüülamiin. Kui nitriili lahjendatud väävelhappes lahustada ja tsinki väikestes tükikestes aeg-ajalt juurde lisada, kaob nitriili lõhn. Saadud vedelikku naatriumhüdrosüüdiga läbi ajades ja kogudes destillaati vette tekib leeline lahus, mis lõhna ja omaduste poolest ammoniaaki meelde tuletab; kui aga mainitud lahust soolhappega keskendada, saadakse alkoholis lahustuv hüdrokloriid. Seda vedelikku nimetatakse etüülamiiniks.



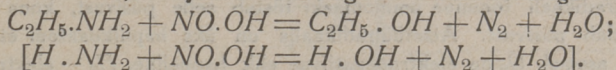
Kui hüdrokloriidi kuumendada konts. NaOH lahusega, nagu ammoniaagi valmistamisel, pärast kuivatada põletatud lubjaga ning jahutada (jahutissegus), siis kondenseerub etüülamiin. Teda ei saa kuivatada CaCl₂-ga, sest ta moodustab sellega ühendi:



Etüülamiin, C₂H₅ · NH₂, on värvita, lenduv vedelik, mis keeb 19° temperatuuril, tema erikaal on 0,696 (8°). Etüülamiini lõhn on väga ammoniaagi lõhna sarnane, kuid vesilahuse lõhn tuletab halvaks läinud kala lõhna meelde. Nii vedelas kui ka gaasilises olekus lahustub etüülamiin kergesti vees; vesilahusel on lahjendatud ammoniaagi omadused: ta suitseb kloorvesinikuga, absorbeerib süsihaput gaasi ja sadestab raskemetallide hüdrosüüde. Etüülamiini aur on õhust raskem ja põleb.

Etüülamiinhüdrokloriid, C₂H₅NH₃Cl, on kristalne aine, lahustub alkoholis (erineb seetõttu ammoniumkloriidist). Teda nimetatakse uemal ajal etüülammooniumkloriidiks.

Etüülamiini suhe alkoholiga ja ammoniaagiga. Etüülamiini valmistamise viisist selgub, et teda ei hüdrolüüsi leelised ja happed; ses suhtes erineb ta atsetamiidist ja atsetonitriilist, sarnastub atsetamiidiga aga reageerimises salpeetrishappega; salpeetrishappe toimel moondub ta alkoholiks, kusjuures amidogeen hüdrosüüliga asendub.



Etüülamiin seisab samas suhtes alkoholiga, nagu atsetamiid äädikhappega; tema ratsionaalne valem on atsetamiidi valemile analoogne.

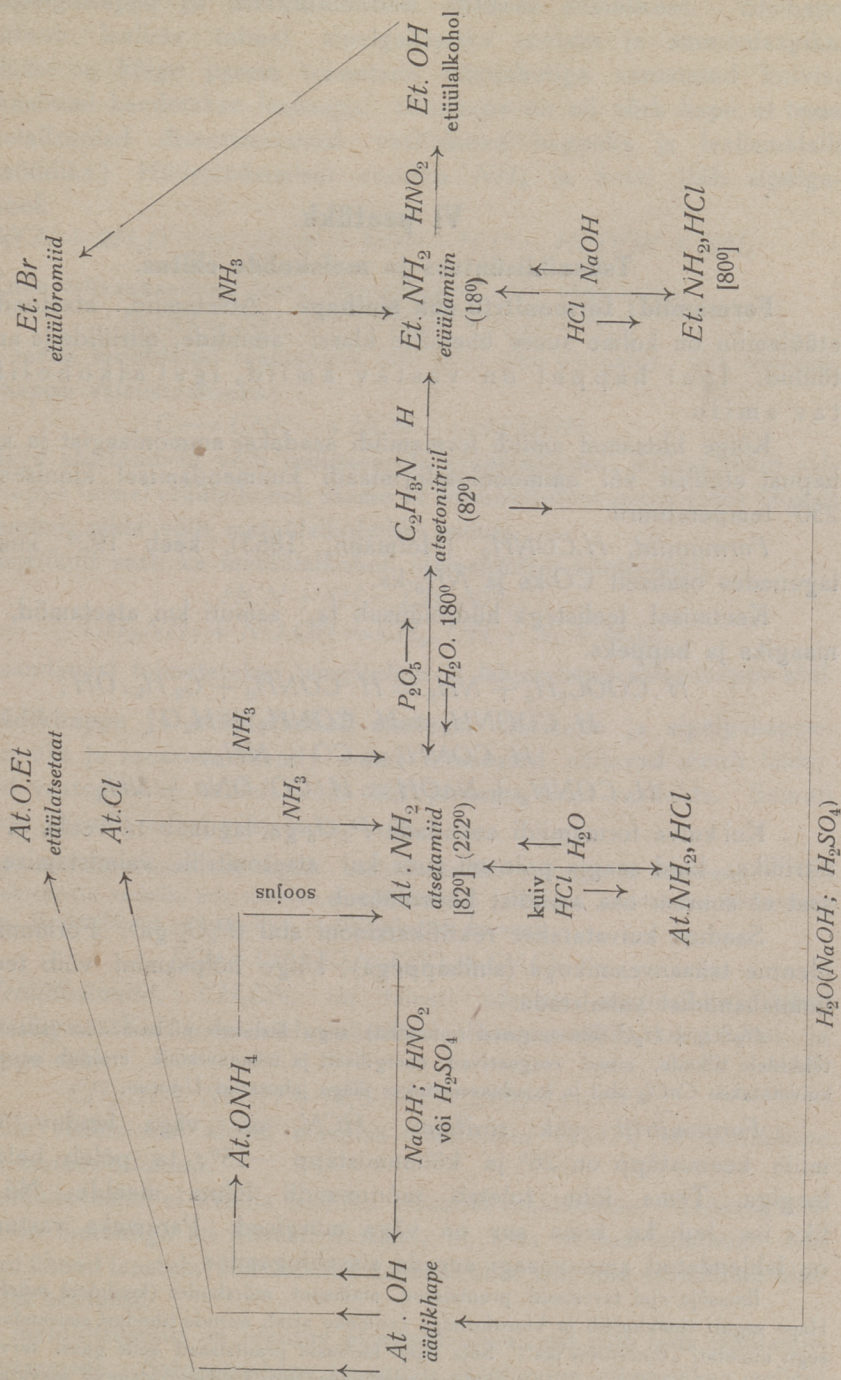
Etüülamiini võib vaadelda kui ammoniaaki, milles on üks vesinikuaatom etüülga asendatud. Seda oletust kinnitab tema moodustumine ammoniaagist ja etüülhaloididest; kui kuumendada kinnises anum as etüülkloriidi ammoniaagi alkoholilahusega, tekib etüülamiinhüdrokloriid ühes ammooniumkloriidi ja muude produktidega.

$C_2H_5Cl + NH_3 = C_2H_5 \cdot NH_2 + HCl = C_2H_5NH_2, HCl$. Vahe etüülamiini ja atsetamiidi vahel on samasugune kui vahe alkoholi ja äädikhape või eetri ja etüülatsetaadi vahel. Etüülamiin on kangem alus kui ammoniaak¹⁾.

Kokkuvõtte: Etüül- ja atsetüülradikaalid annavad lämmastikuühendeid, millede suhe ammoniaagiga on samasugune, nagu alkoholi ja happe suhe veega. Alküüliderivaat etüülamiin on kange alus, ta ei hüdrolüüsu, kuna atsetüüliderivaat, atsetamiid, on neutraalne aine, mis kergesti hüdrolüüsib äädikhapeks ja ammoniaagiks. Salpeetrishape moonstab kummagi ühendi vastavaks hüdroksüüdiks; nad on geneetiliselt seotud ühe vaheproduktiga, atsetonitriiliga.

1) Etüülradikaali toomine ammoniaaki tõstab selle püsivust, kuna atsetüülrühma toomine vähendab püsivust. Atsetüülradikaalis on üks hapnikuaatom etüülrühma kahe vesinikuaatomi asemel. O_2 on elektronegatiivne ehk happeline, H_2 — elektropositiivne ehk aluseline, järjekult O_2 -ga asendus muudab nõrga-aluselise etüüli võrdlemisi tugevaks happeks.

Tabel V.
Atsetamiid ja etüülamiin.



VI peatükk.

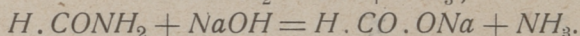
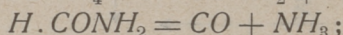
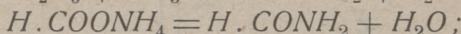
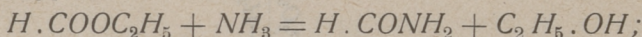
Tsüaniidisüntees ja molekulide ehitus.

Formamiid; formonitriil ehk sinihape. Atsetamiid, atsetonitriil ja etüülamiin on kolme suure ühendite klassi: amiidide, nitrilide ja amiinide tüübid. Igal happel on vastav amiid, igal alkoholil vastav amiin.

Kõige lihtsamat amiidi formamiidi saadakse ammoniaagist ja sipelgahapust etüülist või ammoniumformiaadi kuumendamisel kinnises torus 230° temperatuuril.

Formamiid, $H.CONH_2$ (Hofmann, 1863), keeb 192° kuumuses, lagunedes osaliselt CO -ks ja NH_3 -ks.

Keetmisel leelistega hüdrolüüsib ta, samuti kui atsetamiid, ammoniaagiks ja happeks.



Kui kuiva formamiidi soendada P_2O_5 -ga, laguneb ta veeks ja formonitriiliks, kuid saagis pole nii suur kui atsetonitriili valmistamise puhul, sest et suurem osa amiidist hüdrolüüsib.

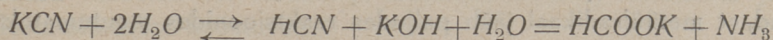
Saadust kuivatatakse rektifikatsiooni abil (P_2O_5 -ga). Formonitriil on identne tsüaanvesinikuga (sinihappega); kõige hõlpsamini võib teda kaaliiumtsüaniidist valmistada.

$H_2SO_4 + H_2O$ (ühesuured ruumalad) segu lastakse pikkamööda tsüaankaaliumi tükkidele tilkuda, ained reageerivad energiliselt ja tsüaanvesinik eraldub auruna; auru kuivatatakse $CaCl_2$ abil ja kondenseeritakse jääga jahutatud U -torus.

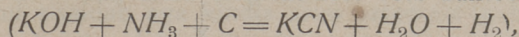
Formonitriil ehk *sinihape*, HCN , on väga lenduv vedelik, mille keemistäpp on 26° ja külmumistäpp -15° ; ta põleb helepunase leegiga. Tema lõhn tuletab mõrumandli lõhna meelde. Nii vedelik ise kui ka tema aur on väga mürgised. Paremaks vastumürgiks on lahjendatud ammoniaagi aurude sissehingamine.

Ilmasõja ajal tarvitasid prantslased sinihapet mürgudes (kuulides) *mürk-gaasina*. Hape segati tinakloriidi ja kloroformiga (viimane aitab aurude tihedust suurendada); seda segu nimetati „*vincennite*’iks“. Sõja lõpul loobusid prantslased selle gaasi tarvitamisest, sest et lahtisel väljal raske on nõutavat sinihappe auru kontsentratsiooni saavutada.

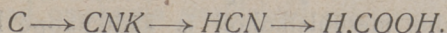
Sipelgahappe ja metüülalkoholi süntees süsinikust. Sinihappe hüdrolüüsib leeliste toimetel sipelgahapuks soolaks ja ammoniaagiks. Hüdrolüüsi on kõige parem toimetada püstjahutiga varustatud kolvis; tsüaankaaliumi keedetakse leeliselega. (Sinihappe on nii nõrk hape, et tema leelismetallsoolad dissotsieeruvad vesilahuses happeks ja leelismetalli hüdroksüüdiks.) Hüdrolüüsimisel eraldub NH_3 ja kolvi jääb sipelgahappesool.



Kuna tsüaankaaliumi tema elementidest võib sünteesida,

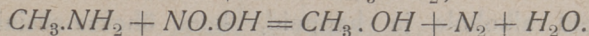
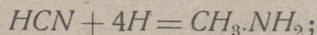


avaneb meile kirjeldatud reaktsiooni läbi veel üks võimalus, uus meetod, sipelgahappe valmistamiseks:



Nagu atsetonitriili võib redutseerida etüülamiiniks, millest tekib salpeetrishappe toimetel etüülalkohol, saame ka formonitriilist analoogilise ühendi metüülamiini, mida võib metüülalkoholiks muuta.

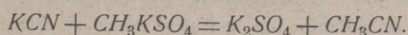
Järjekult saab ka metüülalkoholi elementidest sünteesida:



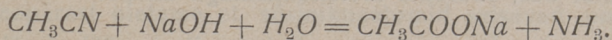
Taandamist toimetatakse tsingitolmu ja lahjendatud väävelhappe abil.

Äädikhappe ja etüülalkoholi süntees. Sinihappe ja sipelgahapenitriil on üks ja seesama ühend; antud nimetused näitavad ainult lahku-minevaid vaatepunkte, millelt võib üht ja sama ainet vaadelda. Samuti võib seda ühendit mitut viisi valmistada.

Kui metüülkaaliumsulfaati segada kaaliumtsüaniidi pulbriga ja soendada 200^o-ni, destilleerub värvitu vedelik, mis sisaldab metüülalkoholi. Alkohol eraldatakse fosforpent-oksüüdiga, järele jäänud vedelikul on metüültsüaniidi koosseis:



Metüültsüaniid, CH_3CN , on täiesti identne eespool-kirjeldatud atsetonitriiliga. Kui teda hüdrolüüsida leelistega, tekib ammoniaak ja äädikhappe-sool:



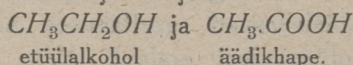
Selle reaktsiooni alusel otsustas Frankland (1847), et äädikhappe sisaldab metüülradikaali.

Metüültsüaniid ei avalda hariliku tsüaniidi reaktsioone. Tsüanogeenradikaal on metüüliga nii kõvasti liidetud, et teda ei saa lahutada. Kui nimetatud ühend laostub, siis muutub tsüaanirühm ise, mis võimaldab ülal-kirjeldatud sünteesi.

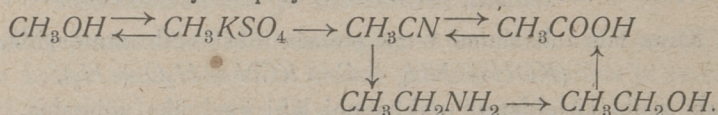
Et metüültsüaniid on identne atsetonitriiliga, siis võib teda etüülamiiniks redutseerida. Salpeetrishappe moondata etüülamiini alkoholiks; sellest

järgneb, et ka *etüülalkohol on metüüli derivaat* ning ka teda võib elementidest sünteesida.

Tsüaniidisünteesi põhjal võime etüülalkoholi ja äädikhappe ratsionaalseid valemeid veel uuel kujul väljendada:



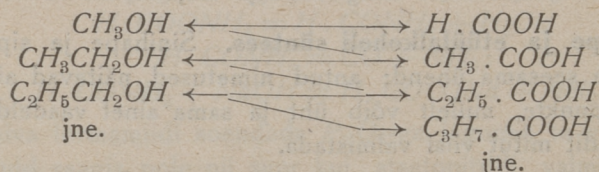
Need valemid pildistavad suhet etüül- ja metüülalkoholide vahel ja näitavad, et metüülradikaal jääb paljudes reaktsioonides muutumatuks.



Alifaatsete alkoholide ja hapete süntees. Ülaesitatud printsiipi võib laiendada kõikide metüülalkoholi ja äädikhappe homoloogide peale, sest nitrilid, mis moodustuvad happemiidide dehüdratsiooni tagajärjel, on identsed järgmise, madalama alküüli tsüaniidiga.

Etüülalkoholi võib muuta etüültsüaniidiks, propioonhappeks ja propüülalkoholiks; viimast ühendit võime omakorda muuta propüültsüaniidiks, vöihappeks ja butüülalkoholiks jne.

Alifaatseid alkohole ja happeid, kuni üheksa-süsiniku-ühenditeni saame sel teel sünteesida metüülalkoholist.

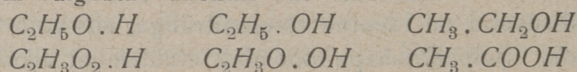


Kõrgemaid alkohole on hõlpsam valmistada hapete redutseerimisel (aldehüüdide kaudu). Tsüaniidide valmistamisel alkoholidest tekib mõnikord palju isomeerseid ühendeid, mis tsüaniidi saagist vähendab. Etüülalkoholi on ka palju kergem valmistada suhkrust kui metüülalkoholist, see ei vähenda aga esitatud sünteesi tähtsust.

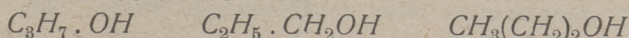
Metüülalkoholi moonumine äädikhappeks on *orgaanilise sünteesi* tüübiline näide; nii ehitatakse lihtsamast, vähem süsinikuaatomeid sisaldavast ühendist uus, suurema molekulikaaluga ühend.

Molekuli ehitus ehk struktuur.

Orgaaniline süntees täiendab analüüsi ja tema põhjal saame molekuli ehitusest sageli selgema pildi kui analüütilisist andmeist. Tsüaniidisünteesist järgneb, et etüülalkohol ja äädikhape on mõlemad metüüli derivaadid. Nii võime nimetatud ühendite koosseisu kolme valemi abil kujutada; iga valem valgustab ühendit uue omaduse või suhte seisukohalt.

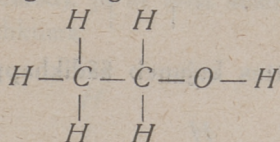


Alkohol sisaldab nii metüül- kui ka etüülradikaali, peale selle veel hüdroksüülrühma. Äädikhape on hapu hüdroksüüd, ta sisaldab metüül- ja karboksüülrühmi. Mida keerulisem on aine koosseis, seda rohkem valemide võime tema molekuli ehituse pildistamiseks tarvitada. Homoloogilise rea kõrgemad liikmed sisaldavad kõikide madalamate ühendite (liikmete) radikaale. Näiteks sisaldab propüülalkohol propüülradikaali, mida võib vaadelda kui etüülist ja metüleenist (CH_2) või metüül- ja kahest metüleenradikaalist koostuvat:



Iga molekul sisaldab aga kindla arvu aatomeid (puhta aine molekulid on kõik ühetaolised), tähendab, radikaalid, mida valemid kujutavad, peavad molekulis esindatud olema, mis nõuab aatomite korrapärast rühmitust ning et suuremad rühmad omakorda sisaldaksid vähemaid.

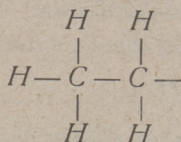
Struktuuri ehk aine ehituse teooria väidab, et aatomeid hoiab koos vastastikune tõmbejõud (keemiline jõud), mille mõju sümboolitakse suuna liinide või „sidemete“ varal (Couper ja Kekulé, 1857). Näiteks, etüülalkoholi molekuli võime järgmise graafilise valemiga kujutada



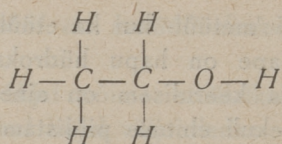
Kujutellakse, et keemiline jõud ei toimi igas suunas ühtlaselt nagu Newtoni tõmbejõud, vaid peamiselt teatud suunas (või suundades); seesuguste „suundade“ arv võrdub aatomi *valentsusega*.

Elementide liitumisvõim on piiratud; nii näiteks ühineb hapnikuaatom kahe ühevalentse aatomiga, nagu veemolekulis. Lämmastik ühineb kolme või viie, süsinik aga nelja vesinikuaatomiga. Valentsuse põhjal võime molekulide ehitust graafiliselt kujutada.

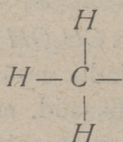
Rasvahapete ja alkoholide ehitus. Alkoholi aktiivne vesinikuaatom eraldub ühes hapnikuaatomiga fosforpentakloriidi toimel, järjekult on üks vesinikuaatom hapnikuga seotud: $-O-H$. Vesinikuaatom ei kõlba sidemeks, seepärast oletame, et süsinikuaatomid seisavad omavahel ühenduses ning järele jäänud viis vesinikuaatomit on ühendatud süsinikuaatomitega:



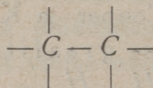
vabaks jäänud süsiniku sidet köidab vaba hapniku side. Nii osutub etüülalkoholi graafiline ehk struktuurvalem järgmiseks:



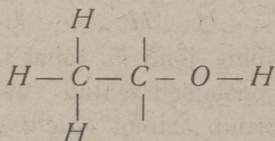
Samuti sisaldab ka äädikhappe molekul ühe hüdroksüülrühma: $-O-H$, metüüli derivaadina peab ta ka metüülrühma sisaldama:



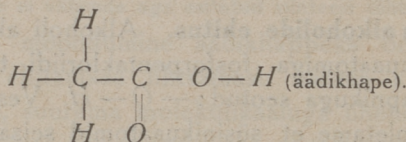
Et äädikhape tekib etüülalkoholist hapendumisel ja selleks uuesti moon-
dub redutseerimisel, peab ta ka viinapiirituse tuuma sisaldama:



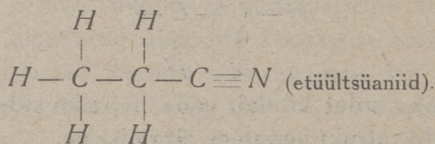
Neid tingimusi arvesse võttes kujuneb äädikhappe struktuurvalem esialgu järgmiseks:



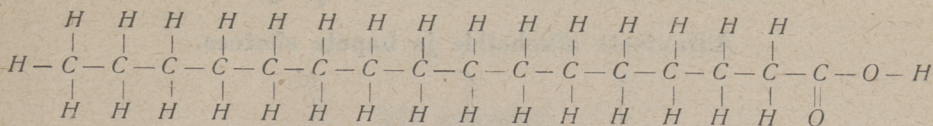
Kahte vaba sidet võib rahuldada teine (äädikhappe) hapnikuaatom; nii saame lõplikult äädikhappe molekuli jaoks järgmise struktuurvalemi:



Analoogsete arutuste põhjal saame etüülsüaniidi jaoks järgmise struktuurvalemi:



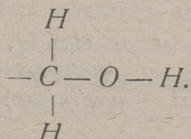
Kõrgemate alkoholide ja hapete struktuurvalemid konstrueeritakse samadel alustel: süsinikuaatomid on üksteisega seotud. Nii näiteks on palmitiinhappe struktuurvalem:



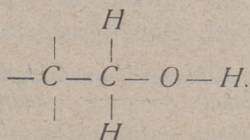
Kettide ehk ahelate moodustamise võim iseloomustab süsinikuaatomeid, mille tõttu ka süsinikuühendite arv on määratu suur.

Graafiliste ehk struktuurvalemite asemel, mis väga palju ruumi nõuavad, tarvitatakse harilikult konstitutsioonvaleymeid, näit. CH_3 , CH_2OH jne. Kui valents on arvesse võetud, siis pakuvad nad meile sama informatsiooni kui struktuurvalemidki.

Homoloogia ja isomerismi põhjused. Homoloogia tugineb süsiniku kindlale valentsile. Metüülalkoholis on iga aatom täiesti „küllastatud“ (s. t. puuduvad vabad sidemed), ja et teist süsinikuaatomit molekuli viia, peab üks vesinikuaatom lahkuma.



Uuel süsinikuaatomil jäävad veel kolm sidet vabaks:



Need seome vesinikuaatomitega; selle tagajärjel rikastus endine molekuli CH_2 rühma võrra, s. t. CH_3 ja H vahe võrra.

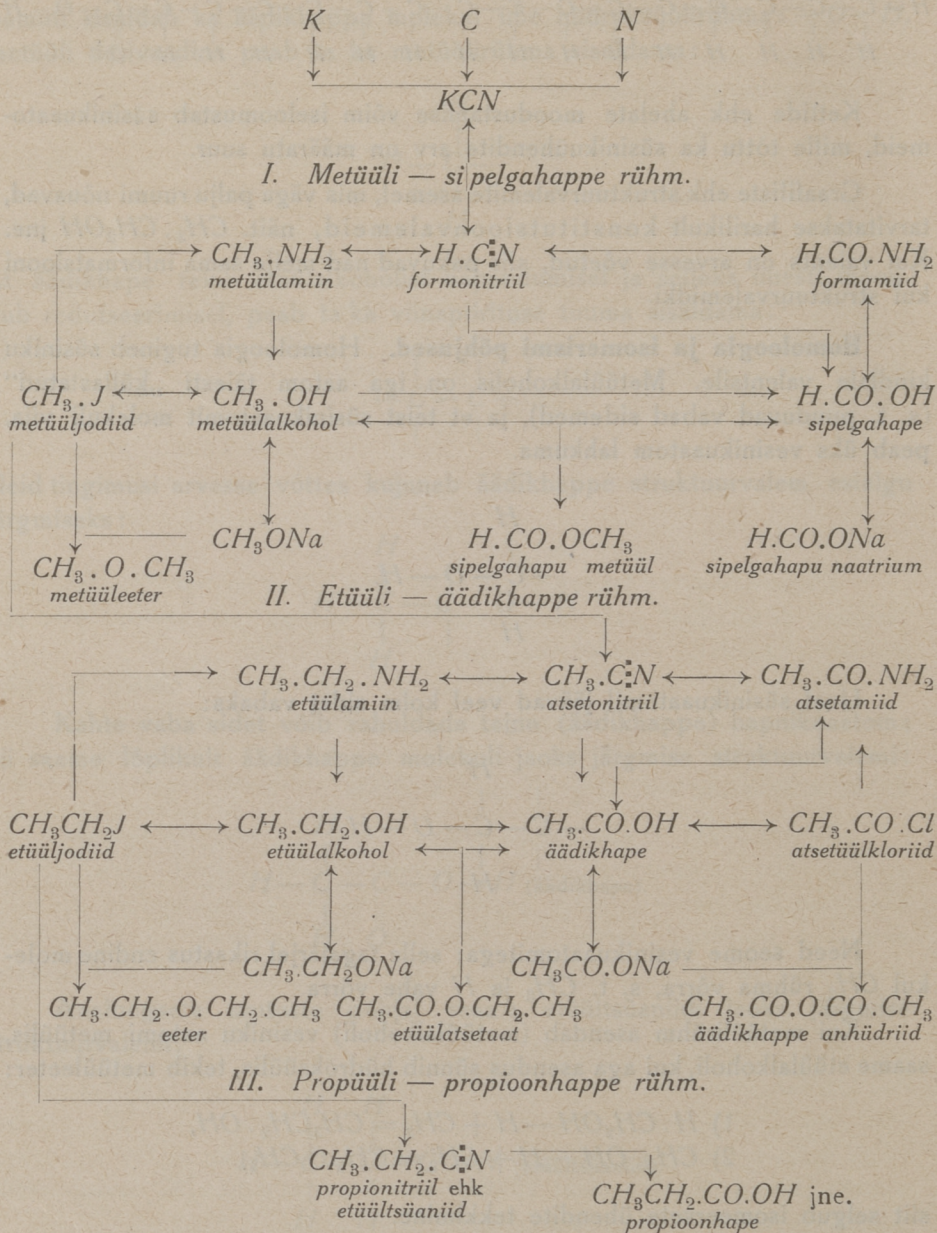
Kui metüülrühm asendab (metüülalkoholi) vesiniku aatomi metüülis, saame etüülalkoholi, kui aga asendus sünnib hüdroksüülis, tekib metüüleeter:

- 1) $H \cdot CH_2OH - H + CH_3 = CH_3CH_2 \cdot OH$,
- 2) $CH_3 \cdot OH - H + CH_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_3$,

siit selgub isomeersetete ühendite tekkimine.

Tabel VI.
Struktuurvalemite katseline põhendus.

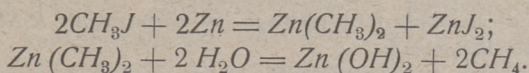
Alifaatsete alkoholide ja hapete süntees.



VII peatükk.

Orgaaniliste ühendite tähtsamad tüübid.

Süsivesinikud. Kui metüüljodiidi soendada tsingitolmuga, moodustub lenduv vedelik, tsink-metüül, $Zn(CH_3)_2$, mis 46° temperatuuril keeb ja õhus spontaanselt põlema lööb. Tilgutades tsink-metüüli eetri-lahust vette, hüdrolyüsib ta tsinkhapendiks ja gaasiks, mida nimetatakse metaaniks:



Metüüljodiidi võib ka otse metaaniks taandada vesinikuga (*in statu nascendi*). Sel juhul lastakse metüüljodiidi ja kuiva metüülalkoholi segu tsinkvask-paarile tilkuda.

Analüüs näitab, et metaan koostub ainult süsinikust ja vesinikust; sellepärast nimetatakse metaani ja tema analooge süsivesinikkudeks.

Need ühendid kuuluvad oma koosseisu poolest kõige lihtsamate orgaaniliste ühendite rühma.

Paljud tähtsamad orgaaniliste ühendite tüübid on juba eelmistel lehekülgedel esitatud, ülevaate hõlbustamiseks täiendame seda nimestikku veel mõne uue tüübiga.

Suuremat osa orgaanilisi ühendeid, mis peale C ja H veel muid elemente sisaldavad, võib süsivesinikkude derivaatidena vaadelda.

Süsinikuühendite klassifikatsioon. Tähtsamad orgaaniliste ühendite rühmad on järgmised:

1) Süsivesinikud; need ühendid koostuvad ainult süsinikust ja vesinikust, näiteks CH_4 , C_2H_6 jne. Nad on keemiliselt neutraalsed kehad.

2) Süsivesinikkude halogeen-derivaadid on eelmiste ühendite asendusproduktid, nagu CH_3J , C_2H_5Cl jne. Neutraalsed ained, nagu eelmisedki. Neid võib kujutada ühe üldvalemiga $R.X$, kus R = süsivesinik-radikaal ja X = halogeen.

3) Alkoholid ja fenoolid: $R-OH$; neid saadakse esimese rühma ühenditest vesiniku-aatomi asendamisel hüdroksüüliga. Alkoholid on neutraalsed, fenoolid avaldavad nõrgalt happe reaktsiooni.

4) Eetrid ja estrid. Eetrid on alkoholide derivaadid. Kui alkoholi hüdroksüüli vesinikuatom asendada süsivesinik-radikaaliga, tekib eeter: $R.O.R$, kui aga nimetatud vesinikuatom asendatakse happe jäägiga (atsüülradikaaliga), moodustub ester: $R-COOR$.

5) Aldehüüde ja ketoone iseloomustab karbonüülirühm: $>C=O$; aldehüüdides on see rühm ühendatud SV (SV = süsivesinik-radikaal) ja vesinikuga, kuna ta ketoones on

seotud kahe *SV*-ga; näiteks, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ H \end{matrix} \rangle CO$ ja $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CO$. Neljanda ja viienda rühma ühendid on neutraalsed.

6) *Orgaanilisi happeid* iseloomustab karboksüüli-rühm: *R-COOH*. Nad moodustavad hulga derivaate, nagu sooli (CH_3COONa), anhüdiide (*R-CO-O-CO-R*), klooranhüdiide (*R-COCl*) jne.

7) *Amiinid ja amiidid*. Esimesi võib vaadelda kui ammoniaagist vesinikuaatomite asendamisel *SV*-ga tuletatud ühendeid, näiteks $NH_2 \cdot CH_3$, $NH(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$ jm., kuna amiidides on asendajaks atsüülradikaal, näiteks $CH_3CO \cdot NH_2$. Amiinid on alused, amiidid — neutraalsed.

8) *Amiinhapped* on tuletatud harilikest orgaanilisist happeist, nimelt, kui NH_2 -rühm asendab vesiniku *SV*-s, näiteks, $CH_2(NH_2)COOH$ (amiinäädikhape); nad on õige nõrgad happed. Kui amiinrühma asemel asub happe *SV*-s hüdroksüül, siis on meil *hüdroksühape*, näiteks $CH_2(OH)COOH$.

9) *Imiidid*. Kahealuseliste hapete derivaadid: $R \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} > NH$.

10) *Nitroühendid* sisaldavad „nitro“, NO_2 -rühma; tekivad, kui süsivesinikkudes *H*-aatom (või aatomid) asendada NO_2 rühmaga (või rühmadega): *R-NO_2*. Need üendid on kas neutraalsed või happelised.

11) *Nitriidid* ehk *tsüaniidid*: *R-C≡N*.

12) *Tsüanaadid*: *R-O-CN*. Nitriidid ja tsüanaadid on neutraalsed üendid.

13) *Hüdrasiinid* on diamiidi (NH_2-NH_2) derivaadid, aluseliste omadustega: *R-NH-NH_2*. Kui diamiidi kummaski rühmas üks vesinikuaatom asendada *SV*-ga, siis saadakse *hüdrasühendid*: *R-NH-NH-R'*.

14) *Asoühendid* sisaldavad „aso“-rühma, $-N=N-$, mis ühendatud kahe *SV*-ga: *R-N=N-R'*.

15) *Diasoühendid* on eelmise rühma ühenditega väga sarnased. Neis on aso-rühm ühelt poolt seotud *SV*-ga, teiselt poolt aga mõne happejäägiga (*Cl*, NO_3 , H_2SO_4) või hüdroksüülga, näiteks, $C_6H_5-N=N-OH$ ja $R-N=N \begin{matrix} Cl \\ | \end{matrix}$.

16) Väävelühendite tähtsamad rühmad on *merkaptaanid* ehk *tioalkoholid*, *R-S-H*, *sulfiidid* ehk *tioetrid*, *R-S-R*, *sulfoonid* $\begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} \rangle S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ ja *sulfoonhapped*, *R-SO_2OH*.

17) *Metallorgaanilised üendid*, nagu $Zn(CH_3)_2$ on ka süsivesinikkude derivaadid, kus metall on seotud süsinikuga.

Nendest loendatud lihtsamatest rühmadest võime rea kompleksühendeid tuletada. Loendatud ühendites võivad süsinik-aatomite ahelad kas **l a h t i s e d** või **s u l e t u d** (n. n. ringühendites) olla.

Lahtise ahelaga ühendeid nimetatakse veel *alifaatseteks* ehk *rasvarea-ühenditeks*, ringühendeid — *tsükliilisteks* ehk *aromaatseteks*.

Tsükliilistes ühendites võtavad ringimoodustamisest sageli veel muud aatomid, peale süsiniku, osa. Niisuguseid ühendeid nimetatakse *heterotsükliilisteks*.

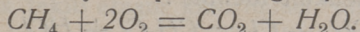
VIII peatükk.

Küllastatud süsivesinikud ehk paraffiinid.

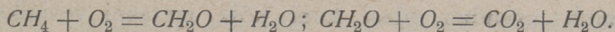
Metaan ja tema asendusproduktid.

Metaan. Kõige lihtsam süsivesinik on gaas metaan, mis moodustub paljude orgaaniliste ainete, nagu puu või kivisöe kuival destilleerimisel. Harilik valgustusgaas sisaldab kuni 40% metaani. Ka söekaevandustes sageli plahvatust tekitava „kaevandusgaasi“¹⁾ aktiivne osa on metaan. Metaani leidub kaevandusgaasis 60—99% (muu osa on peamiselt lämmastik). Metaani leidub veel ühes petrooleumiga; mõnel kohal tungib ta maa seest suure rõhu all välja, näiteks Baku lähedal, Kaspia mere rannal ja Pennsülvaaania's. Ka meie kodumaal äratab tähelepanu üks loodusliku gaasi allikas, mis asub Koksikari saarel. See gaas koostub metaanist ja vesinikust. 1907.—1912. a. tarvitati seda gaasi saarel asuva tuletorni valgustamiseks. Esimest korda leiti metaani soogaasidest. Seisvas vees leiduvate taimeosade, nagu lehtede, okste jne. laostumine toimub mikroorganismide kaasabil. Üheks tselluloosi lagunemise produktiks on metaan.

Metaan, CH₄, on värvita, vees lahustumatu gaas; jahutamisel vedela õhuga (ning rõhu all) kondenseerub ta kergeks, värvita vedelikuks, mis keeb —164° temperatuuril, külmub —186° temp. Metaani erikaal (õhu suhtes) on 0,56. Gaas põleb vaevalt nähtava leegiga, tekitades süsinikkahesapendit ja vett. Metaani ja hapniku segu plahvatab aga süütamisel põlema;



Aeglase põlemise juhul tekivad veel vaheproduktid, nagu formaldehüüd (väga võimalik, et tekib ka metüülalkohol). Formaldehüüdi on korda läinud põlemisproduktides tõestada, kui metaani segu hapnikuga 450—500° temp. kuumutada. W. A. Bone'i järele toimub aeglane põlemine järgmiselt:

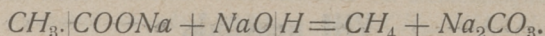


Ka osooni toimel metaanisse tekib formaldehüüd. Seda reaktsiooni kasutatakse metaani leidmiseks.

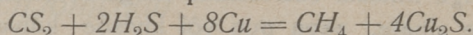
Gaaside analüüsimisel määratakse metaani ülaltoodud plahvatusreaktsiooni alusel.

1) Saksa „schlagende Wetter“, Inglise *fire-damp*.

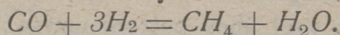
Metaani sünteesid. Metaani võib laboratooriumis valmistada mitmel viisil. 1) Esimest korda valmistas teda sünteetiliselt Dumas (1830. a.) äädikhapest. Äädikhapu naatriumi, naatronlubja (ehk soodalubja) ja rauapuru segu kuumutatakse kas kinnises raud- või kõvas klaastorus, mille üks ots on varustatud peene toruga gaasi väljajuhtimiseks. Rauapuru etendab soojajuhi osa.



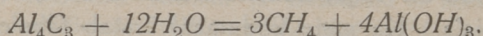
2) Teise sünteesi teostas Berthelot, juhtides väävelvesinikku, mis väävelsüsiniku auruga segatud, üle punaseks kuumendatud vasklaastude: vask ühineb väävliga, kuna vesinik süsinikuga moodustab metaani. Metaaniga ühel ajal tekib ka muidprodukte.



3) Puhtama produkti annab süsinikhapendi ja vesiniku (1:3) segu juhtimine üle redutseeritud nikli, 220° temp., kusjuures süsinikhapend kvantitatiivselt moondub metaaniks ja veeauruks (Sabatier).

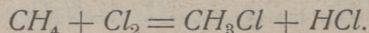


4) Metaan tekib ka alumiiniumikarbiidist vee toimel:



5) Teoreetilisest seisukohast väärib tähelepanu metaani tekkimine (vähesel hulgal), kui süsinikku (sütt) kuumutada vesinikuga 1200° temperatuuril.

Metaani kloorimine; asendamine. Metaani pole võimalik mitte ainult metüülühenditest saada, vaid teda võib uuesti metüülühendiks muuta. Kui metaani ja kloori segu hoida hajunud valguse käes (mitte päikese kiirte all), siis kaob aegamööda kloor ja gaas omandab hapu reaktsiooni (kloorvesinik-gaasist), selle juures ei muutu esialgne segu ruumala. Peale pesemist ja kuivatamist võib reaktsiooni produkti sellekohases jahutissegus vedelikuks kondenseerida, mis on metüülkloriidiga (metüülalkoholist valmistatud produktiga) täielikult identne:

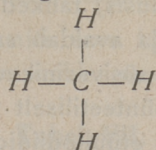


Metüülkloriid on *asendus-* ehk *substitutsiooniprodukt*; teda nimetatakse veel kloormetaaniks. Vesiniku asendust klooriga kutsutakse otsesubstitutsiooniks. Kui kloorimist jätkata või metüülkloriidi kloorida, toimub asendus edasi, kuni kõik metaani vesinikuaatomid on klooriga asendatud.

Metüülkloriid ehk monokloormetaan, CH_3Cl , on gaas, mis vedelikuna keeb -24° temp.; dikloormetaan (CH_2Cl_2), trikloormetaan ja tetrakloormetaan on rasked, värvita vedelikud; neist on kõige enam tuntud trikloormetaan ehk kloroform. Metaan reageerub klooriga ainult asendumise teel. Ta on väga püsiv ühend ja ei reageeru paljude reak-

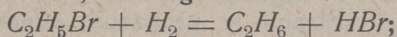
tiividega; isegi väävel, salpeeter j. m. happed ei toimi metaanisse hari-likel tingimusil.

Metaani ehitus. Metaani süsinikuaatom on ühendatud nelja vesi- nikuaatomiga. *Vabu sidemeid ühendis enam ei leidu.* Graafiliselt võime metaani kujutada järgmise valemiga:

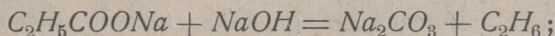


Kauakestnud uurimused on näidanud, et vesiniku-aatomid on me- taani molekulis paigutatud sümmeetriliselt üksteise kui ka süsinikuaatomi suhtes.

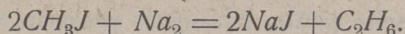
Etaan. Etaani leidub vabalt looduses ühes metaaniga loodusgaasis ja vähesel hulgal lahustunud maaõlis. Sünteetiliselt võib teda valmistada etüülbromiidist või jodiidist, analoogiliselt metaanile:



propioonhapest:



ning joodmetaanist naatriumi abil (Wurtzi reaktsioon):



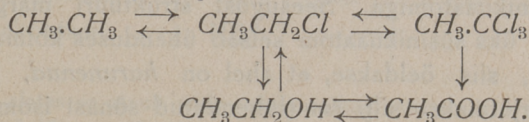
Oodatava vaba „metüüli“ asemel ilmub etaan kahe metüüliühendi ühinemise tagajärjel. Etaani võib seetõttu vaadelda kui dimetüüli, $CH_3 \cdot CH_3$.

Etaan, C_2H_6 , on vees lahustumatu gaas, vähe raskem kui metaan. Jahutamisel kondenseerub vedelikuks, mis keeb -84° temp. Ta põleb nõrgalt helenduva leegiga süsihappuks gaasiks ja veeks.

Nagu metaani, nii on ka etaan esimeseks hapendumisproduktiks aldehüüd.

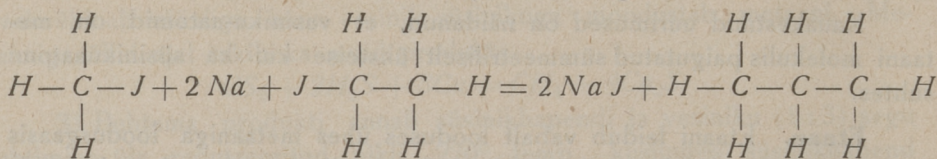
Broomvesi ei toimi etaanisse, samuti ka koondatud happed. Kloor reageerib etaaniga ainult valguse käes, nagu metaanigagi.

Klooretaan, mis tekib etaanil kloorimisel, on etüülkloriidiga identne; järjekult võib teda hüdrolyüsisel etüülalkoholiks muuta ja etüülalkohol osutub seega hüdroksüetaaniks. Jätkates etaanil vesinikuaatomite asenda- mist klooriga, saame muude klooriderivaatide hulgas tri- ehk kolmeskloor- etaanil. Hüdrolyüsisel muutub nimetatud ühend äädikhappeks, mille tekkimist võib järgmiselt seletada: vee toimel asendavad hüdroksüülid klooraatomid, nii et teoreetiliselt peaks moodustuma kolmeshüdroksüetaan, $CH_3 \cdot C(OH)_3$; see ühend pole püsiv, vaid laostub äädikhappeks ja veeks.



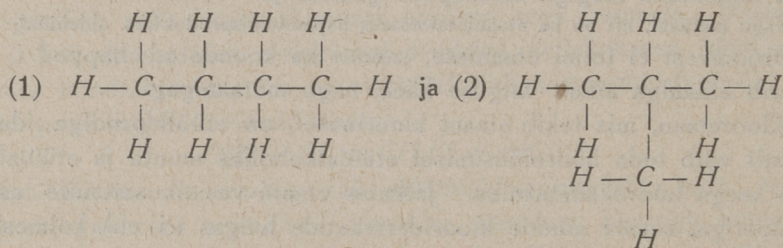
Metaanirühma kõrgemad süsivesinikud. Kuna homoloogilise rea liikmete keemilised omadused on üldiselt samasugused, tingib süsinikuaatomite arvu suurenemine molekulis muutumuse füüsilistes omadustes; lenduvus kahaneb: esimestele gaasilistele kehadele järgnevad lenduvad vedelikud; viimaste keemistäpp tõuseb, kuni kõrge keemistäpiga vedelikele järgnevad (harilikes tingimuses) tahked kehad.

Propaan, C_3H_8 , on gaas ja avaldab samasugust inertsust keemiliste reaktiivide suhtes kui eelmised süsivesinikud, s. t. etaan ja metaan. Vedelikuna keeb $-44,5^{\circ}$ temp. Sünteetiliselt võib teda hõlpsasti valmistada Wurtzi meetodi abil metüüli ja etüüljodiidide segust.



Seega on propaan etaani metüüliderivaat.

Butaanid, C_4H_{10} . Etaanil ja propaanil puuduvad isomeerid, sest süsinikuaatomid on neis nii küllastatud vesinikuaatomitega, et on võimalik ainult üks ahelkuju. Butaane on aga kaks, millede olemasolu ennustab ka asendusõpetus. Butaane võib vaadelda kui propaani derivaate, nimelt kui metüülpropaane, selle järele, missugust propaani vesinikuaatomit asendab metüül: kas ahela otstes asuvaid (need asendid on võrdsed) või ahela keskel. Kaks vesinikuaatomit, mis keskmise süsinikuaatomiga (propaanis) ühendatud, on ühesugused, kuid erinevad ülejäänud kuuest vesinikuaatomist oma asendi tõttu molekulis. Nii siis on kaks isomeerset metüülpropaani võimalikud, mida kujutatakse järgmiste graafiliste valemite abil:



Esimese graafilise valemiga kujutatud butaani nimetatakse *normaalseks* butaaniks, teist *iso*-butaaniks. Üldiselt nimetatakse *normaalseks* niisugust süsivesinikku, kus iga üksik süsinikuaatom on ühendatud ülimalt kahe teise süsinikuaatomiga. Seesugust struktuuri märgitakse tähe N või n abil. Kui üks süsinikuaatom seisab ühenduses kolme või nelja teise süsinikuaatomiga, siis öeldakse, et ahel on *harunenud*, ja süsivesiniku nimetuse ette kirjutatakse silp *iso* (lühendatud sõnast isomeer).

Normaalbutaani leidub toores maaõlis. Teda võib valmistada etüüljodiidist *Na* toimel. Ta on gaas, kuid tiheneb kergesti vedelikuks, mis keeb $0,6^{\circ}$ temperatuuril.

Isobutaani keemistäpp on madalam: $-10,5^{\circ}$. Teda võib valmistada tsingi ja vee toimel butüüljodiidist.

Pentaanid. Süsinikuaatomite arvu kasvamisega molekulis suureneb ka isomerismi võimalus. Süsivesinikke molekulivalemiga C_5H_{12} tuntakse

Tabel VII.

Küllastatud süsivesinikud, C_nH_{2n+2} .

Valem	Nimi	Sulamis- täpp $^{\circ}C$.	Keemis- täpp $^{\circ}C$.	Erikaal
CH_4	Metaan . . .	-186°	-164°	0,415 (-164° temp.)
C_2H_6	Etaan . . .	-172°	-84°	0,446 (0° temp.)
C_3H_8	Propaan . . .	—	$-44,5^{\circ}$	0,536 (0° temp.)
C_4H_{10}	Normaalbutaan	-135°	$+1^{\circ}$	0,600 (0° temp.)
	<i>Iso</i> -butaan . .	—	-17°	—
C_5H_{12}	<i>N</i> -pentaan . .	—	$+36^{\circ}$	0,627 (15° temp.)
	<i>Iso</i> -pentaan . .	—	31°	—
	<i>Tertsiaär</i> -pentaan	—	9°	—
C_6H_{14}	Heksaan (<i>n</i>) ¹⁾ .	—	69°	0,658 (20° temp.)
C_7H_{16}	Heptaan . . .	—	$98,4^{\circ}$	0,683 „
C_8H_{18}	Oktaan . . .	—	$125,5^{\circ}$	0,702 „
C_9H_{20}	Nonaan . . .	-51°	$149,5^{\circ}$	0,718 „
$C_{10}H_{22}$	Dekaan . . .	-31°	173°	0,730 „
$C_{11}H_{24}$	Undekaan . .	-26°	194°	0,774 (S. temp.)
$C_{14}H_{30}$	Tetradekaan . .	$+5^{\circ}$	$252,5^{\circ}$	0,775 „
$C_{16}H_{34}$	Heksadekaan .	18°	$287,5^{\circ}$	0,775 „
$C_{20}H_{42}$	Eikosaan . . .	37°	$205^{0,2}$	0,778 „
$C_{24}H_{50}$	Tetrakosaan . .	51°	$243^{0,2}$	—
$C_{31}H_{64}$	Hentriakontaan	68°	$302^{0,2}$	0,781 „
$C_{60}H_{122}$	Heksakontaan .	101°	—	—

1) Heksaanist alates on ainult *norm.* süsivesinikud esindatud.

2) K. t.:d antud 15 mm rõhu all.

kolm: normaalpentaan ($k. t. = 36,3^0$), isopentaan ehk dimetüületüülpentaan ($k. t. = 27,9^0$) ja tetrametüülmetaan ($k. t. = 9,5^0$). Nende valemeid võib tuletada asendusõpetuse põhjal analoogiliselt butaanidele. Kolme pentaani keemistäppide võrdlus näitab, et isomeeride keemistäpid on madalamad: *mida rohkem ahel harunenud, seda madalam on üldiselt keemistäpp.*

Arvutamised on näidanud, et süsivesinikke valemiga C_6H_{14} peab olema viis; tegelikult ongi keemikuil õnnestunud viit heksaani valmistada. Valem $C_{10}H_{22}$ vastab 75-le ühendile ning tridekaanide ($C_{13}H_{28}$) arv ulatub 802-ni.

Paljud normaalsüsivesinikud leiduvad maaõlis. Tabelis VII on esindatud tähtsamad süsivesinikud.

Tabelist selgub, et esimesed neli süsivesinikku on gaasid²⁾, pentaanist kuni heksadekaanini — vedelikud ja enam kui kuusteistkümmend C-aatomit sisaldavad — tahked kehad. Keemistäppidega rööbiti tõusevad ka erikaalud, mille piirväärtuseks on 0,782.

Keemiliselt on metaanirühma süsivesinikud väga inertsed; kloor reageerib nendega valguse käes, moodustades *asendusprodukte*. Selle rühma kõrgemad liikmed moonduvad siiski teatud tingimuses nitroderivaatideks salpeeterhappe toimel, samuti on korda läinud neid sulfoonhapesteks muuta.

Inertsuse tõttu nimetatakse küllastatud süsivesinikke veel *paraffiindeks*³⁾. *Nad ei anna ühinemisprodukte.*

Paraffiinide tähtsus tööstuses.

Maaõli ehk petrooleum. Petrooleum on kõige tähtsam paraffiinide allikas. Petrooleumi leidub õige laialdaselt maakera pinnal, kuid tähtsaimaks petrooleumitööstuse keskohtadeks osutuvad Venemaa (Baku), Ameerika Ühendriigid (Pennsülvania, Kalifornia, Texas, Oklahoma, Ohio) ja Mehhiko.

Eriti rikas küllastatud süsivesinikkudest on Ameerika maaõli, kuna Vene õli koostub peamiselt ring-süsivesinikest, n. n. *nafteenidest*. Maaõli omab vedela kütteinena tööstuses ja majanduses võrratut tähtsust.

Petrooleum on „õlikas“, võrdlemisi viskoosne (veniv) vedelik, mille värv harilikult tumepruun; kuid leidub ka helekollase värviga maaõli (näiteks, Surakhani nafta). Ta on veest kergem.

Maaõli keemiline koosseis on väga keeruline. Peale nimetatud küllastatud süsivesinikkude ja naftenide leiame temas veel küllastumataid süsivesinikke, aromaatsid ning vähesel hulgal ka hapniku- ja väävlühendeid.

1) $k. t.$ = keemistäpp.

2) Harilikul temperatuuril.

3) *Parum affinis* — liiga vähe sugulane.

Maaõli tunti õige vanal ajal. Allikate pinnale kogunenud õli tarvitasi vanad roomlased ja Põhja-Ameerika indiaanlased arstirohuna. Suuremas ulatuses algas petrooleumi-tööstus alles 1859. a. Ühendriikides (mil puuriti kuulus „Drake'i“ allikas).

Puhastamata maaõli tarvitatakse mõnikord ainult kütteõlina. Suurema väärtusega on maaõli üksikud fraktsioonid. Fraktsioone kogutakse tööstuses erikaalu järele, sest sageli destilleeritakse maaõli veeauruga, mis segab temperatuuri mõõtmist.

Näiteks toome Pennsylvaniana õli (esimene destillatsioon):

1. Puhastamata „nafta“, kuni	0,760	(ehk	54 ⁰	Baume).
2. Kerosiin I.	„ 0,760—0,777	„	54 ⁰ —50 ⁰	„
3. Kerosiin II.	„ 0,777—0,833	„	50 ⁰ —38 ⁰	„
4. Gaasiõli (<i>Fuel oil</i>)	„ 0,833—0,848	„	38 ⁰ —35 ⁰	„
5. Paraffiinvaha	„ 0,848 kuni lõpuni	(koksini)		

Esmakordsel fraktsioonimisel saadud fraktsioone destilleeritakse uuesti ning puhastatakse väävelhappe ja naatriumhüdrosüüdi lahusega ning pestakse lõpuks veega. Müügil olevaid kergemaid fraktsioone nimetatakse petrooleetriks (keeb harilikult kuni 70⁰), bensiiniks (70⁰—120⁰) ja ligroiniiks (120⁰—150⁰); 150⁰—300⁰-ni keev fraktsioon moodustab hariliku lambiõli; selle järgnevast fraktsioonist (üle 300⁰) saadakse määreõlid, vaseliin ja tahke paraffiin („paraffiinvaha“). Üksikud tehnilised produktid erinevad tunduvalt koosseisu poolest. Kõige suurem nõudmine õliturul on kerge õli järele (seda tarvitavad autod, lennukid jm.). Seepärast püütakse selle hulka raske õli arvel suurendada: üle 300⁰ kuumuses hakkavad õlid laostuma, suurema molekulikaaluga ühendid laostuvad vähema molekulikaaluga ühenditeks. Seda nähtust nimetatakse tööstuses „*cracking*“-protsessiks; niisugust „krakkimist“ toimetatakse harilikult rõhu all.

Osokeriit ehk maavaha on vähesel hulgal mitmel pool maakeral levinud. Ta värv varieerub kollakast kuni mustani ja ta koostub peamiselt tahkeist süsivesinikest. Puhastatud osokeriite (tseresiini) tarvitatakse meevaha aseainena.

Asfalt on must, pigisarnane aine. Arvatakse, et ta on tekkinud maaõlist auramise ja osalise hapendumise tagajärjel. Ta koostub süsinikust ja vesinikust, millele lisaks tulevad veel hapnik, väävel ja lämmastik. Orgaaniline osa on segatud harilikult mullaga või kiviliikidega. Tähtsamaks asfaldi leiukohaks on „Pigijärv“ Trinidadil, mille sügavus ulatub 135 jalani.

Eesti põlevkivi ja muude õlikivide õlid esindavad väärtuslikke petrooleumi aineid. Ka neist võib saada bensiini, lambiõli, määreõlisisid ja paraffiini või asfalti. Tahket paraffiini küünlatehastele valmistab Šoti õlikivi-tööstus; põlevkivi-õli raskemast osast saab head asfalti. Põlevkivi kerge õli koostub peamiselt normaalseist paraffiinest.

Ka kivisöe destilleerimisel „madalal temperatuuril“ (400—600⁰) moodustuv „esitõrv“ sisaldab paraffiine; kõrgemal temperatuuril (üle 900⁰) tekivad eeskätt aromaatsed ühendid.

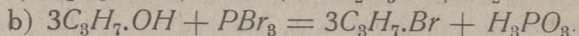
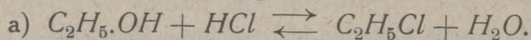
IX peatükk.

Küllastatud süsivesinikkude halogeenderivaadid.

1. Metaani kloorimise puhul tähendasime juba, et küllastatud süsivesinikud reageeruvad halogeenidega ainult asendumise teel. Reaktsiooni tingimustest oleneb asendumisaste; nii moodustab metaan mono-, di-, tri- ja tetrakloor- (-broom-, -jood-) metaanid. Sama nähtus kordub ka metaani homologide juures, ainult selle vahega, et seal on halogeenderivaatide arv palju suurem. Halogeenidest reageerib süsivesinikkudega energiliselt ainult kloor; broom reageerib õige aeglaselt ja jood ei reageeri peaaegu sugugi. Asendamisreaktsiooni kiirendavad päikesevalgus ja katalüsaatorid ehk niinimetatud halogeenide „ülekanjad“, milleks osutuvad jood ja kloorraud ($FeCl_3$).

Katalüsaatorite tegevust seletatakse käesoleval juhul harilikult labiilsete, ebapüsivate vaheühendite moodustumisega; näiteks, joodi tarvitamisel tekib JCl_3 , mis laguneb JCl ja Cl_2 .

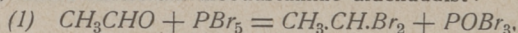
2. Küllastatud süsivesinikkude otsekoheisel kloorimisel tekib mitme asendusprodukti segu, millest üksikuid derivaate raske eraldada; seepärast eelistatakse monosubstituuutide valmistamisel teist meetodit, nimelt alkoholide hüdroksüüli asendamist halogeeniga. Seesugust asendust võib toimetada halogeen-vesinikhapetega või fosforhaloididega:



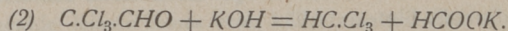
Joodvesinikhappe tarvitamisel võib aga reaktsioon palju keerulisema käigu omandada.

3. Alkühühalogeenide võib hõlpsasti valmistada ka küllastumatuist süsivesinikest (olefiinidest) halogeenide või halogeenvesinikkude toimet. Selle meetodi juures peatume allpool pikemalt.

4. Paljude alkühülderivaatide valmistamiseks tarvitatakse laboratooriumides *erimeetodeid*. Näiteks 1,1-dibroommetaani moodustumine aldehüüdist:



Kloroformi valmistamine kloraalist:



kloraal

kloroform

5. Alkühühaliidid (ehk haloidid, halogeeniidid) moodustavad homoloogilise rea. Lihtsamate, normaalsete haliidide füüsilised omadused on antud tabelis VIII:

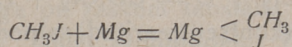
Tabel VIII.
Normaal-alküülhaliidid.

	Kloriid		Bromiid		Jodiid	
	k. t. °C	Erikaal	k. t. °C	Erikaal	k. t. °C	Erikaal
Metüül	—23,7	0,952 (0 ^o)	4,5	1,732 (0 ^o)	42,3	2,293 (18 ^o)
Etüül	12,5	0,918 (8 ^o)	38,4	1,468 (13 ^o)	72,3	1,944 (14 ^o)
Propüül	46,5	0,912 (0 ^o)	71	1,383 (0 ^o)	102,5	1,786 (0 ^o)
Butüül	78	0,907 (0 ^o)	101	1,305 (0 ^o)	130	1,643 (0 ^o)
Amüül	107	0,901 (0 ^o)	129	1,246 (0 ^o)	156	1,543 (0 ^o)

Tabelist selgub, et keemistäpid tõusevad molekulikaalu kasvamisega. Kloriidide erikaalud on alla ühe, bromiidide ja jodiidide omad üle ühe. Alküülhaliidid ei lahustu vees, kuid lahustuvad alkoholis ja eetris; neil on iseloomulik magus lõhn. Alamad alküülhaliidid põlevad *roheka* leegiga (haliidid ise on ilma värvita).

Alküülhaliidid etendavad tähtsat osa orgaanilises sünteesis, millest juba mitmed näited esindatud tsüaniidisünteesis ja Wurtzi reaktsioonis.

Kui alküülhaliide kontakti viia aktiivsete metallidega (nagu *Na*, *Mg*), siis kas eraldub halogeen (ja tekib kondensatsiooniprodukt, Wurtzi reaktsioon) või liitub metall haliidiga:



Viimane (Grignard'i) reaktsioon on tähtis paljude sünteeside juures.

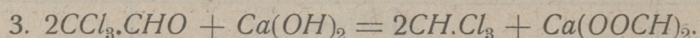
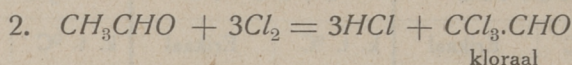
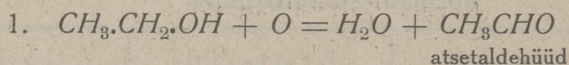
Süsivesinikkude derivaadid, mis sisaldavad enam kui ühe halogeeni-aatomi.

1. Süsivesinikkude, nagu metaani, kloorimine või broomimine ei piirdu ainult ühe vesinikuaatomi asendumisega halogeeniga, vaid asendus toimub lõpuni, s. t. kuni näit. kõik metaani vesinikuaatomid on halogeeni-aatomitega asendatud. Seesugustest klooriderivaatidest on kõige tähtsam kloroform ehk kolmeskloormetaan.

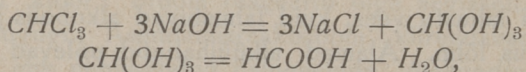
Kloroformi sai esimest korda Liebig (1831) pleeklubja toimet atsetonisse. Teda valmistatakse praegugi veel pleeklubja abil alkoholist.

Kloorlupja [*Ca(OCl)Cl*] segatakse veega veniva taigna-konsistentsini ja valatakse lahja alkoholi juurde. Kui segu veevannil soendada, algab energiline reaktsioon. Osa kloroformi destilleerub otsekohe, teist osa võib kas keetmisel või (destilleerides) vee-auruga läbi ajada. Destillaati pestakse esiti naatriumhüdrosüüdi-lahusega, et vaba hapet keskendada, ja pärast koondatud väävelhappega, et vett ja alkoholi kõrvaldada.

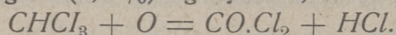
Allpool esitame tähtsamaid reaktsioone, mis toimuvad kloroformi valmistamisel:



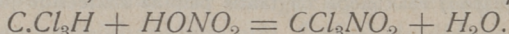
Kloroform ehk kolmeskloormetaan, CHCl_3 , on värvitu vedelik, iseloomuliku lõhnaga ja magusa maiguga. Ta keeb 61° -il, külmub -60° -il, tema erikaal on 1,50 (15°). Kloroformi tarvitatakse anesteetilise vahendina ehk „unerohuna“; ta on ka hea lahustaja paljude orgaaniliste ühendite jaoks. Kui hõbedanitraadi alkoholilahust kloroformiga soendada, sadestub kloorhõbe. Leelised hüdrolüüsivad kloroformi, tekitades leelismetallkloriidi ja sipelgahapu soola (formiaadi), millest ka kloroformi nimi on tuletatud.



Kroomhape oksüdeerib kloroformi mürgiseks gaasiks, *karbonüülkloriidiks* ehk *fosgeeniks*. Sama oksüdeerimisprotsess ilmub ka õhu toimel valguse käes; seepärast on soovitatav kloroformi pimedas külma käes hoida; väikesest alkoholi hulgast ($0,5\%$) aga jätkub, et oksüdatsiooni takistada:



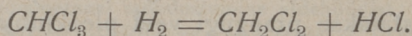
Toimides koondatud (kontsentreeritud) salpeeterhappega kloroformisse saadakse nitrokloroform, mida nimetatakse harilikult *klorpikriiniks*:



Seda ühendit (k. t. 112^o) tarvitati Ilmasõjas sõjagaasina, ta on mürgine ja silmiärritav („pisarategaas“).

Fosgeen (k. t. = 8,2^o) oli samuti mürk-gaasina tarvitusel.

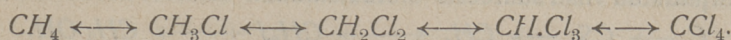
Vesinik *in statu nascendi* redutseerib kloroformi uuesti metaaniks; vahelülidena moodustuvad mono- ja dikloormetaanid. *Dikloormetaan* on väga kloroformi taoline raske lenduv vedelik, keeb 42° -il; teda valmistatakse järgmiselt. Tsingile kloroformi ja alkoholi segus tilgutatakse soolahapet juurde:



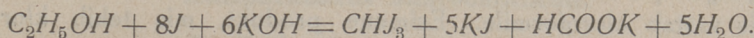
Kui kloroformi klorida, tekib tetrakloormetaan ehk süsinikneljas-kloriid. Kõige paremini saab teda kloorist ja väävelsüsinikust antmoonpentakloriidi toimel.

Tetrakloormetaan, CCl_4 , on raske värvitu vedelik, k. t. 77° . Teda tarvitatakse kui lahustajat ehk solventi.

Redutseerimisel naatriumamalgamiga alkohollahuses moondub CCl_4 järkjärgult kloroformiks, dikloormetaaniks, monokloormetaaniks ja metaaniks:

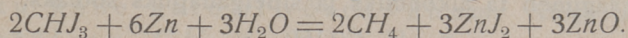


2. Broom- ja joodmetaanid. Metaani broomi- ja joodiderivaatidest on tähtsamad kolmesasendumisproduktid. Trijoodmetaani ehk jodoformi saadakse analoogselt kloroformile joodi ja leelise toimele alkoholist või atsetoonist:



Jodoformi võib valmistada ökonoomiliselt lahjast alkoholist, mis sisaldab kaaliumjodiidi ja soodat, elektrolüütsel hapendamisel 60° temperatuuril.

Jodoform ehk *trijoodmetaan*, CHJ_3 , on kollane, kristalne aine, sulab 119° temp. ja sublimeerub ettevaatlikul soendamisel; ta lendub veeauruga. Jodoformil on iseloomulik lõhn ja teda tarvitatakse kirurgias antiseptilise vahendina. Ta hüdrolyüsib leelise piirituselahuse toimele, samuti kui kloroform; soendamisel tsinktolmuga ja veega taandub ta metaaniks:



Bromoform ehk *tribroommetaan*, $CH.Br_3$, on väga raske vedelik; k. t. 151° , külmub 7° temp., tema erikaal on 2,9.

Teda valmistatakse naatriumhüpobromiidist ja atsetoonist.

Asendamist broomiga on raskem teostada kui klooriga; otseasendamine joodiga on võimalik ainult erijuhtudel. Teisest küljest on broomi- ja joodiühendeid kergem redutseerida kui klooriühendeid.

Tabel IX.

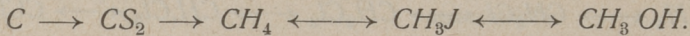
Metaani halogeen-asendusproduktid.

CH_4 : k. t. -164°

	Cl		Br.		J.	
	k. t.	s. t.	k. t.	s. t.	k. t.	s. t.
mono	-24°	-104°	$+4,5^\circ$	—	45°	—
di	$+42$	—	98°	—	180°	$+4^\circ$
tri	61	-70	151	$+8$	(laguneb)	119
tetra	77	-25	189	94°	laguneb	

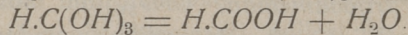
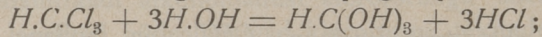
Asendusõpetus ja hüdroksümetaanid. Kloormetaan, mis metaanist tuletatud, on identne metüülkloriidiga, mida saadakse metüülalkoholist, järjekulult võib kloormetaani hüdrolyüsisel metüülalkoholi saada; selleks

otstarbeks absorbeeritakse gaasilist kloormetaani kaaliumhüdrosüüdi lahuses ja soendatakse kinnises torus: tekkinud produkt sisaldab puupiiritust. Kirjeldatud viisil sünteesis metüülalkoholi esimest korda Berthelot.

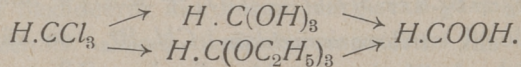


Nii võime metüülalkoholi vaadelda metaani asendusproduktina, nimelt hüdrosümetaanina, s. t. ta on metaan, mille üks vesinikuaatom on hüdrosüüliga asendatud.

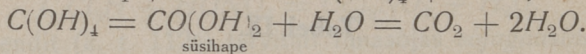
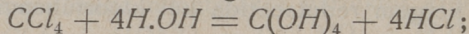
Sipelgahape on asendusõpetuse järele dehüdreeritud trihüdrosümetaan, mis vastab kloroformile. Esimene produkt, mis tekib kloroformi hüdrolüüsimisel, on *orto*-sipelgahape, $CH(OH)_3$; see ühend pole vabas olekus püsiv ja vett eraldades moodustab ta sipelgahappe. Kui kloroformi keeta leelise vesilahusega, tekibki sipelgahapu sool:



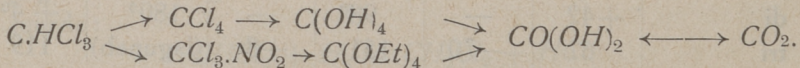
Reaktsiooni toimides alkoholilahuses moodustuvad *orto*-sipelgahappe estrid. Williamsonil (1854) õnnestuski valmistada etüülortoformiaati, $H.C(O.C_2H_5)_3$; see osutus vedelikuks, mis keeb 146° temperatuuril; seebistamisel laguneb ta alkoholiks ja sipelgahapuks soolaks.



Tetrahüdrosümetaan, mis vastaks süsiniktetrakloriidile, on samuti tundmatu vabal kujul; ta laguneb süsihappeks ja süsihapuks gaasiks (CO_2). Nimetatud asjaoluga võib seletada süsihapude soolade tekkimist tetra-kloormetaani hüdrolüüsimisel leelistega:



Süsihape, $CO(OH)_2$, on väga nõrk hape; tema estreid ei saa otseteed valmistada alkoholist ja hapest; neid saadakse harilikult süsihapu hõbeda ja alküüljodiidi soendamisel. *Etüülkarbonaat*, $CO(OC_2H_5)_2$, on 126° temperatuuril keev vedelik. Basset'i õnnestus valmistada ka *orto*-süsihaput etüüli $C(OC_2H_5)_4$, mis keeb 168° -il; leelised hüdrolüüsivad ta alkoholiks ja süsihapuks soolaks:



Süsinikukaheshapend esindab seega tetrahüdrosümetaani.

Allpool selgub, et *formaldehüüd* representeerib dihüdrosümetaani.

X peatükk.

Küllastumata süsivesinikud.

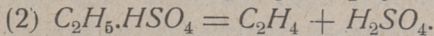
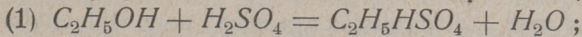
I. Etüleenirida ehk olefiinid.

Metaani ja tema homoloogide molekulid sisaldavad maksimaalse arvu vesinikuaatomeid iga süsinikuaatomi kohta: kõik süsiniku neli valentsi on neis küllastatud. Metaaniga esinevad sageli koos aga teised süsivesinikud, milledes süsinikuaatomite kõik sidemed ei ole vesinikuaatomitega küllastatud. Seesuguste küllastumata süsivesinikkude tähtsamaks rühmaks on olefiinid.

Olefiinid sisaldavad, võrreldes vastavate metaanirea süsivesinikega, vesinikku kahe aatomi võrra vähem. Kõige lihtsam olefiinidest on etüleen, C_2H_4 .

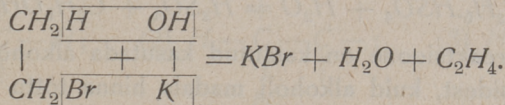
1. Etüleeni ja tema homoloogide leidub kivist destillatsioonigaasides, samuti moodustuvad nad ka kõrgemate parafiinide kuival destilleerimisel.

2. Laboratooriumides valmistatakse etüleeni harilikult alkoholi ja koondatud väävelhappe segu soendamisel, $170-180^\circ$ temperatuuril. Reaktsioon toimub kahes järgus: esiteks moodustub hapu ester, siis etüleen:

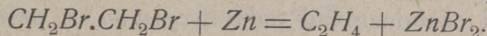


Väävelhappe asemel võib tarvitada konts. fosforhapet, mis orgaanilisi ühendeid vähem söestab kui väävelhape.

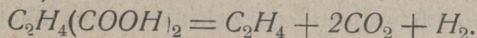
3. Kui alküülhaloide, näiteks etüülbromiidi, keeta kaaliumhüdroksüüdi alkohol-lahuses (vesilahuses asendab hüdroksüül halogeeni!), tekivad olefiinid:



Samuti tekib etüleen alküülhaloididest metalltsingi toimetel:



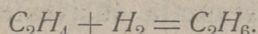
4. Etüleenirea süsivesinikud tekivad veel kahealuseliste hapete (merivaikhappe rühm) elektrolüüsil:



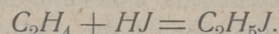
Etüleen (ehk õlitekitaja gaas), C_2H_4 , on värvita, vähe lahustuv, magusa lõhnaga gaas; vedela etüleeni k. t. on -102° ja erikaal 0,61.

Etüleeni keemilised omadused. Kuna paraffiinid reageerivad ainult asenduse ehk substituutsiooni teel, annavad olefiinid hõlpsasti liitumis- ehk ühinemisprodukte.

1. Kui etüleeni ja vesiniku segu juhtida üle redutseeritud nikli $140-150^{\circ}$ temp., ühinevad nimetatud gaasid ja etüleen moodub etaaniks (S a b a t i e r):



2. Halogeen-vesinikhapped ühinevad etüleeniga, moodustades kül- lastatud alküülhaloide:



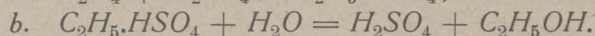
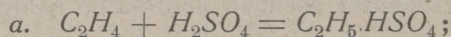
Halogeenvesinik-hapetest ühineb etüleeni ja tema homoloogidega kõige kergemini *HJ*.

3. Etüleeni kõige iseloomustavam reaktsioon on tema ühinemine halogeenidega. Loksutades etüleeni broomveega (kinnises anumal) valas- tub broomilahus kiirelt ja tekib magusalõhnaline ühinemisprodukt, e t ü- le e n b r o m i i d.

Etüleenbromiid, $CH_2Br.CH_2Br$, on kloroformi taoline vedelik, keeb 131° temperatuuril, külmub $+8^{\circ}$ temp.; erikaal 2,19.

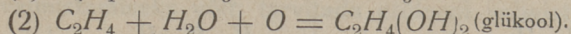
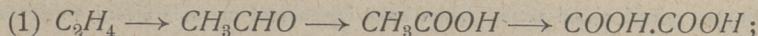
Etüleenkloriid, $CH_2Cl.CH_2Cl$, on esimene etüleeni halogeeniderivaatidest, mida tundma õpiti; ta on sarnane bromiidiga, kuid keeb 84° temp. Teda valmistasid esmakordselt (1795. a.) neli hollandi keemikut (Deimann, Bondt, van Troostwick ja Lauwerenburgh), segades etüleeni klooriga suu- res kolvis. Kloriid koguneb õlikate tilkadena kolvi põhja: seetõttu nime- tatakse etüleeni veel „õlisünnitajaks gaasiks“ ning etüleenkloriidi „Hollandi keemikute õliks“.

4. Kui konts. väävelhapest etüleeni läbi juhtida, absorbeerub gaas, moodustades väävelhappe estrit, etüülväävelhapet, viimane hüdrolüüsib aga kuuma vee toimel etüülalkoholiks ning väävelhappeks:



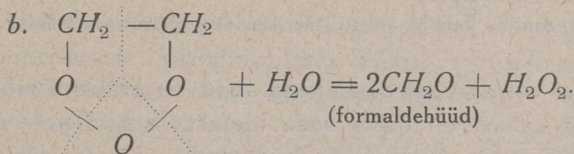
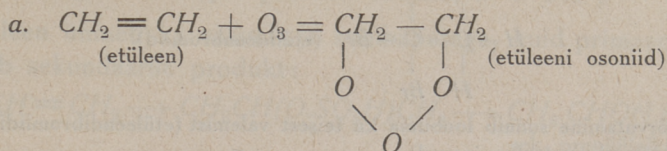
Esindatud reaktsioone on katsutud kasutada alkoholi valmistamiseks koksiahjude gaasidest, kuid alkoholi madala hinna tõttu pole see protsess veel majanduslikult tulutoovaks osutunud.

5. Olefiinid oksüdeeruvad palju kergemini kui paraffiinid, nii näiteks hapendub etüleen (kroomhapu segu toimel) esiteks aldehüüdiks, siis äädik- happeks ja lõpuks kahealuseliseks oblikahappeks; leelise permanganaadi lahuse toimel moodub etüleen aga kaheaatomseks alkoholiks, *glükooliks*:



Viimast reaktsiooni, mis karakterne olefiinidele, kasutatakse etüleeniga ja tema homologide leidmiseks ning tõestamiseks.

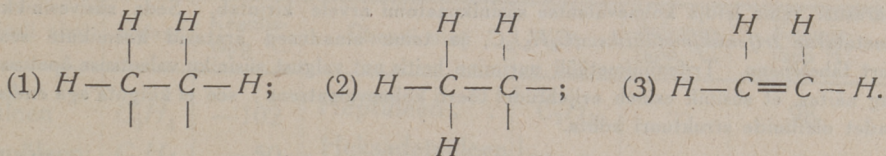
6. Suurt tähelepanu väärivad ka osoonireageerimine etüleenireas süsivesinikkudega. Nagu kloori, liitub ka üks osoonimolekul etüleeniga, andes niinimetatud *osoniide* (Harries, 1904). Osoniidid on ainult madalal temperatuuril (jahutussegudes) püsivad, lagunevad vee toimel aldehüüdiks (või ketooniks) ning vesinikülihapendiks:



7. Soojuse, valguse ja mõnede keemiliste reaktiivide toimel *polümeeriseeruvad* olefiinid, s. t. kaks või mitu molekuli liituvad üheks suuremaks molekuliks. Nende keemiline iseloom, küllastumatus, jääb selle juures endiseks.

Etüleenimolekuli ehitus. Ühendeid, mis halogeenidega, halogeenvesinikahapetega jm. otse ühinevad, nagu etüleen, nimetatakse *küllastumata* ühenditeks, vastandina küllastatud ühendite, mis ainult asendumise teel reageerivad.

Etüleenide „küllastumata“ loomust võib kujutada mitme struktuurivalemi abil:



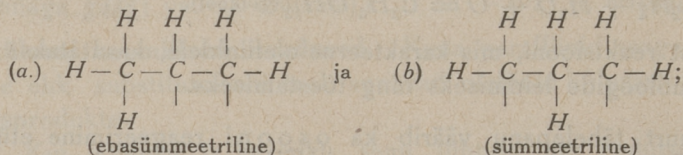
kaks vaba sidet,
sümmeetriline,

kaks vaba sidet,
ebasümmeetriline

kahekordne side,
sümmeetriline.

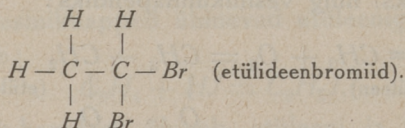
Etüleenide homologide uurimine on näidanud, et ainult üks esindatud valemist, nimelt kolmas, osutub tema struktuurivalemiks.

Esimese valemil alusel peaks olema kaks isomeerset metüületüleen, mida võimaldab vabade sidemete asend:



tegelikult tuntakse ainult ühte propüleen.

Kõrvutame etüleen bromoderivaadi ($C_2H_4Br_2$) omadusi etülideenbromiidi omadustega, mis tekib atsetaldehüüdist fosforoksübromiidi ($POBr_3$) toimel ning mille ehituse kohta mingit kahtlust ei ole; viimane väljendub valemis:



See kõrvutanine sunnib loobuma ka teisest valemist (etüleendibromiidi ja etülideenbromiidi omadused on lahkuminevad).

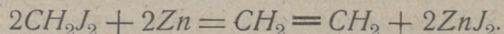
Vastuvõetavaks osutub kolmas valem, mis sisaldab kahekordset sidet süsinikuaatomite vahel.

Võiks ju veel oletada, et süsinikuaatomid on etüleen molekulis kolmevalentsed, kuid katsed ei tõesta seda oletust: senini pole õnnestunud sünteesida mõnd lihtsat ühendit, mis sisaldaks kolmevalentse süsinikuaatomi, nagu CH_3 , C_2H_5 j. t.

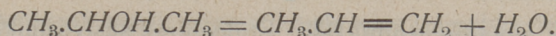
Alati leitakse, et seesugused „kolmevalentsed“ süsinikuaatomid esinevad molekulis paaristikk. Kui valmistada olefiine vastavaist paraffiinidest, eralduvad ikka kaks vesinikuaatomit kahe naabruses asuva süsinikuaatomi küljest. Seepärast oletataksegi, et etüleenis ühinevad kaks vaba sidet „täiendavalt“ teineteisega, moodustades „kahekordse ehk topelt“ sideme. Ühinemisreaktsiooni ajal katkeb just see topelt side, vabastades valentse, mis ühinevad siis uute aatomitega või rühmadega. Kahekordne side osutub seega molekuli nõrgaks kohaks, vastandiks selle sõna („kahekordne“) harilikule mõistele.

Ameeriklane Gombert leidis (1901. a.) ühe uue süsivesiniku, mille reaktsioonide isärasusi tema leidja kolmevalentse süsinikuaatomi arvele kirjutab. Seda süsivesinikku nimetatakse *trifenüülmetüülks*, $(C_6H_5)_3C$, ja tema omadused äratasid keemikute seas suurt tähelepanu. Trifenüülmetüüli uurimine heitis uut valgust süsiniku valentsuse õpetusse ning näitas, et süsinik esineb erijuhtudel tõesti kolmevalentsena; see ei kõiguta aga endist vaadet olefiinide struktuuri kohta.

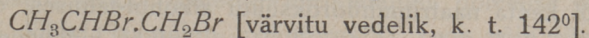
Etüleenide homologid. Etüleenirea süsivesinikest peaks teoreetiliselt kõige lihtsam olema metüleen, CH_2 , mida aga ei tunta: kõigi katsete puhul, kui eeldada võiks metüleenide tekkimist, moodustub etüleen. Näiteks, metüleenjodiidi kuumendamisel metalltsingiga (või vasega) tekib etüleen:



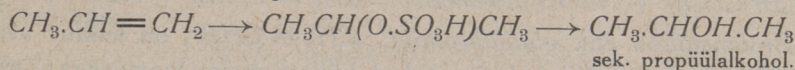
Esimene etüleenii homoloog on metüületüleen ehk propüleen. Tema valmistamiseks võib tarvitada etüleenii valmistamise meetodeid ning lähteaineteks kasutada propüleenbromiidi, $C_3H_6Br_2$, propüülbromiidi, C_3H_7Br , või propüüülalkoholi, $C_3H_7.OH$; nii *norm.* propüül-, kui ka *iso*-propüüülalkohol annavad sama produkti. Kergesti võib teda saada, kui keeta isopropüüülalkoholi tsinkkloriidiga küllastatud lahust:



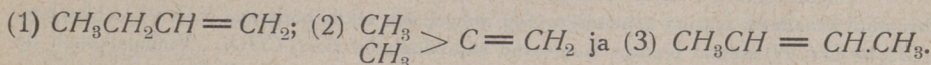
Propüleen, $CH_3.CH = CH_2$, on etüleenii sarnane gaas, muutub vedelaks -50° temp.; ühineb broomiga propüleenbromiidiks,



Propüleen ühineb ka väävel- ja soolhapetega, kuid primaarse ühendi asemel tekib sekundaarne produkt:



Järgmine etüleenirea liige on metüülpropüleen ehk butüleen, C_4H_8 ; selle järele, missuguse süsinikuaatomi küljest (propüleenis) metüülrühm vesiniku asendab, tekivad kolm isomeerset ühendit:



Kõik kolm isomeeri on tegelikult ka valmistatud: ühendit, mille ehitust kujutab (1) valem, nimetatakse normaalseks butüleeniks, teisele valemile vastavat nimetatakse ebasümmeetriliseks dimetüül-etüleeniks ning kolmandat butüleenii kutsutakse sümmeetriliseks dimetüül-etüleeniks.

Etüleenirea kõrgemaist homoloogidest on tähtsamad esindatud järgnevas tabelis.

Tabel X.
Normaalsed olefiinid.

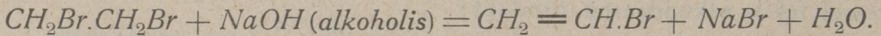
Üldvalem: C_nH_{2n} .

Ühendi nimi	Valem	Keemistäpp $^\circ C$.	Ühendi nimi	Valem	Sulamis- täpp $^\circ C$.	Keemistäpp $^\circ C$.
Etüleen	C_2H_4	-102	Heptüleen . .	C_7H_{14}	—	98
Propüleen	C_3H_6	-50	Heksadetsüleen ehk tseteen	$C_{16}H_{32}$	+4	155 (15 mm)
Butüleen	C_4H_8	-5	Oktadetsüleen			
Amüleen	C_5H_{10}	+40	Tseroteen . .	$C_{27}H_{54}$	58	—
Heksüleen	C_6H_{12}	68	Meleen . . .	$C_{30}H_{60}$	62	218 (0,5 mm)

Kõiki loendatud süsivesinikke võib olefiinide üldmeetodite järele valmistada, mis kirjeldatud etüleenil puhul.

Füüsikaliste omaduste muutumises võib siin sama seadusepärast tähele panna, mis esineb paraffiinidreesas: lihtsamad olefiinid on gaasid, alates amüleenist — vedelikud, ja kõrgemad olefiinid on tahked kehad; keemilistes omadustes sarnanevad aga etüleeniga.

Olefiinide asendusproduktid. Etüleenirea süsivesinikkude halogeeni- ja muid ühinemisprodukte võib vaadelda paraffiinide derivaatidena. Olefiinid võivad teatud juhustel aga ka asendusprodukte moodustada; kui etüleenbromiidi keeta naatriumhüdrosüüdi alkohol-lahuses, eraldub nimetatud ühendi molekulist broomvesinik ning tekib küllastumata broomiühend, monobroometüleen:

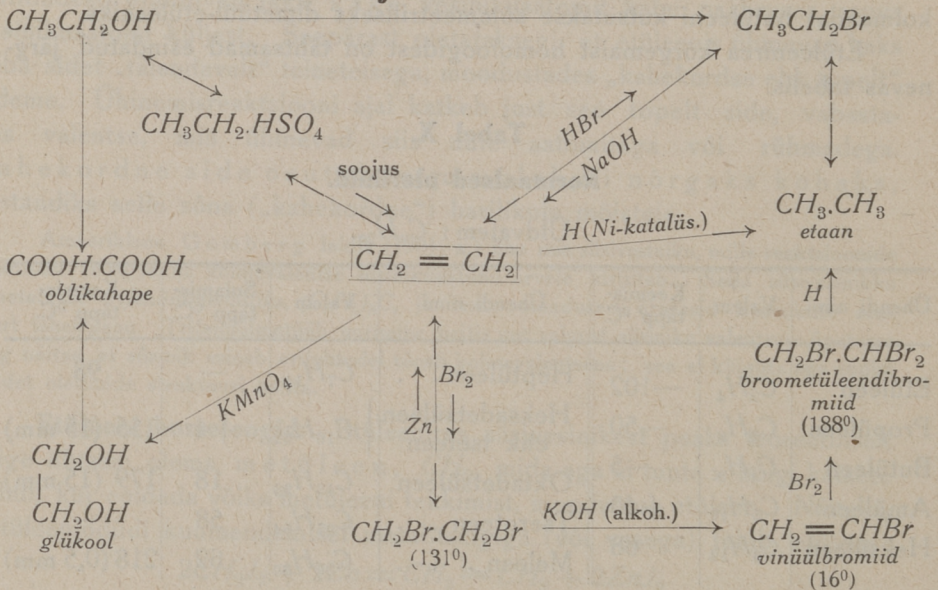


Broometüleen ehk vinüülbromiid, $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$, on lenduv vedelik, k. t. 16° , erineb paraffiini derivaatidest küllastumata loomusega: näiteks broomiga moodustab ta ühinemisprodukti broometüleendibromiidi, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}_2$, mis keeb 188° temperatuuril.

Vinüülbromiidile vastav hüdroksüühend on puhtas olekus tundmata. Kui vinüülbromiidi soendada seatina-hapendiga ning veega, siis tekib oodatava vinüülalkoholi ($\text{CH}_2 = \text{CHOH}$) asemel temaga isomeerne atsetaldehüüd ($\text{CH}_3.\text{CHO}$). Vinüülalkoholi derivaatidest võib enam-vähem tõenäoliselt pidada tema Na-vinülaadi (õigemini naatriummetüülvinüülhapendi) olemasolu.

Tabel XI.

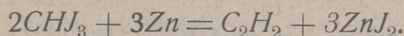
Etüleen ja tema reaktsioonid.



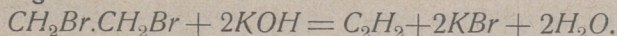
II. Atsetüleenirea süsivesinikud.

Atsetüleen. Peale olefiinide tuntakse teisi küllastumata süsivesinikke, mis on veel enam küllastumatud kui olefiinid. Selle rea tähtsam esindaja on atsetüleen, C_2H_2 ; tema molekul sisaldab vesinikku kahe aatomi võrra vähem kui etüleenimolekul.

1. Atsetüleeni saadi esimest korda vee toimet kaaliumkarbonüülisse, $K_6C_6O_6$, mis tekib kõrvalsaadusena kaaliumi valmistamisel. Berthelot pani tähele, et atsetüleen tekib gaasilisist süsivesinikest elektrisädeme mõjul ja Bunseni lambis (põletis) mittetäieliku põlemise puhul (s. o. kui gaas „tagasi lööb“ ja põleb „õhutorus“); teda võib sünteesida süsinikust ja vesinikust elektrikaare abil. Atsetüleen moodustub ka jodoformist, kui seda ainet vase- ja tsingitolmu seguga kuumutada; saagis on aga sel juhul väike:

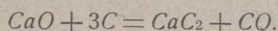


2. Atsetüleeni ja tema homoloogide valmistamiseks võib eduga kasutada ka küllastatud süsivesinikkude dihalogeeniderivaate (analoogselt etüleeni valmistamisele); kui nimetatud ühendeid soendada kaaliumhüdriksüüdi alkoholilahusega, eraldub halogeenvesinik ja tekib atsetüleen või tema homoloog:

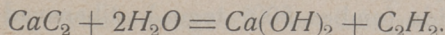


3. Kõige lihtsamaks ja odavamaks atsetüleeni valmistamise viisiks osutub aga vee toime kaltsiumkarbiidisse.

Kui põletatud lupja ja sütt (koksi) kuumutada elektriahjus, redutseerub kaltsiumhapend ning metall ühineb süsinikuga, moodustades kõva kristalset ainet — kaltsiumkarbiidi:



Kui tilgutada vett karbiidile, tekib käre atsetüleeni vool; kui veele formaldehüüdi juurde lisada, toimub reaktsioon mõõdukamalt:

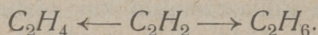


Atsetüleen, C_2H_2 , on värvitu, iseloomuliku lõhnaga gaas; 48 atmosfääri rõhu all ja 1° temperatuuril tiheneb gaas vedelikuks, mille k. t. on $-82,4^{\circ}$ ja erikaal 0,45. Ta lahustub raskelt vees ja alkoholis, kuid kergesti atsetoonis (üks ruumala atsetooni lahustab hariliku rõhu ja temperatuuri käes 25 ruumala atsetüleeni).

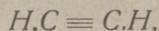
Atsetüleeni tarvitatakse peamiselt valgustusgaasina ja metallide lõikamiseks ning sulatamiseks; viimasel juhul segatakse atsetüleeni hapnikuga. Tema leegi temperatuur arvatakse 2350° C. olevat.

Atsetüleen suhtub etüleenisse samuti kui etüleen etaanisse; ühinedes vesinikuga moodustab atsetüleen etüleeni ja etaani: plaatina

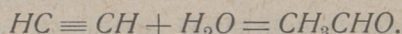
katalüütilisel toimel ühineb atsetüleen vesinikuga etaaniks; kui aga vases-atsetüliiti, C_2Cu_2 soendada Zn -tolmuga ja koondatud ammoniaagiga, moodustub etüleen.



Atsetüleeni keemilised omadused ja struktuur. Atsetüleeni molekuli ehitus selgub tema suhtest etüleenisse: atsetüleen sisaldab kaks aatomit vesinikku vähem kui etüleen ning võib seetõttu liituda nelja ühevalentse aatomiga. Graafiliselt võime atsetüleeni molekuli kujutada järgmise valemi abil:

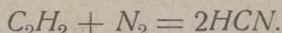


kus kaks süsinikuaatomit on seotud kolmekordse sidemega. Olgugi, et atsetüleen veel enam küllastumata on kui etüleen, siiski moodustab ta ühinemisprodukte halogeenidega palju aeglasemalt: teda võib broomveega kaua loksutada, ilma et broomilahus valastuks; kui aga atsetüleeni külma broomi juhtida, moonduv ta tetrabroometaaniks ehk atseleentetrabromiidiks, $CHBr_2.CHBr_2$; see on vedelik, k. t. 117^0 (14 mm); halogeeni toimel atsetüleeni alkoholilahusesse moodustub aga dibroometüleen, $CHBr:CHBr$, vinüülbromiidi taoline vedelik. Nagu etüleeni, absorbeerib „suitsev“ väävelhape ka atsetüleeni: destilleerides tekkinud produkti, peale lahjendamist veega leiame kogujas atsetaldehüüdi¹⁾:

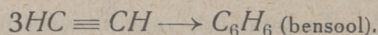


Kroomhapu segu toimel hapendub atsetüleen äädikhappeks ning leelispermanganaadi-lahus hapendab ta oblikahappeks.

Kui elektrikaar hoida atsetüleeni ja lämmastiku segus, ühinevad nimetatud gaasid tsüaanvesinikuks (Dewar, 1880):



Atsetüleen polümeriseerub hõlpsasti; kui teda läbi punaseks kuumendatud toru juhtida (umbes 500^0 temp.), tihenevad kolm atsetüleeni molekuli üheks — bensooli molekuliks. Bensool moodustab kõikide aromaatsete ühendite tuuma:



Atsetüleenirea süsivesinikkude iseloomustavamaks reaktsiooniks osutub metallühendite moodustamine; metalliderivaate moodustavad ainult niisugused atsetüleeni homologid, mis sisaldavad ahela lõpus $H-C \equiv$ rühma. Kui naatriumi ette-

1) Sama produkti võib saada ka atsetüleeni ja veeauru soendamisel umbes 300^0 temperatuuril; atsetüleeni homologid moodustavad samas tingimuses ketoone (Desgrez).

vaatlikult soendada atsetüleenis, tekib naatriumatsetüliid, $HC:CNa$, millest vee toimel (plahvatades) regenereerub atsetüleen.

Kui juhtida atsetüleeni hõbenitraadi-ammoniaagi lahusesse, sadestub kiirelt kollane hõbeatsetüliid, C_2Ag_2 ; analoogselt moodustub ka vasesatsetüliid, C_2Cu_2 . Neid ühendeid võib vaadelda ka karbiididena. Kuivalt on nimetatud atsetüliide kardetav alal hoida, sest soendamisel või põrutusel plahvatavad nad (sageli defoneerivad). Atsetüleeni võib regenereerida vasesatsetüliidist, kui viimast ühendit soendada koondatud soolhappega.

Atsetüleeni ja tema homologide eraldamiseks teistest süsivesinikest tarvitataksegi vaseskloriidi lahust ammoniaagis; ainult atsetüleenirea süsivesinikud annavad selles lahuses kollaka sademe.

Atsetüleeni homologid ja diolefiinid. Atsetüleenirea süsivesinikud moodustavad samuti homologilise rea nagu paraffiinid või olefiinid; nende koosseisu võib väljendada järgmise üldvalemiga C_nH_{2n-2} . Nende valmistamiseks tarvitatakse atsetüleeni puhul kirjeldatud üldmeetodeid.

Metüülatssetüleeni (ehk *propiini*), $CH_3.C \equiv CH$ (Markovnikov, 1861) nimetatakse harilikult *allüleeniks*; ta on gaas, mida kergesti võib vedelikuks kondenseerida. Konts. H_2SO_4 absorbeerib allüleeni; destilleerides seda lahust, peale veega lahjendamist, saadakse destillaadis atsetooni ja mesütileeni.

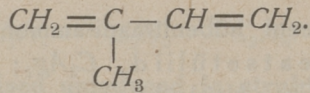
Atsetüleeni kõrgemad homologid on tahked kehad.

Tuntakse veel teist süsivesinikku, mille valem on C_3H_4 , nagu allüleenil; seda ühendit nimetatakse *isoallüleeniks* ehk *alleeniks*. Ta on allüleenitaoline gaas ja hüdrolüüsib väävelhappe ning vee toimel atsetooniks. Alleen ei moodusta metalliderivaate, seega puudub tema struktuuris $\equiv CH$ rühm; teiseks reageerib ta halogeenidega palju energilisemalt kui allüleen; broomi toimel moodustub alleenist alleentetra-bromiid, $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$, vedelik, k.-t.-ga 220° .

Arvestades esindatud asjaolusid ei saa alleeni pidada atsetüleeni tõeliseks homologiks, vaid ühendiks, mis sisaldab kaks kahekordset sidet; alleeni valemiks osutub seega $CH_2 = C = CH_2$. Seesuguseid ühendeid nimetatakse diolefiinideks; nende valmistamisviisid ning reaktsioonid sarnanevad olefiinide valmistusviisidega.

Isopreen. Kõrgemaist diolefiinidest väärib erilist tähelepanu *isopreen*, C_5H_8 , mis tekib kautšuki (kummi) destilleerimisel; soendades rõhu all võib teda uuesti kautšuki sarnaseks produktiks muuta. See süsivesinik

on vedel, keeb 34° temperatuuril. Tugedes isopreeni reaktsioonidele leiti tema ehituse graafiliseks kujutamiseks järgmine valem:



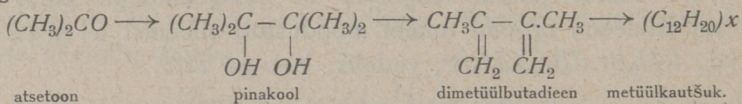
Seega osutub isopreen metüülbutadieeniks.

Lõpp dieen märgib kahte topeltsidet molekulis, lõpp een ühte topeltsidet ning in atsetüleenirea süsivesinikke. Näiteks, butaan, C_4H_{10} ehk $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, butüleen ehk buteen, C_4H_8 , ehk $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ butadieen, C_4H_6 ehk $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ ning butiin, C_4H_6 ehk $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$.

Kautšuk. Loomulikku kummit ehk (para-) kautšukki saadakse mõnede lõunamaa taimede (Euphorbiaceae, Apocynaceae j. t. ¹) mahlast (*latex*). Et kautšuk osutub tööstuses tähtsaks tooresaineks, siis on ka tema saamisvõimaluste peale hakatud rõhku panema, ja praegu kultiveeritakse kummipuid troopikamaal istandustes. Puhtas olekus on kautšuk valge, amorfne mass, mis kloroformis kergesti lahustub. Ta absorbeerib hapnikku; soendamisel ühineb väävliga („vulkaniseerub“) ja moodub n. n. kõvakummiks. Osoneeringuga moodustab kautšuk osoniidi.

Kautšuki sünteeside uurimisele on palju energiat ja aega pühendatud. Butadieeni ja tema derivaatide uurimine on näidanud, et nii butadieen ise kui ka mõned tema derivaadid tekitavad polümeeriseerumiselprodukte, mis loomuliku kummiga täiesti sarnased. Butadieeni valmistatakse harilikult dikloorbutaanist, $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, mida n.-butüülalkoholist hõlpsasti võib saada.

Butadieeni derivaatidest kasutatakse kautšuki sünteesimiseks metüülbutadieeni ehk isopreeni ja dimetüülbutadieeni, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2. \end{array}$ Tööstuses valmistatakse viimast süsivesinikku atsetoonist (vaheproduktiks osutub pinakool). Dimetüülbutadieeni polümeeriseerumist kiirendab naatrium (ka leelised ja happed): toimub polümeeriseerumine madalal temperatuuril, siis moodustub metüülkautšuk **H**, kõrgemal temperatuuril aga metüülkautšuk **W**:



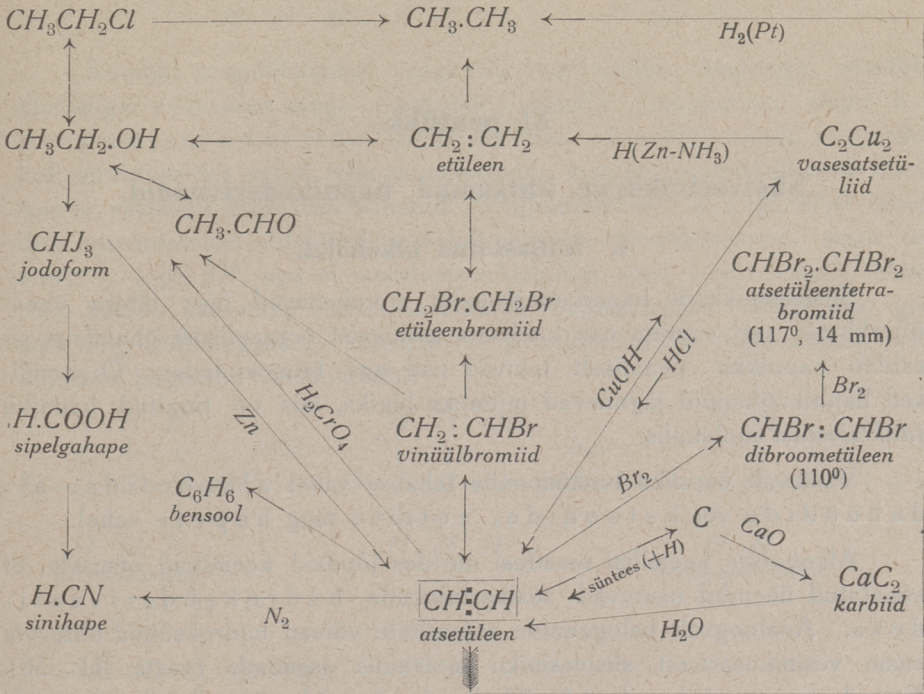
Guttapertši saadakse samuti mõnede India taimede piimhahlast; ta on kautšukiga väga sarnane.

1) Kautšukitaimi on umbes 220 liiki; tehnilisiks otstarbeiks kasutatakse peamiselt järgmisi:

- 1) *Hevea brasiliensis* ja *guyanensis* (suguk. *Euphorbiaceae*) Brasiilias;
- 2) *Landolphia* (suguk. *Apocynaceae*) Aafrikas ja
- 3) *Ficus elastica* (suguk. *Moraceae*), Ida-Indias.

1911 a. oli kummipuude istanduste all 980 000 aakrit maad.

Tabel XII.
Atsetüleen.



XI peatükk.

Süsivesinikkude lihtsamad hapnikuderivaadid.

I. Küllastatud alkoholid.

Süsivesinikkude hapnikuderivaadid moodustavad õige tähtsa ühenditerühma, sest suurem osa looduses leiduvaist orgaanilistest ühendeist sisaldab hapnikku, peamiselt tekivad nad aga taimekudedes. Orgaanilised hapnikuühendid jagunevad mitmeks liigiks, mis on tingitud hapniku funktsioonist molekulis.

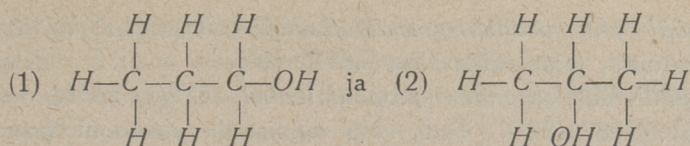
Vastavalt hapniku funktsioonile tehakse vahet alkoholide, aldehüüdide või ketoonide, eetrite ning hapete vahel.

Alkoholide keemilisi omadusi uurides jõudsid keemikud otsusele, et nimetatud ühendid osutuvad süsivesinikkude hüdroksüderivaatideks. Analoogselt halogeenide aatomitele võivad hüdroksüülid ühte või enam vesinikuaatomit süsivesiniku molekulis asendada (vaata lhk. 58). Katsed aga on näidanud, et harilikult ei püsi üle ühe hüdroksüüli ühe süsinikuaatomi juures, vaid näit. dihüdroksüderivaadi asemel tekib uus ühend, aldehüüd, kuna eraldub vesi. Hüdroksüüli arvu järele molekulis jagatakse alkohole ühe-, kahe- ja mitmeaatomilisteks või mono-, di-, tri- jne. (üldiselt polü-) hüdroksüalcoholideks.

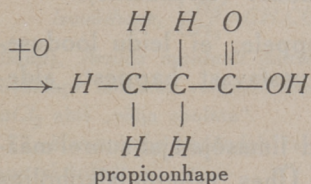
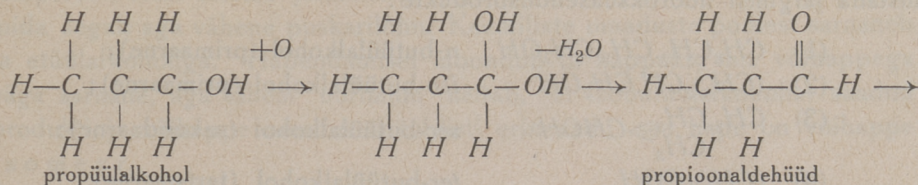
Monohüdroksüalcoholid. Küllastatud monohüdroksüalcoholile võib vaadelda paraffiinide derivaatidena. Nende tähtsamate esindajate valmistamisviise ning omadusi käsitlesime juba IV peatükis. Käesolevas peatükis käsitleme mõnd kõrgemat alkoholi ühes tema isomeeridega.

A. Propüülalcoholid. Kuna metüül- ja etüülalcoholidel isomeerid puuduvad, esineb propüülalcohol juba kahe isomeerse ühendina; nagu paraffiinide homologilises reas, nii näeme ka alkoholide reas, et süsinikuaatomite arvu kasvamisega molekulis kasvab ka isomeeride arv. Butüülalcoholile on juba neli, amüülalcoholile koguni kaheksa.

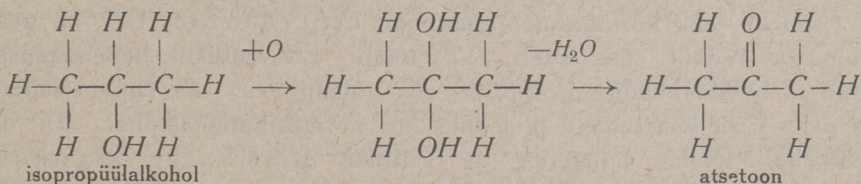
Asendusõpetuse järele võib propan moodustada kaks hüdroksüderivaati, millel sama üldvalem C_3H_7OH :



Kumbki propüülalkohol reageerib naatriumiga, hapetega, atsetüülkloriidiga, avaldades seega alkoholide tüübilisi reaktsioone, ainult hapendumisproduktide lähem uurimine võimaldab nende kahe alkoholi struktuurides vahet teha ja otsustada, kumma propüülalkoholi struktuurile vastavad esindatud valemid. Propüülalkohol k. t.-ga 97,4° moondu hapendumisel aldehüüdiks ja happeks (propioonhappeks), tema isomeer, k. t.-ga 82°, aga ei moodusta aldehüüdi, vaid atsetooni. Atsetoon kuulub ketoonide rühma ja laostub hapendumisel süsihapuks gaasiks ning äädikhappeks. Esimese (1) propüülalkoholi hapendumist võib kujutada järgmiste valemite abil:



Teise (2) propüülalkoholi hapendumisel tekivad järgmised produktid:

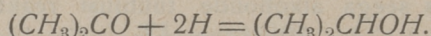


Erinevate hapendumisproduktide tekkimist võib seletada lahkuminekuga molekulide struktuuris: esimene alkohol sisaldab rühma $-\text{CH}_2\text{OH}$, mis ühendatud etüülradikaaliga, teine $=\text{CHOH}$ rühma, liidetuna kahe metüülradikaaliga; seetõttu laostub viimase alkoholi hapendumissaadus, atsetoon, edaspidisel hapendumisel äädikhappeks ja süsihapuks gaasiks.

Alkohole, mis sisaldavad $-\text{CH}_2\text{OH}$ rühma, nimetatakse *primaarseiks*, neid aga, mis sisaldavad $=\text{CHOH}$ rühma, *sekundaarseiks* alkoholideks.

N-propüül ehk *primaar-propüülalkohol*, $CH_3.CH_2.CH_2OH$, keeb $97,4^{\circ}$ temperatuuril, tema erikaal on 0,8912 (0°).

Iso-propüül- ehk *sekundaar-propüülalkohol*, $(CH_3)_2CHOH$, keeb 82° temp., erikaal 0,7887 (20°). Teda võib valmistada atsetooni taandamisel naatriumalgaamiga (umbes 3% Na elavhõbedas), samuti ka isopropüüljodiidist seatina-hapendi ja vee toimel:



Tööstuses valmistatakse isopropüülalkoholi petrooleumi „krakkimisel“ tekkivast gaasist, nimelt propüleenist (vaata lhk. 63). Teda leidub ka puskariõlis.

Primaar- ja sekundaar-propüülalkoholid on asendisomeerid.

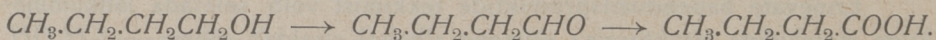
B. Neli butüülalkoholi. Nelja butüülalkoholi olemasolu võib ennustada struktuuriteooria põhjal. Kaks butaani (v. lhk. 50) võivad moodustada järgmisi hüdroksüasendusprodukte:

- (1) $CH_3CH_2.CH_2.CH_2OH$ *n*-butüülalkohol (primaarne);
- (2) $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ *iso*-butüülalkohol (primaarne);
- (3) $CH_3.CH_2 \begin{array}{l} > \\ | \\ CH_3 \end{array} CHOH$ *sec*-butüülalkohol (sekundaarne);
- (4) $(CH_3)_3COH$ *ter*-butüülalkohol (tertsiaarne).

Butüülalkoholi, mis vastab harilikule võihappele, ei leidu looduseaaduste seas; teda valmistatakse sünteetiliselt vastavast happest, aldehüüdi kaudu.

Normaal-butüülalkoholi valmistati möödunud ilmasõja ajal suurel määral glükooosi käärimisel *bacillus butylicus*'e abil. Ühes *n*-butüülalkoholiga tekib seesugusel käärimisel ka atsetoon, mida kasutasid lõhkeainete tehased.

Primaar- ehk *normaal-butüülalkohol*, $CH_3CH_2.CH_2CH_2OH$, on puskarilõhnaga vedelik, mis keeb 117° temp. Ettevaatlikul hapendamisel muutub ta butaldehüüdiks ja butüür- ehk võihappeks; see hape sisaldab sama palju süsinikuaatomeid molekulis kui normaalbutüülalkohol. Ta on etüülalkoholi tõeline homoloog ja sisaldab primaarse alkoholi rühma, $CH_2.OH$:



Sekundaarset butüülalkoholi võib saada metüül-etüülketooni redutseerimisel naatriumialgaamiga.

Sekundaarne butüülalkohol, $CH_3.CH_2.CHOH.CH_3$, on samuti vedelik, k. t. 100° . Ta moodustab harilikke alkoholiderivaate, reageerib atsetüülkloriidiga jne. Oksüdeeritult kroomhapu seguga moondub ta metüületüülketooniks, mis tugevamal hapendamisel laostub süsihapuks gaa-

siks, äädik- ja propioonhapeteks, s. t. ta moodustab happeid, mis süsinikuaatomeid vähem sisaldavad kui vastav alkohol.

Sekundaarne butüülalkohol on sekundaarse propüülalkoholi homoloog ja sisaldab sekundaarse alkoholi rühma, $=CHOH$.

Normaal- ja sekundaaralkoholid on asendisomeerid ning on tuletatud normaalbutaanist. Normaal-butüülalkoholi võib vaadelda kui butaani, mille terminaalne (otsmine) ehk metüülrühma vesinikuaatom on asendatud hüdroksüüliga, kuna sekundaarne alkohol tekib mediaarse (kesk-) ehk metüleenirühma vesiniku asendamisel.

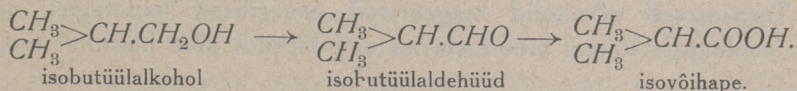
Normaal- ja sekundaar-butüülalkoholide kõrval tuntakse veel kolmandat sama elementaarse koosseisuga alkoholi, mis tekib viinapiirituse valmistamisel; teda leidub umbes 6% harilikus puskariõlis.

Isobutüülalkohol¹⁾, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CH_2OH$, on vedelik, mis keeb 108° temperat.; lõhn tuletab jasmiiini (*Philadelphus coronarius*) lõhna meelde, mida segab aga vähene puskarilõhn. Keemiliste omaduste poolest sarnaneb ta etüülalkoholiga. Hapendamisel moonduv ta happeks, mis võihappega väga sarnane, aga lähem uurimine näitab, et isobutüülalkoholist saadud produkti ja võihappe omadused tublisti erinevad; see hape on võihappe isomeer.

Isovõihape, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH.COOH$, leiti esimest korda jaanileiva kauntest (*Cerantoniasiliqua*), *Arnica montana* juurtest j. t. taimedest; ta on õlikas vedelik, keeb 154° temp. Isovõihape lahustub raskesti vees, kuna võihape kergesti lahustub; teda võib *n*-võihappes $CaCl_2$ abil „välja soolata“.

Kroomhape hapendab ta CO_2 -ks ja äädikhappeks, kuna normaalvõihappesse kroomhape ei toimi.

Isobutüülalkoholi võib happeks oksüdeerida, mis sisaldab sama palju süsinikuaatomeid kui vastav alkohol; järjekult on meil siin tegemist primaaralkoholiga, seega peab ta sisaldama primaaralkoholi rühma $-CH_2.OH$. Isovõihape sisaldab karboksüüli rühma, $COOH$, nii et vahe või- ja isovõihapete vahel peitub propüülradikaalis. Normaal-butüül- ehk võihappe struktuuri selgitab tsüaniidisüntees, mis näitab, et ta on propüül-sipelgahape, $CH_3CH_2CH_2-COOH$, ja *n*-butüülalkohol osutuks seetõttu propüülmetüülalkoholiks $-CH_3.CH_2.CH_2-CH_2OH$; need ühendid on propüüli derivaadid. Isobutüülalkohol peab järjekult osutama isopropüüli derivaadiks:

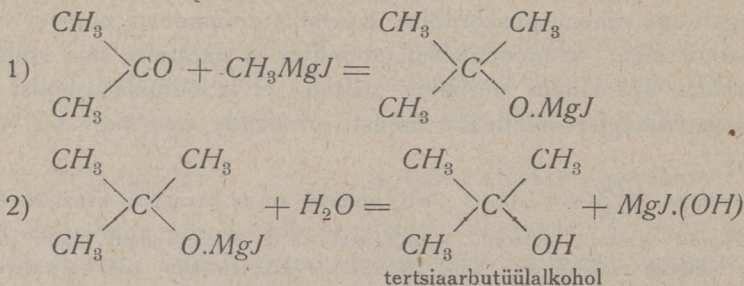


1) Isobutüülalkohol ei ole isopropüülalkoholi tõeline homoloog.

Isobutüülalkohol ja isovõihape on isobutaani derivaadid, haruahelaga ühendid. Haruahelühendite keemistäpid on, nagu teada, madalamad kui normaalahelaga ühenditel.

Tertsiaar-butüülalkohol. Primaar- ja sekundaar-alkohole võib vaadelda metüülalkoholi mono- ja di-alküüliderivaatidena: etüülalkohol oleks siis metüül-metüülalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. Järjekult peaks võimalik olema valmistada ka dimetüül-metüülalkoholi, $(CH_3)_2CHOH$, ja edasi veel trimetüül-metüülalkoholi ehk tertsiaaralkoholi, $(CH_3)_3COH$, mildest kõige lihtsamaks osutubki tertsiaar-butüülalkohol.

Nimetatud teoreetilise oletuse tõestas katseliselt vene õpetlane Butlerov (1862. a.). Butlerov näitas, et tertsiaarbutüülalkoholi võib valmistada atsetüülkloriidist ja tsinkmetüülist; hõlpsamini saab teda valmistada aga Grignardi reaktsiooni abil: veevabale atsetoonile lisatakse magneesiummetüüljodiidi eetilahuses (1:1) juurde; tekkinud liitumisproduktist vabastab lahjendatud väävelhape tertsiaarse butüülalkoholi:



Ter.-butüülalkohol moodustab prismakujulisi kristalle, mis sulavad $25,5^\circ$ temperatuuril, k.t. 83° ; lõhn sarnaneb kampri lõhnaga; ta reageerib nagu teisedki alkoholid, andes naatriumiderivaadi, jodiidi jne. Kroomhapu segu toimel hapendub ta, laostudes süsihapuks gaasiks, atsetooniks ning äädikhappeks (viimane moodustub tekkiva atsetooni hapendumise tagajärjel). *Ter.-butüülalkoholi* hapendumisproduktide seas ei leidu aldehüüdi ega ketooni, mis sisaldaks sama palju süsinikuaatomeid kui alkohol, järjekult puuduvad tema molekulis nii primaar- kui ka sekundaaralkoholide rühmad. Valmistuseviisi järele osutub ta trimetüül-metüülalkoholiks ehk trimetüülkarbinooliks¹⁾. *Ter.-butüülalkohol* sisaldab tertsiaaralkoholi rühma $\equiv C.OH$, kus hüdroksüüliga seotud süsinikuaatom on seotud kolme süsivesinikuradikaaliga.

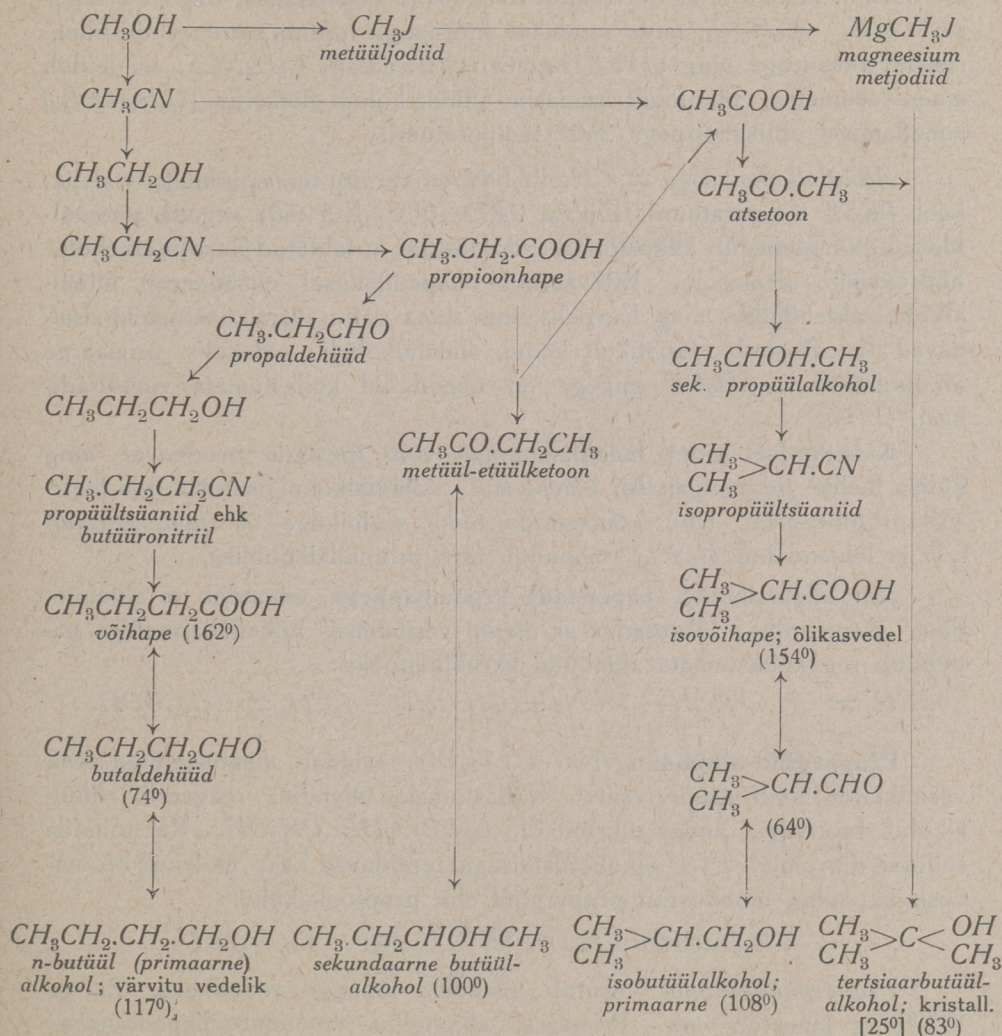
Tertsiaarsed alkoholid reageerivad energiliselt hapetega; näiteks konts. soolhappe toimel moodustavad nad kloriidi juba harilikul tempera-

1) Kolbe soovitas lihtsuse mõttes metüülalkoholi nimetada karbinooliks. Etüülalkohol oleks seega metüülkarbinool, isopropüülalkohol — dimetüülkarbinool.

tuuril, kuna primaarne butüülalkohol nimetatud happega isegi destilleerimisel ei muutu. Sama kergelt toimub ka vastupidine reaktsioon, kloriidi (või bromiidi) asendamine hüdroksüüliga. Ka estrite moodustamise kiiruse suhtes erinevad tertsiaarsed ja sekundaarsed alkoholid primaarseist: esterifikatsiooni kiirus kahaneb normaalhela harunemisega, s. t. kõige aeglasemalt reageerivad tertsiaarsed alkoholid (Men šutkin, 1882).

Tabel XIII.

Neli butüülalkoholi.



II. Küllastumata alkoholid.

Paraffiinide kõrval moodustavad ka küllastumata süsivesinikud hüdroksüderivaate. Küllastumata alkoholide esindajaist vaatleme mõnd tüübilist ühendit: olefiinide hüdroksüderivaatide hulgast väärib tähelepanu kõige pealt allüülalkohol, atsetüleenireas aga propargüül-alkohol.

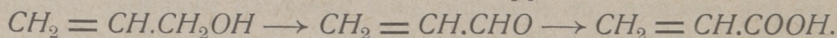
Vinüül-alkohol, $CH_2 = CHO$, mis osutub hüdroksüetüleeniks, on, nagu eespool nägime (lhk. 64), vabas olekus tundmata. Ainult, kui vinüülalkoholi kaks vesinikuaatomit on asendatud mõne radikaaliga, saadakse püsiv hüdroksüühend, näit. $RCH = C(OH)R'$.

Allüülalkohol. Allüülalkohol tekib vähesel hulgal puu kuival destilleerimisel. Mõned tema derivaatidest leiduvad taimeõlides, nagu allüülsulfiid, $(C_3H_5)_2S$, mida saadakse küüslaugu (*allium sativum*) destilleerimisel veeauruga ning allüülisotiotsüanaat, C_3H_5NCS , mis leidub sinepiseemnetes. Harilikult saadakse allüülalkoholi glütseriini $[C_3H_5(OH)_3]$ soendamisel oblikahappega 260° temperatuuril.

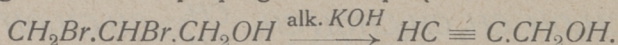
Allüülalkohol, $CH_2 = CH.CH_2OH$, on värvitu terava lõhnaga vedelik, keeb $96,5^\circ$ temperatuuril, erikaal $0,872$ (0°). Kui teda segada atsetüülkloriidiga, moodustub allüülatsetaat, mis tõestab kirjeldatud ühendis alkoholse hüdroksüüli olemasolu. Ettevaatlikul hapendamisel oksüdeerub allüülalkohol aldehüdiks ning happeks, mis sama palju süsinikuaatomeid sisaldavad kui alkohol. Järjekult leidub allüülalkoholi molekulis primaarne alkoholirühm, $-CH_2OH$, millega on ühendatud küllastumata vinüülradikaal, C_2H_3 .

Kahekordset sidet (allüülalkoholis) võib tõestada broomivee ning külma leelise permanganaadi lahuse abil. Allüülalkohol osutub seega hüdroksüpropüleeniks. Kui redutseerida teda vesinikuga *in statu nascendi* (Zn ja lahjendatud H_2SO_4), moonduv ta *n*-propüülalkoholiks.

Kui allüülalkoholi hapendada kroomhappega, moonduv ta aldehüdiks, akroleiiniks; loksutades akroleiini vesilahuses hõbedahapendiga hapendub see küllastumata aldehüüd akrüülhappeks:



Propargüül-alkohol, $HC \equiv C.CH_2OH$, esindab atsetüleenirea süsivesinikkude hüdroksüderivaate. Küllastumata ühendina reageerib allüülalkohol broomiga, andes dibromiidi, $CH_2Br.CHBr.CH_2OH$. Kui toimida sellesse dibromiidi KOH alkoholilahusega, eralduvad kaks molekuli broomvesinikku ning moodustub propargüül ehk propioolalkohol:



Propargüül-alkohol osutub meeldiva lõhnaga vedelikuks, k.t.-ga 115° ; ta lahustub vees. Primaarse alkoholina moonduv hapendumisel

aldehüüdiks ja happeks. Tema kuuluvust atsetüleenirea ühendite hulka tõestab metalliderivaatide moodustumine. Vaseskloriidi ammoniaagilahuse toimetel propargüülalkoholisse tekib vaseühend, $CuC \equiv C.CH_2OH$, kollane, pulbritaoline aine, mis soendamisel plahvatub.

Broomi toimetel liidab nimetatud alkoholi molekul neli aatomit broomi.

XII peatükk.

Üheaatomsete alkoholide hapendumisproduktid.

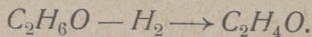
Aldehüüdid ja ketoonid.

Alkoholide oksüdeerimisel kangete hapendajatega, nagu kaaliumpermanganaadilahusega, osutub hapendumisproduktiks hape, kuid reguleerides, „pehmedades“ hapendumisprotsessi, näiteks kasutades nõrgemaid hapendajaid, nagu kroomhapet, võib primaarsete ja sekundaarsete alkoholide puhul vaheproduktidena saada aldehüüde või ketoone: aldehüüdid moodustuvad primaarsete alkoholide hapendumisel, ketoonid aga sekundaarsete alkoholide hapendumise puhul.

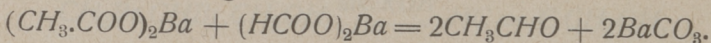
Aldehüüdid. Aldehüüdide tüübiliseks esindajaks võib atsetaldehüüdi pidada; ta tekib etüülalkoholi hapendumisel. Nimetatud aldehüüdi valmistamisel toimetatakse järgmiselt: püstjahutiga varustatud kolbi paigutatakse kristalset kaaliumbikromaati, jahutitoru kaudu lastakse alkoholi ja lahja väävelhappe külma segu kolbi tilkuda. Kroomhape hapendab alkoholi aldehüüdiks, kuna kromaati taandub kroom-maarjaks [$KCr(SO_4)_2 + aq.$]; ettevaatlikul destilleerimisel võib aldehüüdi alkoholist eraldada ning puhastada kristalse aldehüüd ammoniaagina.

Atsetaldehüüd, CH_3CHO (Liebig, 1835), on värvitu, omapärase lõhnaga lenduv vedelik, k. t.-ga 20° ; erikaal 0,801 (0°).

Võrreldes aldehüüdi molekulivalemit, C_2H_4O , alkoholi valemiga, selgub, et teda võib tuletada alkoholivalemist kahe vesinikuaatomi eraldamisel (mahaarvamisel):

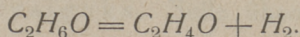


Sellest võrdlusest on pärit ka aldehüüdi nimetus: *alcohol dehydrogenatus*. Aldehüüdi võib valmistada veel äädikhapest, kui viimast taandada sipelgahappe abil; selleks otstarbeks keskendatakse nimetatud happed baariumkarbonaadiga; segu lastakse kuivaks aurata; saadud produkti destilleeritakse ja aetis kogutakse vette:



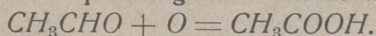
Praegusel ajal ei ole sellel meetodil enam praktilist tähtsust, vaid lihtsam on atsetaldehüüdi valmistamiseks kasutada Sabatier' ja

Senderens'i meetodit: alkoholi aurud juhitakse üle taandatud vase, mis paraja temperatuurini soendatud (250° – 400°):

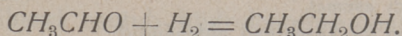


Ilmasõja ajal valmistati atsetaldehüüdi tööstuses atsetüleenist: gaasivool juhiti läbi lahjendatud väävelhappe, mis suspensioonina sisaldas elavhõbedahapendit. Seesugustes tingimustes ühineb atsetüleen veega, moodustades aldehüüdi. Gaasivoolu reguleeriti nii, et ta ainult osaliselt absorbeerus, vaba osa aga lenduva aldehüüdi endaga kaasa kiskus, mis siis jahutamise abil atsetüleenist eraldati.

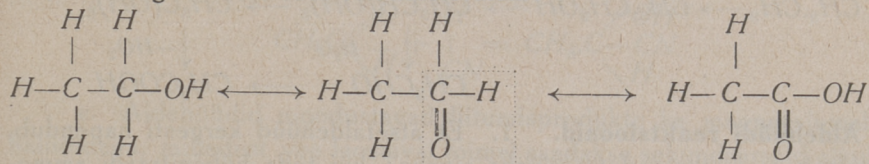
Aldehüüdi hapendumine ja taandumine. Õhu käes seismisel hapendub atsetaldehüüd aeglaselt äädikhappeks; hapendamist võib aga kiirelt toimetada hapu kaalium-permanganaadi-lahuse abil:



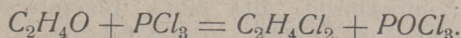
Aldehüüdi võib redutseerimisel uuesti alkoholiks muuta. Taandamist toimetatakse naatriumamalgami abil: aldehüüdi, mis lahjendatud väävelhappega segatud, lastakse mõni tund naatriumamalgamil seista; kui aldehüüdi lõhna enam tunda ei ole, destilleeritakse segu ja vastuvõtjasse koguneb etüülalkohol:



Aldehüüdi ehitus. Et aldehüüd osutub alkoholi ja äädikhappe vaheproduktiks, siis peab ta ka nende ühendite ühist „tuuma“, CH_3C , sisaldama, kuna süsiniku kolme vaba valentsi hapniku- ja vesinikuaatomid seovad; siit selgub aldehüüdi struktuurivalem:

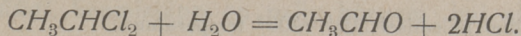


Aldehüüdimolekuli tüübiliseks rühmaks osutub seega $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$. Seda struktuuri tõestab veel fosforpentakloriidi toime atsetaldehüüdisse, mille tagajärjel moodustub dikloriid, n. n. etülideenkloriid. Etülideenkloriidi analüüs näitab, et ta on tekkinud aldehüüdist hapnikuaatomi asendumisel kahe klooriaatomiga:

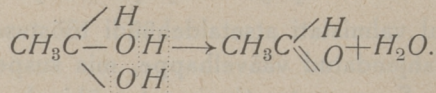


Katsest järgneb, et aldehüüdis puudub hüdroksüülrühm.

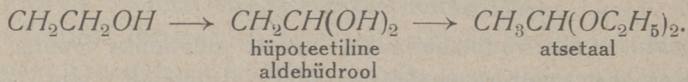
Etülideenkloriid, CH_3CHCl_2 , on raske värvitu vedelik, mis keeb 57° temperatuuril. Kui teda kinnisulatatud torus lahjendatud väävelhappega soendada, regenereerub jälle aldehüüd:



Asendusõpetuse alusel peaks esindatud (1.1-) diklooretaanile vastama ka dihidroksüderivaat, $CH_3CH(OH)_2$, kuid selle asemel saadakse alati aldehüüd:



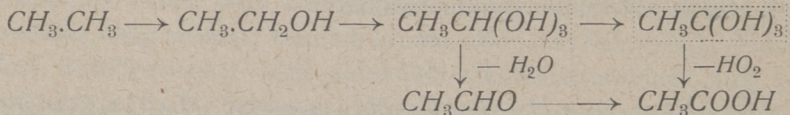
Katsed näitavad, et harilikult kaks hüdroksüülirühma ühe süsinikuaatomi juures ei püsi, vaid vee eritumisel moodustub dehüdratsiooniprodukt. Teatud tingimuses võime selle hüpoteeetilise dihidroksüühendi derivaate siiski valmistada. Näiteks, kui soendada aldehüüdi ja alkoholi segu (HCl või H_2SO_4 juuresolekul), moodustub atsetaal, mida võib vaadelda topelteetrina:



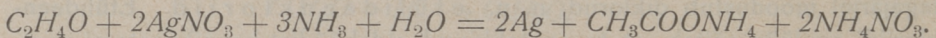
Atsetaal ehk etülideendietüül-eeter on püsiv neutraalne vedelik, k. t.-ga 102^0 ; keemilistes omadustes sarnaneb ta eetritega; näiteks, leelised ei toimi temasse, kuid keetmisel hapetega hüdrolüüsuvad ta hõlpsasti. Atsetaali tarvitatakse sageli sünteetide puhul liiga aktiivse aldehüüdi asemel.

Atsetaale moodustavad ka kõrgemad aldehüüdid.

Atsetaldehüüd esindab dihidroksüetaani, mis tekib alkoholi (hüdroksüetaani) hapendumisel. Tegelikult on ka õnnestunud aldehüüdi leida etaani hapendamisproduktide seast¹⁾ (Bone, 1904).



Aldehüüdi reaktsioonid. 1. Et atsetaldehüüd kergesti hapendub, siis osutub ta heaks redutseerivaks aineks: kui teda hõbenitraadi ammoniaagilahusega katseklaasis soendada, taandub hõbedasool ning hõbe katab katseklaasi seinu, moodustades ilusa „peegli“. Ammoniaak keskendab vabanevad äädik- ning salpeeterhapped:



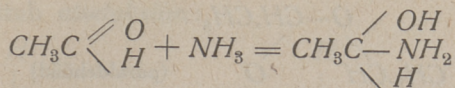
2. Sama iseloomustav on ka aldehüüdi reaktsioon pleegitatud rosaniliiniga: rosaniliinhüdrokloriidi lilla lahus pleegitatakse (valastatakse) värvilishappega; kui seesugusele pleegitatud lahusele mõni tilk aldehüüdi juurde lisada, ilmub uuesti lilla värv (Schiff).

3. Aldehüüdid valastavad ka Fehling'i lahuse, mille juures peatume lähemalt suhkrate omaduste kirjeldamisel.

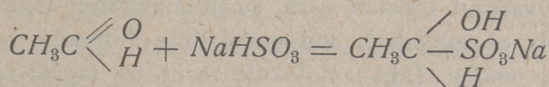
1) Etaani aeglasel põlemisel 300^0-400^0 temperatuuril.

4. Koondatud KOH või $NaOH$ -lahuse ning aldehüüdi segu soendamisel muutub lahus kollaseks ning sadestub vaigutaoline aine, mida nimetatakse aldehüüdivaiguks. Selle ühendi täppis keemiline koosseis on senini tundmata.

5. Liitumisreaktsioonid. a. Ammoniaak ühineb aldehüüdiga, tekitades kristalse aldehüüd-ammoniaagi:

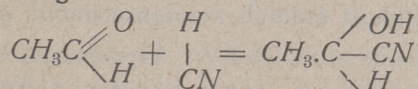


b. Samuti moodustub kristalne liitumisprodukt, kui ühinevad aldehüüd ja naatriumbisulfiit:

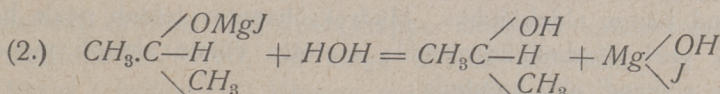
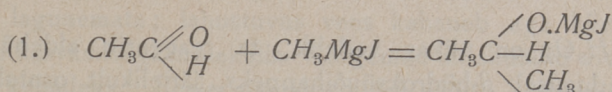


Kirjeldatud reaktsioone kasutatakse aldehüüdi eraldamisel ja puhastamisel. Mõlemad ühinemisproduktid hüdrolüüsuvad hõlpsasti aldehüüdiks.

d. Vähe erilaadilistem liitumisprodukt on aldehüüdihüdrotsüaanid ehk aldehüüdtsüaanhüdriin, $CH_3CHOH.CN$, vedelik, mille k. t. 183° . See ühend osutub hüdroksüpropioonhappe nitriliks, sest et seebistumisel laostub tsüanogeenirühm, andes karboksüüli ja ammoniaagi. Aldehüüdi ja sinihappe molekulide ühinemisel liitub (sinihappe) positiivne vesinikuaatom hapnikuaatomiga ning negatiivne CN -rühm (suhteliselt) positiivsema süsinikuaatomiga:

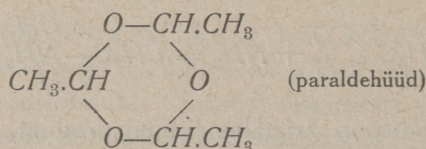


e. Aldehüüdid moodustavad liitumisprodukte ka magneesiumalküülhaliididega, milledest vee laostaval toimel saadakse sekundaarseid alkohole:



6. Polümerisatsioon. Aldehüüdi molekulid ühinevad mõnikord üksteisega, moodustades sama elementaarse koosseisuga, kuid lahkumisevate molekulivalemitega ühendeid. Näiteks, kui puhtasse atsetaldehüüdissse lasta ettevaatlikult tilk konts. väävelhapet, kahaneb veidi vedeliku ruumala, kuna vedelik ise soojaks läheb. Tekkinud polümerisatsiooni produkti, *paraldehüüdi*, keemistäpp on palju kõrgem kui aldehüüdil, nimelt

124°; erikaal 0.994 (20°), sulamistäpp 10.5°. Paraldehyüdi molekulikaalu väljendab järgmine valem: $(C_2H_4O)_3$. Paraldehyüd ei ilmuta aldehüüdi reaktsioone, järjekult puudub temas aldehüüdirühm. Kui teda destilleerida lahjendatud väävelhappega, regenereerub aldehüüd. Tugides esindatud asjaoludele oletatakse, et kolme aldehüüdimolekuli liitumine üheks paraldehyüdimolekuliks sünnib hapnikuaatomite kaudu:



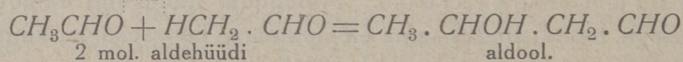
Esindatud valemist tõestab veel süsinikühendite reaktsioonide uurimine, mis näitab, et sel juhul, kui molekulide liitumine toimub süsinikuaatomite kaudu, endisi (liht-) molekule raske on tagasi saada, vaid liitmolekulid laostuvad sageli hoopis teissugusteks aatomirühmadeks.

Kui atsetaldehüüdi polümerisatsiooni toimetada madalal temperatuuril (0°), moodustub tahke polümeer, *metaldehüüd*, see on vees lahustumata keha; ta sublimeerub soendamisel 115° temp. ning ei ilmuta aldehüüdi reaktsioone. Tema molekulikaal pole täpsalt teada.

7. Kondensatsioon. Kondensatsioon ehk „tihenemine“ on väga sarnane polümerisatsiooniga ning sageli on raske nimetatud protsesside vahel vahet teha. Üldiselt võime nimetada kondensatsiooni reaktsiooniks niisugust orgaaniliste molekulide ühinemist, kus liitumine toimub süsinikuaatomite kaudu; harilikult eraldub kondensatsiooni puhul mõni lihtühend, nagu HCl , H_2O jt.

a) Kondensatsioon ilma elementide eraldumiseta. Kui aldehüüdi nõrga leeliselahusega või mõne soolalahusega (näit. K_2CO_3 , $ZnCl_2$, CH_3COONa jm.) segada, tekib *siseühinemis-produkt*, aldool.

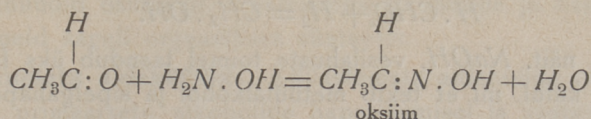
Aldool $C_4H_8O_2$ on õlikas vedelik; ta reageerib aldehüüdina ja moonduv hapendumisel β -hüdoksüvõihappeks, järjekult osutub aldool nimetatud happe aldehüüdiks. Hüdoksühapetes leidub peale happehüdoksüüli veel alkoholihüdoksüül; seetõttu võime aldooli moodustumist järgmise võrrandi abil kujutada:



Aldooli molekulis on kaks tüübilist rühma: aldehüüdi- ja alkoholi-rühmad; selle asjaolu tõttu nimetatigi kirjeldatud kondensatsiooniproducti *ald*(ehüüd-alkohol)iks.

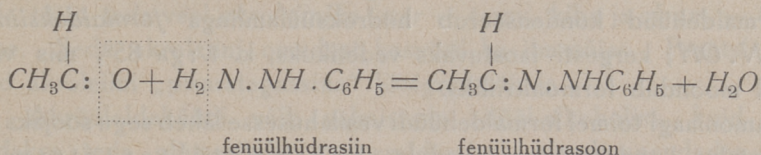
b) Kondensatsioon elementide eraldumisega. Aldooli ja naatriumatsetaadi lahuse (või $ZnCl_2$) soendamisel tekib uus kondensatsiooniprodukt, *krotonaldehyüd* (värvitu, terava lõhnaga vedelik, k. t.:ga 104°): $CH_3CHOH \cdot CH_2CHO = CH_3 \cdot \underset{\text{krotonaldehyüd}}{CH:CH} \cdot CHO + H_2O$.

Kui atsetaldehyüdi ja hüdroksüülamiini ($NH_2 \cdot OH$) vesilahuse segu soendada, moodustub *atsetoksiim*:



Atsetoksiim esindab aldoksiime, mis tekivad aldehyüdidest hüdroksüülamiini toimel; keetes aldoksiime lahjendatud soolhappega hüdrolüüsuvad aldoksiimid.

Samalaadiline reaktsion esineb ka hüdrasiini (NH_2NH_2) või fenüülhüdrasiini ($C_6H_5NH \cdot NH_2$) toimel aldehyüdisse. Aldehyüdidide leidmiseks ja identifitseerimiseks kasutataksegi fenüülhüdrasiini:



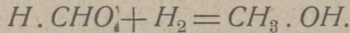
Eriti suhkrate indentifitseerimisel etendab fenüülhüdrasiini reaktsioon tähtsat osa.

Atsetaldehyüdi homoloogid. Aldehyüdidide homoloogilise rea liikmete üldvalem on $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow \\ \parallel O \end{array}$, kus R esindab süsivesinikradikaali. Selle rea madalamad esindajad (kuni $C_{11}H_{22}O$) on vedelikud, lahustuvad vees ning destilleeruvad lagunemata; lahustuvus vees kahaneb aga kiirelt süsinikuaatomite arvu kasvamisega molekulis. Kõrgemad aldehyüdid osutuvad värvituiks tahkeiks kehadeks. Peale atsetaldehyüdi väärib küllastatud aldehyüdidest üksikasjalisemat käsitlust veel sipelgahappe aldehyüd ehk formaldehyüd.

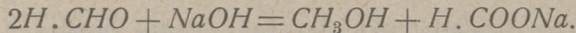
Formaldehyüd, $HCHO$, on kõige lihtsam aldehyüd; ta on vees lahustuv terava („irriteeriva“) lõhnaga gaas; jahutamisel muutub ta vedelikuks, mis keeb — 21° temperatuuril. Formaldehyüdi valmistatakse harilikult metüülalkoholist; selleks otstarbeks juhatakse metüülalkoholi aurude ja õhu segu üle kuuma (hõõguva), spiraaliks käänatud vaskvõrgu. Hapendumise ajal vabaneb niipalju soojust, et sellest jätkub vaskspiraali kuumal (hõõgumas-)hoidmiseks. Formaldehyüd kogutakse vette; 40% formaldehyüdi lahus on müügil „formaliini“ nime all. Desinfitseerivate oma-

duste tõttu tarvitatakse formaliini toiduainete konserveerimisel, anatoomiliste preparaatide alalhoidmiseks, histoloogiliste tööde juures jne. Ka värvainete-tööstus tarvitab formaldehüüdi.

Formaldehüüd hapendub kergesti, tekitades sipelgahapet ja süsihaput gaasi; hõbenitraadi-ammoniaagi lahust taandab ta isegi harilikul temperatuuril. Naatrium-amalgaami abil võib formaldehüüdi metüülalkoholiks taandada:



Leeliste, näit. $NaOH$, vesilahuste toimel taandub üks formaldehüüdi molekul teise kulul, nii et tekib metüülalkohol ja sipelgahape:



Formaldehüüd moodustab alkoholidega atsetaalitaolisi ühendeid, näiteks metüülalkoholiga *metülaali*, $H. CH(OCH_3)_2$, mis osutub vedelikuks, k. t.:ga 42° ; *etülaal*, $H. CH(OC_2H_5)_2$ keeb 89° temp. Nende „atsetaalide“ struktuurist selgub, et formaldehüüd esindab dihidroksümetaani.

Formaldehüüd kondenseerub hüdrosüülamiinga *formaldoksiimiks*, $H. CH:N. OH$; kergesti laostuvaks vedelikuks, k. t.:ga 85° , mis veega keetmisel moondub formonitriiliks.

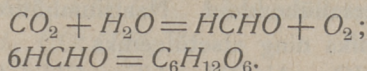
Ammoniaagi toimel formaldehüüdi vesilahusesse läheb segu soojaks ning tekib kristalne kondensatsiooniprodukt, heksametüleentetramiin, $(CH_2)_6N_4$, nõrga-aluseliste omadustega aine, mida arstid harilikult urotropiiniks nimetavad. See reaktsioon on eriline, formaldehüüdi isoleerimustav, kuna kõrgemad aldehüüdid moodustavad ammoniaagiga liitumisprodukte¹⁾. Vedel formaldehüüd pole püsiv, vaid tema k. t. (-21°) lähedal temperatuuril polümeriseerub ta pikkamööda trioksimetüleeni ehk metaformaldehüüdiks. Samuti toimub spontaanselt formaldehüüdi polümerisatsioon ka vesilahuses; soendamisel läheb polümerisatsioon kiirelt ja moodustub valge kristalne aine, s. t.:ga 160° paraformaldehüüd („paraform“). Kui trioksimetüleeni veega 130° temperatuuril keeta, regenereerub formaldehüüd.

Formaldehüüd etendab suurt osa taimede elus: oletatakse, et ta tekib esimese produktina lehtedes süsihapust gaasist ning veest ja polümeriseerudes moodustab süsivesikuid, nagu suhkrut, tärklist ja tselluloosi. Kui formaldehüüdi vesilahust küllastada kaltsiumhüdrosüüdiga ja mõni päev seista lasta, polümeriseerub aldehüüd n. n. *formoosiks* (mitme aine seguks). E. Fischer'il õnnestus nimetatud segust isoleerida *α-akroosi*,

1) Sageli erinevad homoloogiliste ridade esimesed liikmed järgnevaist, kõrgemaist nii mitmegei reaktsiooni suhtes; seetõttu ei saa neid ka tüübilisteks pidada.

$C_6H_{12}O_6$, millel on sama molekulivalem ning omadused kui viinamarja-suhkrul, olgugi et need ained pole identsed.

Taimedes esinevat reaktsioonide „kavandit“ võiks järgmiselt kujutada:

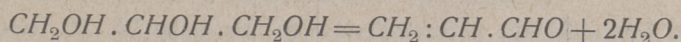


Et aldehüüdid osutuvad vahelülideks alkoholide ja hapete vahel, siis kasutatakse neid sageli orgaanilises sünteesis.

Küllastumata aldehüüdid. Küllastumata aldehüüde võib valmistada küllastumata primaarsete alkoholide hapendumisel ja vastavatest küllastatud aldehüüdidest harilikkude meetodite abil (mis küllastumata ühendite valmistamiseks tarvitusel). Mõned neist leiduvad *taimeõlides* ja neid tarvitatakse lõhnaõlide valmistamisel.

Akrüülaldehüüd, $CH_2=CH.CHO$, esindab etüleenirea aldehüüde. Ta osutub värvituks vedelikuks, mis keeb 52.4° temperatuuril; tema lõhn on vastik, läbitungiv ja ärritab silmi, tekitades pisaratevoolu, mille tõttu teda veel *akroleiiniks* (*acer* — terav, kibe ja *oleum* — õli) kutsutakse. Seda akroleiini omadust kasutati ka ilmasõjas. Prantslased tarvitasid akroleiini „pisarategaasina“ käsigranaatides.

Akrüülaldehüüdi võib valmistada allüül-alkoholist, kuid harilikult saadakse teda glütseriinist vee eraldumisel, nimelt soendades glütseriini $KHSO_4$ -ga:

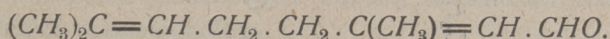


Akroliin moodustub ka rasva kõrbemisel (kõrgemal temperatuuril) ja ärapuhutud rasvküünla lõhn oleneb samuti akroleiinist.

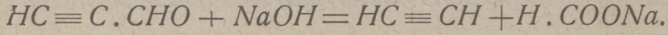
Akroleiin pole püsiv, vaid polümeriseerub aeglaselt valgeks amorfseks massiks. Aldehüüdina redutseerib ta hõbenitraadi lahuse ja vaigustub naatrium-hüdroksüüdi toimetel. Tsingitolmu ja lahjendatud soolahappe abil võib akroleiini allüülalkoholiks taandada ning hõbedahapendiga akrüülhappeks oksüdeerida. Etüleenirea ühendina ühineb ta otseteed broomiga, moodustades dibromiidi, $CH_2Br.CHBr.CHO$.

Topeltside moonutab mõnd aldehüüdirühma funktsiooni akroleiinis; nii näiteks ei liitu ta ammoniaagiga aldehüüd-ammoniaagiks, vaid tekitab tihenemisprodukti, amorfse liimitaolise aluselise aine.

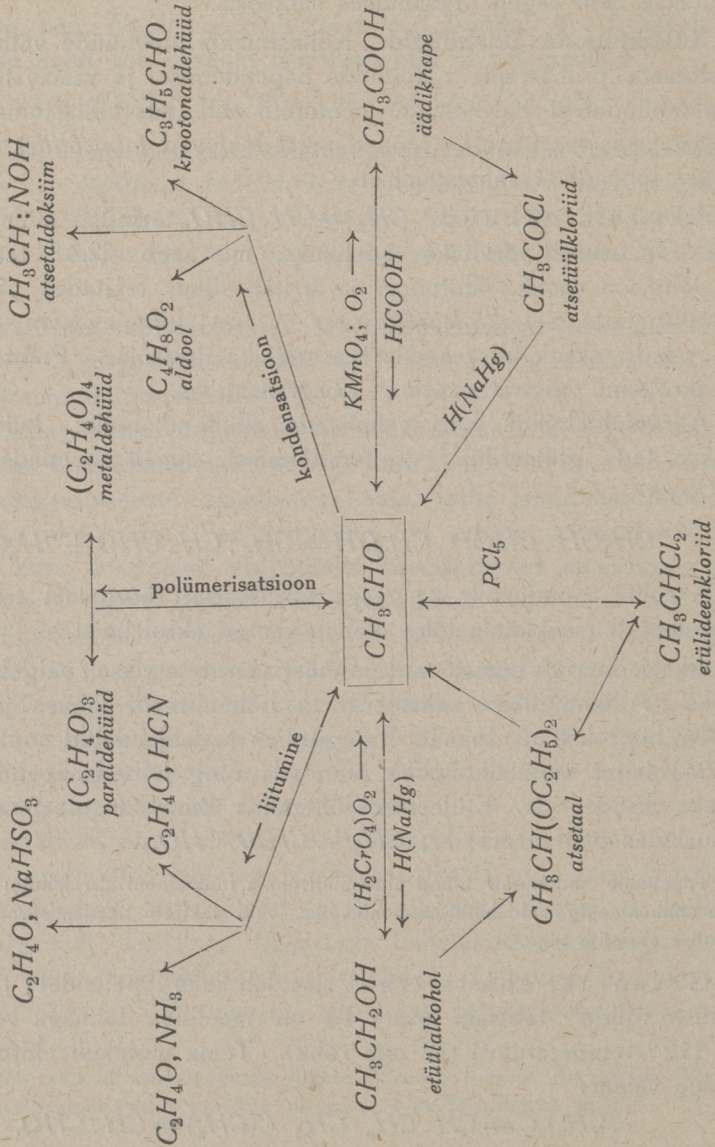
Geraniaal ehk tsitraal sisaldab kaks topeltsidet; ta on paljude „eetriliste õlide“ tähtsam osa. Ta on meeldiva lõhnaga vedelik, keeb $110-112^\circ$ temperatuuril (12 mm rõhk). Tema molekuli ehitust väljendab järgmine valem:



Atsetüleenirea aldehyüdidest on kõige lihtsam propiool ehk propargüüaldehyüd, $HC \equiv C \cdot CHO$, mida kaudselt saadakse akroleiinist. Üldiselt sarnaneb ta akroleiiniga (k. t. $61^{\circ} C$), aga atsetüleenide derivaadina moodustab metallühendeid. Naatriumhüdrosiid hüdrolüüsib ta sipelgahapuks naatriumiks ning atsetüleeniks:

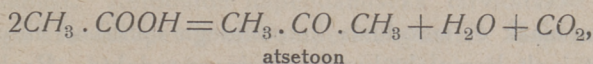


Tabel XIV.
Atsetaldehyüdid.

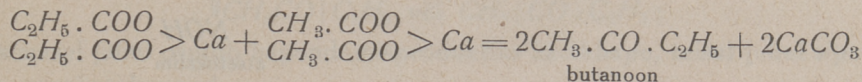


Ketoonid. Ketoonide üldreaktsioonid olenevad karbonüülrühmast $>CO$, millega võivad liituda kas kaks identset süsivesinik-radikaali või kaks üksteisest erinevat; esimesel juhul nimetatakse ketooni *sümmeetriliseks*, nagu atsetoon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, teisel juhul aga *sega-ketooniks*, nagu metüületüülketoon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$.

Ketoone leidub vabas olekus looduses (taimeõlides). Ketoonid sarnanevad aldehyüdidega mitmes suhtes. Nagu eespool tähendatud, tekivad nad sekundaarsete alkoholide hapendumisel, mille tõttu neid võiks „*sekundaarseteks aldehyüdideks*“ nimetada. Samuti võib sekundaarseid alkohole ketoonide taandamisel valmistada. Hõlpsasti võib ketoone valmistada hapete katalüütilisel laostamisel, näiteks kui mõne happe aurused juhtida üle kuuma ($450^\circ C$) mangaanhapendi:



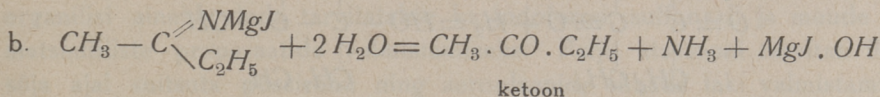
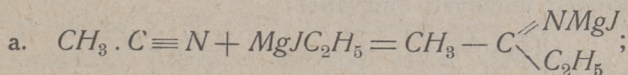
või kui rasvahapete soolasid destillerida, näiteks segades äädik- ja propioonhapu kaltsiumi ja destilleerides moodustub segaketoon:



Tegelikult tekivad butanooni kõrval veel kaks sümmeetrilist ketooni: propanoon ehk atsetoon ja dietüülketoon (pentanoon).

Eespool (lk. 67) nägime, et atsetüleenirea süsivesinikud teatud tingimuses veega ühinevad ja tekitavad ketoone. Nimetatud reaktsioon väärrib seetõttu tähelepanu, et atsetüleenirea süsivesinikud moodustavad alati ketooni, aga mitte (neile isomeerse) aldehyüdi: vee hapnik ei ühine terminaalse süsinikuga, vaid selle naabriga (erandiks osutub atsetüleen, mis kirjeldatud tingimuses tekitab atsetaldehyüdi).

Ketoone võib saada ka nitrilidest magneesiumhalogeen-organiliste ühendite toimetel; happed laostavad vaheprodukti ketooniks, ammoniaagiks ja magneesiumjodiidhüdrosüüdiks (Blaise):

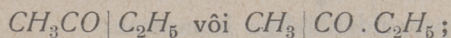


Ketoonide reaktsioonid. Ketoonide reaktsioone liigitatakse samuti kui aldehyüdide reaktsioone: üldiselt sarnanevad ketoonide reaktsioonid aldehyüdi reaktsioonidega.

Pinakool keeb 172° temperatuuril. Sõjaajal valmistasid sakslased pinakooli suurel määral, taandades atsetooni alumiiniumi abil. Pinakoolist saadi dimetüülbutadieeni ja viimasest kunstkautšukit (vaat. lk. 68).

5. Teatud reaktiivide toimel (nagu HCl , $ZnCl_2$ j. t.) võivad atsetooni molekulid tiheneda, eritades vett, küllastumata ketooneks, nimelt mesitüülhapendiks $[(CH_3)_2C=CH.CO.CH_3]$ ja forooniks $[(CH_3)_2C=CH.CO.CH=CH(CH_3)_2]$.

6. Kui atsetooni segada konts. H_2SO_4 -ga, seista lasta ja mõne aja pärast destilleerida, leiame, et umbes 10—20% atsetoonist on kondenseerunud mesitüleeniks, C_9H_{12} . Üldiselt on ketoonid püsivamad ühendid kui aldehüüdid; nad ei polümeriseeru ning nende aldolisatsioon toimub raskelt. Neil puuduvad ka redutseerivad omadused ja nad ei värvi valastatud fuksiinilahust. Ketoonide hapendamiseks tarvitatakse kõvemaid hapendajaid, nagu kroomhapet ja kaaliumpermanganaati. Hapendumisprodukte kasutatakse sageli ketoonide struktuuri määramisel, nimelt katkeb ahel karbonüülirühma kohal, nii näiteks esinevad metüül-etüülketooni hapendumisel kaks võimalust ahela katkemiseks (mis joonega märgitud):



esimesel juhul osutub hapendumisproduktiks äädikhape, teisel juhul sipelga- ja propioonhapped.

Atsetoon ja tema homologid. Kõige lihtsam ketoonidest on harilik atsetoon¹⁾ ehk dimetüülketoon, mida juba keskajal valmistati seatina-suhkru (v. lk. 22) destilleerimisel, kuid kuni XVIII sajandini peeti teda alkoholiks.

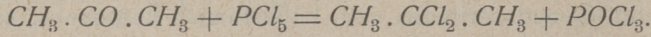
Tehnilisiks otstarbeiks valmistatakse atsetooni puu kuival destilleerimisel, glükoosi käärimisel *bacillus butyricus*'e abil (v. lk. 72) ja äädikhappe kuumendamisel 485° temperatuuril katalüsaatorite juuresolekul (v. ülal esindatud valem). Viimasel juhul saadakse õige puhast atsetooni; saagis ulatub kuni 95%-ni teoreetilisest hulgast. Vähesel määral leidub atsetooni ka kuses, kuid teatud haiguste puhul (näit. suhkurtõve ajal) tõuseb atsetooni hulk haigete kuses õige tunduvalt.

Atsetoon, $CH_3.CO.CH_3$, on põlev, iseloomuliku lõhnaga vedelik, k. t. 56.1° ja erikaal 0.792 (20°); ta lahustub vees, millest teda aga $CaCl_2$ abil võib eraldada. Atsetoon lahustab vaike, värnitsat ja paljusid muid organilisi aineid; teda tarvitatakse ka jodoformi, sulfonaali ja muude farmatseutiliste preparaatide valmistamiseks. Palju atsetooni tarvitati ilma sõja ajal suitsuta püssirohu ning aeroplaanide tiibade laki valmistamisel. Atsetoon reageerub broomi ja klooriga, moodustades asendusprodukte,

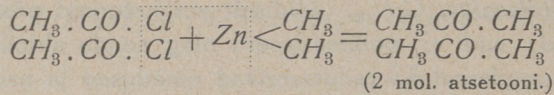
1) Atsetooni prantsuskeelsest nimest „acétone“ on tuletatud sõna ketoon.

mis tähelepanu väärivad silmiärritava toime tõttu. Sakslased tarvitasid broomatsetooni „pisarategaasina“ ilmasõjas.

Fosforpentakloriidi toimel atsetoonisse moodustub kloorasendusprodukt, nimelt asendub hapnikuaatom kahe klooriaatomiga:

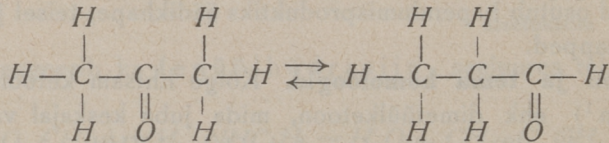


Atsetooni konstitutsiooni valemite, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, võib tuletada tema hapendumisproduktidest või sünteesidest, valmistades teda näiteks tsinkmetüülist ja atsetüülkloriidist (mis tõestab metüül- ja atsetüülrühmade olemasolu atsetooni molekulis).



Hapnikuaatom on atsetoonis seotud süsinikuga, karbonüüli kujul, nagu aldehüüdiski, kuid ketoonides on karbonüülrühm seotud kahe alküülradikaaliga, kuna aldehüüdide karbonüülrühm on seotud ainult ühe alküülradikaaliga, teist süsinikuvalentsi rahuldab vesinikuaatom. Ketoonide karbonüülrühma nimetatakse sageli ket o - rühmaks.

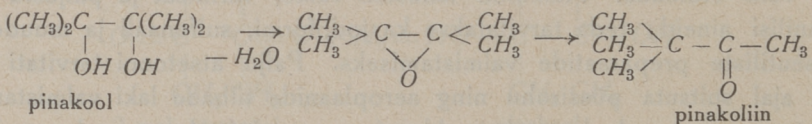
Atsetoon on propaldehüüdiga isomeerne:



Mõlemad ühendid on tuletatud propanist (siit ka atsetooni rahvusvaheline nimetus propanoon), erinevad teineteisest ainult aktiivse rühma asendi suhtes (asend-isomerism).

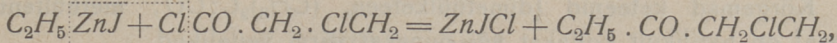
Suurem hulk ketoonidest on eetrilise lõhnaga vedelikud; nad lahustuvad vees raskesti. Neid võib valmistada üldreaktsioonide alusel, näiteks destilleerides propioonhapu baariumi, saame *dietüülketooni*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, mis keeb 103° temperatuuril.

Tertsiaarset alküülrühma sisaldavaid ketone võib valmistada pinakoolidest: kui pinakooli keeta lahjendatud hapete lahuses, eraldub vesi ja moodustub ketoon, n. n. pinakoliin; viimane ühend esindab pinakoliinide homologset rida. Rohkearvuliste uurimuste põhjal arvatakse pinakoliinset moondumist astmeliselt toimuvat.



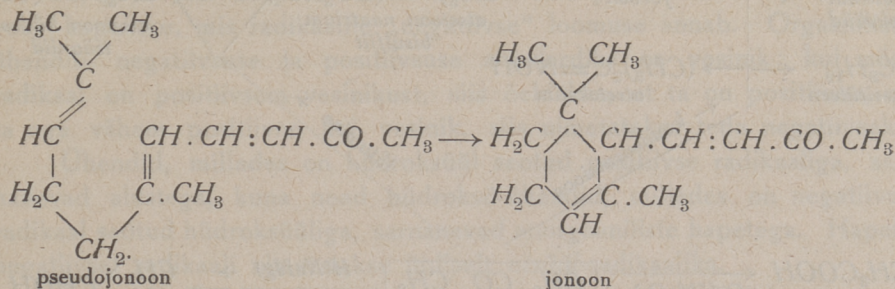
Pinakoolist eraldub alul vesi ja tekib eetri funktsiooniga vaheprodukt; see pole püsiv, vaid moondub pinakoliiniks; moondumist seletatakse metüülradikaali „rännakuga“ (migratsiooniga). Pinakoliin keeb 106° temperatuuril ja avaldab ketooni reaktsioone.

Küllastumata ketoonid on alles üksikasjalisemalt uurimata. Neid valmistatakse peamiselt (kloor)rasvahapete klooranhüdriididest, näiteks toimides tsinketüüljodiidiga β -kloorponionüülkloriidisse, moodustub ketooni β -klooriderivaat



millest alkoholse kaaliumhüdrosüüdi toimel tekib küllastumata, etüülvi-nüülketoon, $C_2H_5CO \cdot CH_2 = CH_2$ (Blaise).

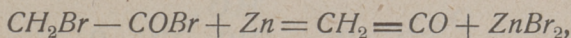
Ka atsetooni kondensatsiooni tagajärjel tekivad küllastumata ketoonid, nagu pseudojonoon (tsitraalist ja atsetoonist); kondenseerivaks vahendiks tarvitatakse barüütvet. Keetmisel lahjendatud väävelhappega moodub pseudojonoon jonooniks:



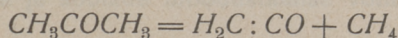
Jonoon on isomeerne irooniga, $C_{18}H_{20}O$, mis leidub kannikeste juurtes, ning annab kannikestele omapärase, meeldiva lõhna. Mõlemal isomeeril on sama lõhn, seepärast valmistataksegi tehniliselt jonooni suuremal hulgal tsitraalist või lemongras-õlist.

Keteenid. Küllastumata ketoonide kõrval väärrib erilist tähelepanu keteenide rühm, mille esindajaid õnnestus sünteesida alles kahekümne aasta eest (Wilsmore, Staudinger). Nende koosseisu võib väljendada järgmise üldvalemiga $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R_1 \end{array} = C = O$, kus karbonüül-rühm on topelt-sidemega seotud kõrvalasuva süsiniku-aatomiga. Seesuguse struktuuri tõttu on keteenid väga reaktsioonivõimelised, nii näiteks liituvad nad broomiga, HCl :ga, alkoholiga ja paljude muude ühenditega. Suuremalt jaolt on nad ebapüsivad ja polümeriseeruvad kergesti.

Kõige lihtsamat keteeni $CH_2 = CO$, saadakse tsingi toimel broom-atsetüülbromiidisse eetrilahuses:



või kui atsetooni auru juhtida üle punaseks aetud portselani (Schmidlin ja Bergmann):

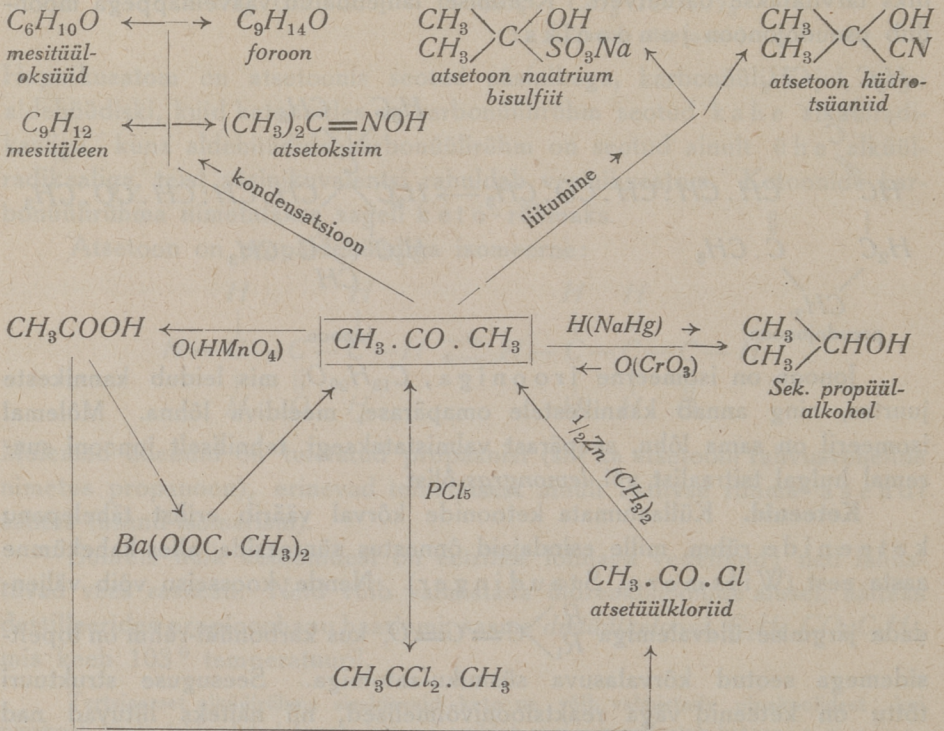


Keteen ($\text{CH}_2=\text{CO}$) osutub värvita terava lõhnaga mürgiseks gaasiks; -51° temperatuuril tiheneb ta vedelikuks. Keteen on püsiv ainult väga madalal temperatuuril (-80°). Toa temperatuuril polümeriseerub ta aeglaselt; kuumendamisel laguneb etüleeniks ja süsinikhapendiks.

Kõrgemad keteenid [dimetüülketeen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$; metüülfenüülketeen] on harilikult kollakat või punakat värvi vedelikud.

Tabel XV.

Atsetoon



XIII peatükk.

Rasvahapped.

Ühealuselised happed.

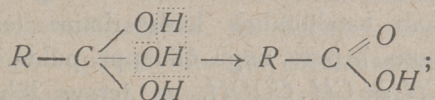
Orgaanilised hüdroksüüli sisaldavad ühendid jagunevad alkoholideks ja hapeteks, mis on tingitud hüdroksüüliga seotud radikaali loomusest (lk. 23, 70). Rasvahapete radikaalides leiame peale süsiniku ja vesiniku veel hapnikku, mis radikaalile „negatiivse“ loomuse annab. Orgaaniliste ühendite negatiivsuse ja positiivsuse standardiks on vesinik: kui mõni radikaal on positiivsem vesinikust, siis öeldakse, et ta on positiivne, on ta aga vähem positiivne kui vesinik, siis nimetatakse teda negatiivseks.

Ühendid, milles on hüdroksüül seotud positiivse radikaaliga, sarnanevad alustega, kuna need hüdroksü-ühendid, milles on negatiivne radikaal seotud hüdroksüüliga, sarnanevad anorgaaniliste hapetega. Hapete negatiivset radikaali nimetatakse üldiselt *atsüül*-radikaaliks.

Eespool (lk. 20, 75) nägime, et primaarsed alkoholid muutuvad hapendumisel hapeteks, kusjuures muutub ainult primaarne alkoholirühm, — CH_2OH , *karboksülik*s, — $COOH$. Seetõttu osutuvad alifaatsed happed süsivesinikkude *karboksüülderivaatideks*.

Anorgaanilise keemia seisukohalt võib iga vesinikku sisaldavat ühendit, mis alusega soola moodustab, üldiselt *happeks* nimetada; rakendades muutmatult sama definitsiooni orgaanilisse keemiasse leiame, et paljusid ühendeid, nagu nitrometaani, CH_3NO_2 , fenooli C_6H_5OH , β -diketoone j. t. tuleks hapete ritta paigutada, kuigi nad tõeliselt happed siiski pole.

Tüübiliste orgaaniliste hapete iseloomustamiseks tarvitatakse *esiteks* nende suhet aldehüüdidega, s. t. happeid võib saada aldehüüdide hapendamisel; *teiseks* nende suhet nitrilidega: happeid võib saada nitrilide seebistamisel (v. lk. 39); *kolmandaks* võib orgaanilisi happeid vaadelda süsivesinikkude trihüdroksüüderivaatide (trioolide) anhüdriididena:

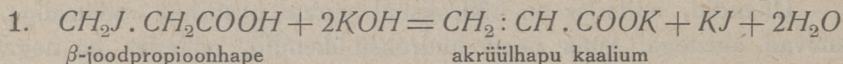


ja *neljandaks*, estrite ja soolade moodustamise võimet.

Karboksüül-rühmade arvu järele jagatakse orgaanilisi happeid *ühe-, kahe- ja mitmealuselisteks*. Ühealuseliste küllastatud hapete homolog-set rida käsitlesime juba IV peatükis, käesolevas peatükis käsitleme veel ühealuselisi küllastumata happeid.

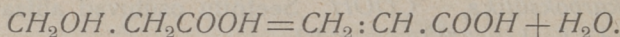
Ühealuselised küllastumata happed. Need rasvahapped suhtuvad küllastumata süsivesinikkudesse nagu aädikhape homologid paraffiini-desse. Mõned küllastumata happed leiduvad looduses kas sooladena või estritena, kuna paljusid neist saadakse ainult laboratoorsel teel. Seetõttu omavad mõned küllastumata happed kaht nime: esiteks süstemaatilises nomenklatuuris nende süsivesinikkude järele, millest nad on tuletatud, (mis sama palju C-aatomeid sisaldavad) näiteks, propeenhape $CH_2=CH.COOH$, mida harilikult akrüülhappeks nimetatakse; teiseks ajalooline nimetus, ainete järele, milledest neid esmakordselt isoleeriti, nagu krootonhape, mida saadi krootonolist.

Küllastumata alifaatseid happeid võib valmistada küllastatud hapete halogeenderivaatidest halogeenvesiniku eraldamisel või hüdroksühapetest vee molekuli eraldamisel. Näiteks:



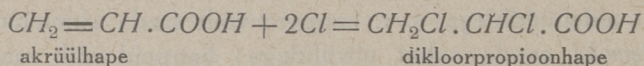
Kaaliumhüdroksüüdi tarvitatakse siin, nagu küllastumata süsivesinikkude valmistamise puhul, alkoholses lahuses.

2. β -hüdroksüpropioonhappe destilleerimisel eraldub vesi ning tekib akrüülhape:



Akrüülhapet ning tema homologe võib loomulikult saada ka vastavate alkoholide või aldehüüdide hapendamisel.

Hapetena seisavad nad küllastatud rasvahapetele õige lähedal (moodustavad analoogselt derivaate), kuid küllastumata ühenditena erinevad nad harilikkudest rasvahapetest mitmes suhtes. Kõige pealt väärib tähelepanu nende *liitumisvõime*; hõlpsasti liituvad nad halogeenidega ning halogeenvesinikuga, tekitades di- või monohalogeen-rasvahappeid:



Katalüsaatorite kaasabil liituvad küllastumata happed kergesti ka vesinikuga, moondues sama süsiniku aatomite arvuga küllastatud hapeteks. Erilist tähtsust omab katalüütiline hüdreerimine (ehk hüdrogeenimine) kõrgemate küllastumata hapete, nagu õlihappe puhul.

Akrüülhape, $CH_2=CH.COOH$, on terava lõhnaga vedelik, keeb 140° temperatuuril ja lahustub vees. Ta on kangem kui aädik- ning

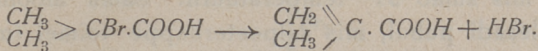
propioonhapped; moodustab soolasid ja estreid. Küllastumata ühendina ühineb akrüülhape kloori ja broomiga; vesinik *in statu nascendi* taandab ta propioonhappeks.

Külmu neutraalne kaaliumpermanganaadi-lahus hapendab teda, samuti kui küllastumata süsivesinikke.

Krootonhappeid, $C_3H_5 \cdot COOH$, võib struktuuriõpetuse põhjal olla kolm, nimelt:

1. $CH_2 = C \cdot CH_3 \cdot COOH$,
2. $CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$ ja
3. $CH_2 = CH \cdot CH_2COOH$

Esimesele valemile vastavat n. n. metüülakrüülhapet võib valmistada broomisovõihappest alkoholise kaaliumhüdrosüüdi toimel:

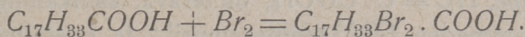


Teine valem kujutab hariliku krootonhappe molekuli ehitust; hape leidub krootonõlis, sünteetiliselt võib teda aga β -broomvõi-happest valmistada. Krootonhape osutub värvita kristalseks aineks; s. t. 71°.

Kolmas isomeer on identne vinüüläädikhappega; teda võib valmistada allüülbromiidist Grignardi reaktsiooni abil.

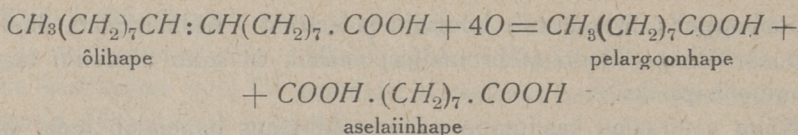
Õlihape, $C_{17}H_{33} \cdot COOH$, leidub glütseriiniestrina paljudes rasvades ja õlides, nagu linaseemne- ja oliiviõlis, vaalaskala-rasvas, lambarasvas jne. Glüserüültrioleaat osutub vedelaks kõrvalproduktiks, mida saadakse steariinküünalde valmistamisel. Õlihapu seatina lahustub eetris, kuna seatina palmitaat ja steeraat eetris ei lahustu, mille tõttu võib õlihapet kõrgematest küllastatud rasvahapetest seatina soolana kergesti eraldada. Puhas õlihape on värvitu vedelik, kristallub jahutamisel ning sulab tahkes olekus 14° temperatuuril. Õhu käes hapendub ta, muutub kollaseks ja omandab „traani“ maigu.

Topeltsideme tõttu reageerib õlihape broomiga, moodustades di-broomsteariinhapet:

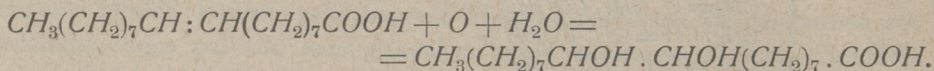


Katalüsaatorite (kolloidaalne pallaadium või nikkel) kaasabil ühineb õlihape kiiresti ka vesinikuga, moondudes tahkeks steariinhappeks. See-sugusel katalüütilisel hüdrogeenimisel on tööstuses väga suur tähtsus, sest nimetatud protsessi abil võime vedelaid, kergesti hapenduvaid õlised tahketeks, püsivateks, kõrgema sulamistäpiga rasvadeks muuta.

Topeltsideme asendit õlihappe süsinikuaatomite ahelas võib hapendumisproduktide abil määrata: hapendumisel katkeb küllastumata ühendite ahel harilikult kahekordse sideme kohal ja küllastumata süsinik-vesiniku rühmad tekitavad karboksüül-rühmi. Et õlihape hapendumisel kaheks üheksasüsiniku-aatomiga happeks laostub (ühealuseliseks pelargoon- ja kahealuseliseks aselaiinhappeks), peab topeltside asuma õlihappe-ahela keskel:



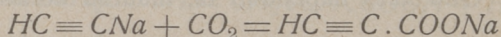
Kuid ettevaatlikul hapendumisel (lahja kaaliumpermanganaadi vesilahusega) tekitab \u00f4lihape dihidroks\u00fcsteariinhape:



Salpeetrishape toimel moondub \u00f4lihape kiiresti enda isomeeriks, *elaidiinhappeks*, mis sulab 51\u00b0 temperatuuril. Sama moondumine esineb ka gl\u00fcster\u00fcltrioleaaadi puhul, mis salpeeterhape toimel (milles elavh\u00f4be v\u00f4i vask on lahustatud) transformeerub tahkeks elaidiiniks.

\u00d4lihapat tarvitatakse seepide valmistamisel. \u00d4lihappe k\u00f4rval sisaldavad linaseemne-, p\u00e4evalille- ja muud \u00f4lid veel k\u00fcllastumatuid *linoleen-*, $C_{17}H_{29} \cdot COOH$, ja *linool-*, $C_{17}H_{31} \cdot COOH$ happeid. Need happed sisaldavad enam kui \u00fche topeltsideme. Linaseemne ja teiste „kuivavate“ \u00f4lide omadus \u00f4hu k\u00e4es tahkeks v\u00f4i k\u00f4vaks muutuda (kuivada) oleneb kirjeldatud k\u00fcllastumata hapete estritest, mis absorbeerides hapnikku tahketeks kehadeks moonduvad.

Atset\u00fcleenirea happed: propioolhape. Atset\u00fcleeni ja tema homologide naatriumderivaadid v\u00f4ivad kinnistada s\u00fcsihapu gaasi, tekitades atset\u00fcleenirea happeid. N\u00e4iteks toimides s\u00fcsihapu gaasiga naatriumatset\u00fcliidisse saadakse propioolhape (Glaser, 1870): —



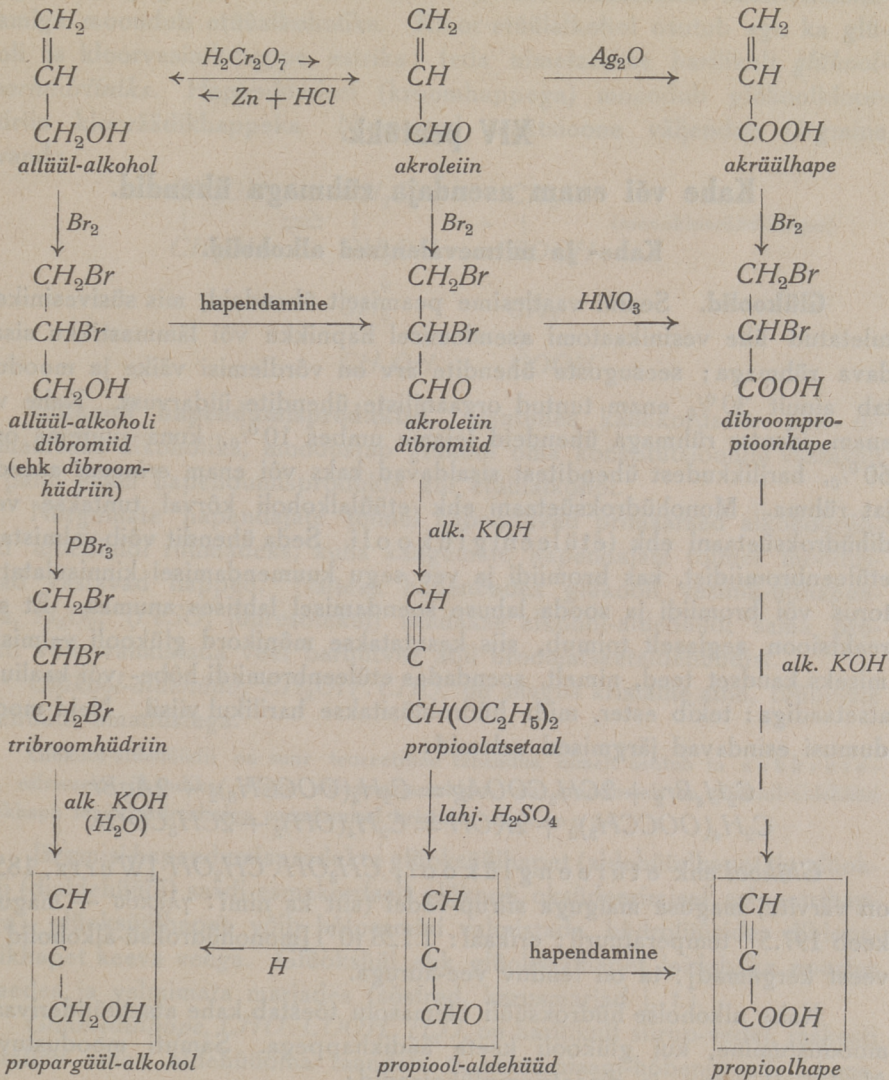
Naatriumsoolast vabastavad mineraalhapped vaba propioolhape.

Propioolhape, $HC \equiv C \cdot COOH$, on terava, \u00e4dikal\u00f4hnaga vedelik, mis keeb, \u00f4saliselt lagunedes 144\u00b0 temperatuuril; ta kristallub jahutamisel ja sulab tahkena juba 9\u00b0 soojuses. Propioolhape (mida veel *proparg\u00fc\u00fcil-* ehk *propiin-*happeks kutsutakse) osutub v\u00e4ga tugevaks happeks, ta moodustab kergesti soolasid ning estreid. Kui happesse toimida h\u00f4bedanitraadi ammoniaagilahusega, ilmub v\u00e4rvitu h\u00f4beda-atset\u00fcliidi sade, $AgC \equiv C \cdot COONH_4$, mis kergesti plahvatab. Samuti moodustavad metall\u00fchendeid ka propioolhappe estrid.

Propioolhappele vastavad samas reas (kolmekordse sidemega) *propiool-aldeh\u00fc\u00fc\u00fcd*, $HC \equiv C \cdot CHO$, akroleiini taoline vedelik, k. t.:ga 61\u00b0, ja proparg\u00fc\u00fcilalkohol (lk. 76). Seda suhet selgitab tabel XVI.

Tabel XVI.

Küllastumata alkoholid ja happed.

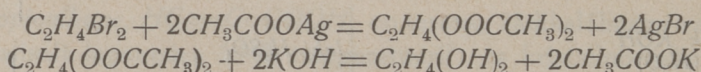


XIV peatükk.

Kahe või enam asendaja rühmaga ühendid.

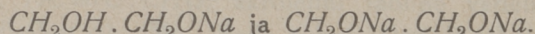
Kahe- ja mitmevalentsed alkoholid.

Glükoolid. Senini vaatlesime peamiselt ühendeid, mis süsivesinikest tuletatud ühe vesinikaatomi asendamisel hapnikku või lämmastikku sisaldava rühmaga; seesuguste ühendite arv on võrdlemisi väike ja moodustab ainult 30% enam tuntud orgaaniliste ühendite üldarvust. Kahe või enam *identse* rühmaga ühendeid leiame umbes 10%, kuna suurema osa, 60%, harilikkudest ühenditest sisaldavad kaks või enam *erinevat* asendajat rühma. Monohüdroksüetaani ehk etüülalkoholi kõrval tuntakse veel dihüdroksüetaani ehk (etüleen)glükooli. Seda ühendit võib valmistada etüleenbromiidist, kas bromiidi ja vee segu kuumendamisel kinnisulatatud torus või bromiidi ja sooda lahuse soendamisel lahtises anumal. Et see reaktsioon aeglaselt toimub, siis kasutatakse mõnikord glükooli valmistamiseks kaudset teed, nimelt, soendades etüleenbromiidi hõbe- või kaaliumatsetaadiga: tekib ester, mida hüdrolüüsitakse harilikul viisil. Neid moon-dumusi esindavad järgmised valemid:



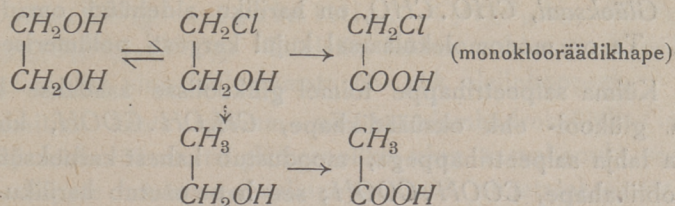
Glükool ehk *etüleen*glükool, $CH_2OH \cdot CH_2OH$ [Wurtz, 1856] on värvitu, magusa maiguga siirup-vedel (siit ka nimi: γλυκύος — magus), keeb 197.5° temperatuuril; erikaal: 1.128 (0°) [monohüdroksü-alkoholid on veest kergemad]; ta on lenduv vee-auruga.

Kahe alkoholse hüdroksüüli olemasolu tõestab kahe atsetüüliderivaadi moodustumine, kui glükooli keeta äädikhappega. Samuti moodustuvad *Na* toimel mono- ja dinaatriumglükolaadid:



Hapendumisel moonduvad alkoholirühmad aldehüüdirühmadeks ning lõplikult karboksüülideks, mis näitab, et glükool koostub kahest primaarsest alkoholirühmast.

Fosfor-pentakloriid asendab kas ühe või mõlemad glükooli hüdroksüülid; viimane asendusprodukt dikloorderivaat on identne etüleenkloriidiga, kuna mono-kloorderivaati võib vaadelda kloor-etüülalkoholina $CH_2Cl.CH_2OH$ [magusa maiguga vedelik, k. t. 128.8°], mis taandamisel naatriumalgaamiga moodub etüülalkoholiks. Kloor-etüülalkohol osutub aga ka glükooli ja kloorvesinik-happe estriks; teda nimetatakse harilikult *glükool-kloorhüdriiniks*. Hapendumisel (kroomhappega) moodub glükoolkloorhüdriin klooräädikhappeks. Nimetatud reaktsioone väljendab järgmine kavand:



Glükooli hapendumisproduktid. Osutudes kahekordseks ehk diprimaarseks alkoholiks, moodustab glükool oma konstitutsioonile vastavalt ka palju enam hapendumisprodukte kui etüülalkohol.

Nõrgemate hapendajate toimetel hapenduvad primaarsed alkoholirühmad aldehüüdi rühmadeks, kuna kangemate hapendajate toimetel moodustuvad vastavad happed. Näiteks hapendades glükooli vesinik-ülhapendiga, H_2O_2 , ($FeSO_4$ juuresolekul) saadakse alkohol-aldehüüd; sama produkti võib valmistada veel barüütvee abil broomatseetaldehüüdist.

Glükool-aldehüüd, $CH_2OH.CHO$, on magus kristalne aine, tüübiliste aldehüüdi omadustega.

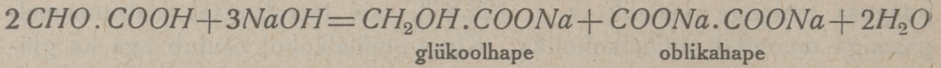
Glükool-aldehüüdil on suur teoreetiline tähendus, nimelt osutub ta suhkrute rea esimeseks ühendiks. Nagu viinamarja-suhkur, nii moodustab ka glükool-aldehüüd äädikhapu fenüülhüdraasiiniga soendamisel kristalse osasooni.

Järgmisi hapendumisprodukte glüoksüülhapet (aldehüüdhapet) ja glükosaali (dialdehüüdi) saadi esmakordselt glükooli oksüdeerimisel salpeetrihappes; glüoksüülhapet võib hõlpsamini valmistada, hüdrolüüsides diklooräädikhapet keeva veega. Glüoksüül ehk glüksoalhapet leidub ka noortes taimedes ja valmimata marjades (sõstrad, karusmarjad j. t.).

Glüoksüülhape, $CHO.COOH.H_2O$, on harilikult siirup-vedel, raskesti kristalluv aine; aldehüüdina taandab ta ammoniaagi-hõbenitraadi lahuse, liitub naatriumbisulfiidiga jne., — happena aga moodustab metallsoolaid; lahustub kergesti vees.

Glüoksüülhappe vee molekul ei osutu lihtsaks „kristallisatsiooniveeks“, sest et seda ei saa soendamisel eraldada. Arvatavasti on veemolekul seotud aldehüüdirühmaga ning glüoksüülhapet võib vaadelda kui dihüdroksüüdäädikhapet, $CH(OH)_2COOH$, kus erandina kaks hüdroksüüli püsivad ühe süsinikuaatomi küljes (vaata üldseadus lk. 80).

Tsingitolmu ja vee abil taandatakse glüoksüülhape alkoholhappeks, nimelt glükoolhappeks. Kui teda keeta naatriumhüdroksüüdiga, tekivad võrdsetes hulkades glükool- ja oblikahapped:



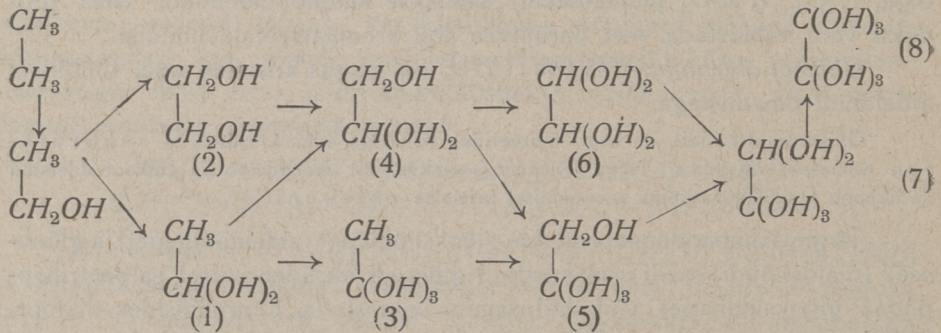
Glükosaali ehk oblikahappe aldehüüdi saadakse alkoholi ettevaatlikul hapendamisel salpeetrihappaga ja eraldatakse keskendatud segust lahustumata bisulfiidiühendina.

Glükosaal, $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$, on hariliku aldehüüdi omadustega amorfne aine. Ta on monomolekulaarsel kujul kergesti polümeriseeruv.

Külma salpeetrihappe toimel glükoolisse saadakse ka alkoholhape, n. n. glükool- ehk oksüaadikhape, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$, kui aga glükooli keeta lahja salpeetrihappaga, moodustub kahest karboksüül-rühmast koosnev oblikahape, $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$; see hape osutub hariliku glükooli hapendumise lõppsaaduseks.

Glükool-oblikahappe rea ühendite suhe etaaniga. Ülalkirjeldatud glükooli hapendumisprodukti võib tuletada etaanist, kas asendades etaani vesinikuaatomeid hüdroksüülidega või eraldades vett mõnest hüdroksüetaanist. Esitatud kavand pildistab suhet üksikute hüdroksüetaanide vahel:

Etaani hüdroksüderivaadid :



Seletuseks. Sulgudes numbritega märgitud ühendid on järgmised: (1) atsetaldehüüd [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$]; (2) glükool; (3) äädikhape, [$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$]; (4) glükoolaldehüüd; (5) glükoolhape; (6) glükosaal; (7) glüoksüülhape ja (8) oblika- ehk oksaalhape.

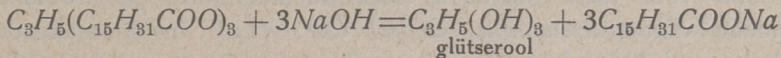
Kõrgemad glükoolid. Etüleen- ehk harilik glükool on glükoolide, s. t. kaheaatomsete, kahe hüdroksüüliga süsivesinikuderivaatide, tüüpiline esindaja.

Propüleenglükooli, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, saadakse propüleenist analoogiliselt glükooli valmistamisele etüleenist; tema isomeeri, trimetüleen-

glükooli, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, leidub mõnikord puhastamata glütseriinis, millest ta arvatavasti tekib bakterite toimet.

Glütserool. Kõige lihtsam kolme hüdroksüüliga alkohol on glütserool, mida kaubanduses ja tööstuses harilikult glütseriiniks nimetatakse. Seda alkoholi tuntakse juba pikemat aega, sest ta tekib kõrvalproduktina seebikeetmisel. Tööstuses saadaksegi glütserooli peamiselt loomarasvast ja oliiviõlist. Nagu eespool (lk. 30) tähendatud, koostuvad rasvad ühendite segust, mis keemiliselt osutuvad glütserooli ja kõrgemate rasvahapete estriteks. Neist estritest on tähtsamad tristeariin, $C_3H_5(C_{17}H_{35}COO)_3$, tripalmiitin, $C_3H_5(C_{15}H_{31}COO)_3$ ja trioleiin, $C_3H_5(C_{17}H_{33}COO)_3$. Trioleiini leidub rohkesti oliiviõlis ja ta koostub glütseroolist ning küllastumata õli- ehk oleiinhapest.

Kui tripalmiitini keeta kaalium- või naatriumhüdroksüüdi („seebikivi“) lahusega, hüdrolyüsib ta glütserooliks ning rasvahapuks soolaks. Nimetatud rasvahapete naatrium-(kaalium-)soolad nimetatakse seepideks, millest ka estrite hüdrolyüsamise reaktsioon seebistamise nime on saanud; järgmine võrrand kujutab seebistamisreaktsiooni:



Estreid võib seebistada ka keetes või kuumendades veega. Kui rasvade seebistamisest järele jäävat libevett ülekuumendatud veeauruga destilleerida, lendub glütserool ja kondenseerub ühes veega jahutis; vesi eemaldatakse glütseroolist auramisel vaakumis või soendamisel 175° temperatuuril lahtises anumal.

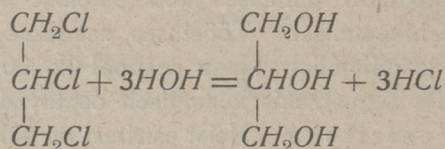
Ka suhkru alkoholilisel käärimisel tekib vähesel hulgal glütserooli ja teda leidub seetõttu igas käärinud mahlas. Et lõhkeainete tehased ilmasõja ajal väga palju glütserooli tarvitasid, otsiti selle alkoholi saamiseks uusi teid ja eriti katsuti käärimisel tekkiva glütserooli hulka suurendada, mis paljude katsete järel ka õnnestus.

Glütserool, $C_3H_5(OH)_3$, on magusa maiguga¹⁾, siirup-veniv vedelik, erikaal — 1.265 (15°). Puhas veest vaba glütserool on värvitu, sulab 17° temperatuuril (kui ta jahutussegus enne on külmunud) ja keeb 290° soojuses lagunemata. Ta seguneb veega, alkoholiga ja kloroformiga, kuna ta aga eetris on lahustumata. Puhas glütserool on hügrooskoopiline ja võib kuni poole oma kaalust veeauru absorbeerida.

Glütserooli molekulivalem on $C_3H_8O_3$; kolme hüdroksüüli olemasolu tõestab kolme (mono-, di- ja tri-) atsetüülid derivaadi moodustumine. Et glütserool lagunemata keeb, võib ühe süsinikuaatomi küljes ainult üks

1) γλυκύος — magus, κηρός — vaha.

hüdrosüül olla. Soendamisel joodvesinikhappega ja fosforiga taandub ta propaaniks, osutudes seega trihüdrosüüpropaaniks. Teda võibki trikloorpropaanist ehk trikloorhüdriinist veega hüdrolüüsimisel valmistada, analoogiliselt glükooli valmistamisele etüleenbromiidist:



Glütserooli estrid; glütseriidid. Nagu muudki alkoholid, reageerub ka glütserool mineraal- ja orgaaniliste hapetega, tekitades estreid. Kui glütserooli soendada soolahappega, asenduvad tema hüdrosüülid klooriga ja moodustuvad soolahappe estrid ehk kloorhüdriinid, nimelt mono- ja dikloorhüdriinid, mis osutuvad venivaiks vedelikeks. Nii monokloor kui ka dikloorhüdriin esinevad kahel isomeersel kujul: α, α' -dikloorhüdriin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, on värvitu vedelik, k. t.-ga 176° ; naatriumamalgami abil võib teda taandada isopropüülalkoholiks ja kroomhappega hapendada diklooratsetooniks, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$; neist reaktsioonidest selgub ka α, α' -dikloorhüdriini ehitus. Teist isomeeri, α, β -dikloorhüdriini, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, võib veel valmistada allüülalkoholist ja kloorist või alakloorhappest. PCl_5 toimel moonduvad mõlemad dikloorhüdriinid trikloorhüdriiniks, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, mis osutub kloroformitaoliseks vedelikuks, k. t.-ga 156° .

Salpeetrihape moodustab glütserooliga samuti mitu estrit, milledest kõige tähtsam on glütserool-trinitraat, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$, ehk „nitroglütseriin“. Trinitraadi saamiseks tilgutatakse glütserooli koondatud väävel- ja salpeetrihappe segusse; nitreerimissegu temperatuur hoitakse alla 30° . Väävelhappe seob esterifitseerimisel eralduva vee, takistades seega salpeetrihappe lahjenemist. Kui reaktsioon on lõppenud, valatakse segu vette: nitroglütseriin eraldub õlika kihina, teda pestakse veega ja lõpuks soodalahusega, et happeid kõrvaldada.

Nitroglütseriin on värvitu õlikas vedelik; tal on magus maik, kuid ta osutub väga mürgiseks. Tema füsioloogiline mõju sarnaneb strühniini mõjuga. Jahutamisel külmub nitroglütseriin ja sulab 12° temperatuuril, 180° soojuses plahvatub; ka järsu tõuke või löögiga võib nitroglütseriini plahvatuma panna. Nitroglütseriini tarvitatakse peamiselt lõhkeaineks. Rootsi insener A. Nobel (1866. a.) leidis, et ränihiib (Kieselgur) ja mõned teised mullad nitroglütseriini absorbeerivad, kusjuures nitroglütseriini lõhkevõime alale jääb, tema tundlikkus tõugete vastu aga tublisti kahaneb. Seesugust nitroglütseriini-ränihiiba nimetatakse d ü n a m i i d i k s. Dünamiiti

võib hähaohuta alal hoida ja transportida. Dünamiidina leiab nitroglütseriin laialdast tarvitamist mäetööstuses ning raudteede, kanalite, tunnelite j. m. ehitamisel. Uuemal ajal tarvitatakse ränihüiva asemel orgaanilisi absorbente, nagu puundit (puumassi), tärklisist või saepuru. Et nende ainete täielikku põlemist soodustada, lisatakse dünamiidile veel naatrium- või ammoniumnitraati juurde. Harilik dünamiit sisaldab umbes 15% puundit, 33% nitroglütseriini ja 52% naatrium- või ammoniumnitraati. Kui segada vähesel hulgal nitrotselluloosi nitroglütseriiniga, muutub segu poollähipaistvaks sültjaks massiks. Seesugust segu kutsutakse želatiindünamiidiks ehk lõhkeželatiiniks.

Glütserooli ja orgaaniliste hapete estreid nimetatakse glütseriidideks; neist on tähtsamad loomarasvad ja taimeõlid (sea- ja lambarasv, või, palmi- ja oliiviõli j. m.)

Glütserooli hapendumisproduktid. Glütserool sisaldab peale kahe primaarse alkoholirühma veel ühe sekundaarse alkoholirühma; seetõttu on tema hapendumisproduktide arv suurem kui glükoolil. Hapendumisproduktidest on tähtsamad glütseraldehyüd, glütseriin- ja mesoksaal-happed. Glütseraldehyüdi ehk glütseroosi saadakse glütserooli hapendumisel H_2O_2 ja $FeSO_4$ -ga.

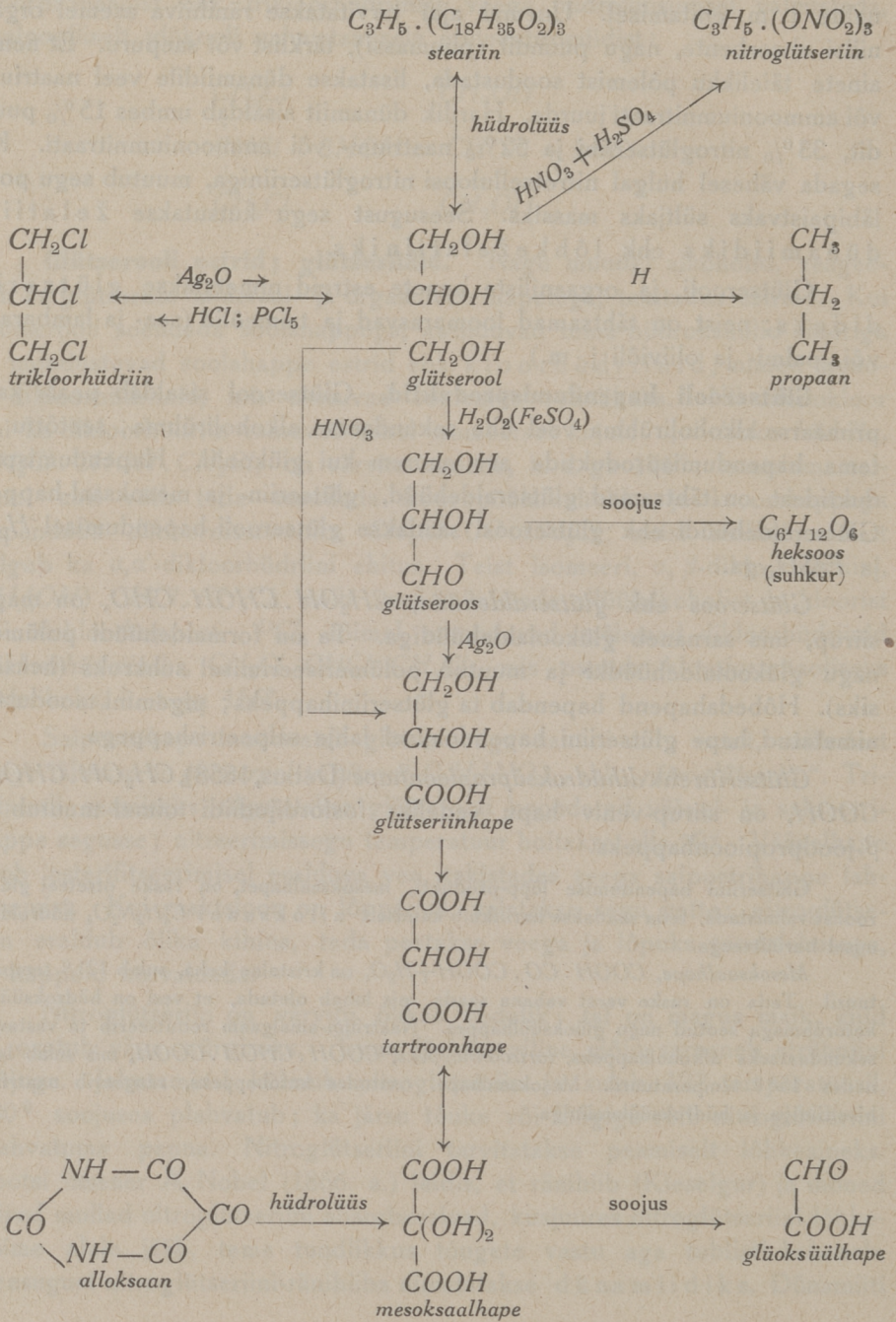
Glütseroos ehk glütseraldehyüd, $CH_2OH.CHOH.CHO$, on magus siirup, mis sarnaneb glükoolaldehyüdiga. Ta on formaldehyüdi polümeer nagu glükoolaldehyüdki ja muutub polümeriseerimisel suhkruks (heksosiks). Hõbedahapend hapendab ta glütseriinihappeks; pigemini moodustub nimetatud hape glütseriini hapendumisel lahja salpeetrishappega.

Glütseriin ehk dihidroksüpropioonhape (Debus, 1858), $CH_2OH.CHOH.COOH$, on siirup-veniv hapu vedelik; fosfordijodiidi toimel muutub ta β -joodpropioonhappeks.

Glütseriini hapendumise lõpp-produkti, mesoksaalhapat, on raske otseteel glütseroolist valmistada, teda saadakse harilikult kaudselt alloksaani $C_4H_2N_2O_4$ hüdrolyüsimisel barüütveega.

Mesoksaalhape, $COOH.CO.COOH+H_2O$, on kristalne keha, sulab 121° temperatuuril. Teda on raske veest vabana saada, mis lubab oletada, et vesi on hüdroksüülina ketorühmaga seotud nagu glükoksüülhappes. Naatrium-amalgaam redutseerib ta vastavaks sekundaarseks alkoholhappeks, tartroonhappeks, $COOH.CHOH.COOH$, mis sulab lagunedes 158° temperatuuril. Mesoksaalhape, osutudes ketohappeks, reageerib naatriumbisulfiidiga ja hüdroksüülamiiniga.

Tabel XVII.
Glütserool.



Polühüdrosüalkoholid. Nagu glütserooli propaanist saadakse vesinikuaatomite asendamisel hüdroksüülidega, nii võib kõrgemaist süsi- vesinikest polühüdrosüalkohole valmistada. Mõned niisugustest mitme- aatomsetest alkoholidest leiduvad looduses, kuna paljusid ainult sünteeti- lisel teel on õnnestunud valmistada. Nelja hüdroksüüliga alkohol, *erütri- tool* ehk *erütrit*, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, leidub vabana samb- likkudes ja estrina mõnedes vetikates. Ta moodustab suuri kristalle, s. t. -iga 126° ; lahustub vees. Erütritool esineb neljal isomeersel kujul; tema isomeeride eritlemist kirjeldame lähemalt viinahappe puhul.

Tähtsamateks polühüdrosüalkoholideks osutuvad viie ja kuue hüd- roksüüliga pentoolid ja heksoolid.

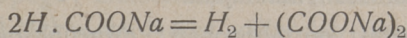
Pentool, üldvalemiga $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$, on viis, neist lei- dub adonitool looduses, kuna teisi, arabitooli ja ksülitooli saadakse suhkru- (arabinoosi ja ksüloosi) taandamisel.

Heksoolide ehitust ja omadusi käsitleme lihtsuhkru- — heksooside — sünteeseid ja reaktsioonide kirjeldamisel.

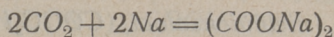
Kahe- ja mitmealuselised happed.

Glükoolide hapendumise lõppsaadusteks osutuvad kahealuselised happed, vaheproduktidena esinevad aga, nagu etüleenglükooli puhul lähe- malt kirjeldatud, aldehüüdalkoholid, dialdehüüdid ja alkohol- ning alde- hüüdhapped.

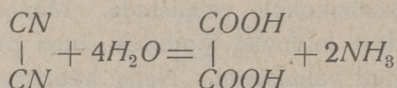
Kahealuseliste hapete homoloogilise rea esimene liige on oblika- ehk oksaalhape, mis leidub hapu kaaliumsoolana oblikates ja jänese- kapsas, kaltsiumsoolana rabarberijuurtes ja taimede rakuseintes. Guaano sisaldab oblikahaput ammooniumi. Oblikahape moodustub ka paljude polühüdrosüühendite, näiteks suhkru- te, tärklise ja tselluloosi hapendumisel. Seesugust hapendumisreaktsiooni kasutataksegi tehnikas oblikahappe val- mistamiseks: saepuru või (puu-)laastusid kuumendatakse naatriumi või kaaliumi hüdroksüüdi koondatud lahusega $240\text{—}250^\circ$ temperatuuril; reakt- siooni saadus lahustatakse vees ja oblikahape sadestatakse lubjapiimaga kaltsiumsoolana. Peale pesemist vabastatakse väävelhappe toimel kalt- siumsoolast oblikahape; hapet puhastatakse korduva kristallisatsiooni abil. Sünteetiliselt võib oblikahapet mitme meetodiga valmistada. Näiteks kui naatriumformiaati (õhuga kokkupuutumata) kuumendada 400° temperatu- ril, moodustub oblikahapu naatrium:



Samuti tekib oblikahapu naatrium, kui süsihaput gaasi üle kuumaks aetud (350°) naatriumi juhtida:



Tsüaan, osutudes oblikahappe nitriliiks, hüdrolüüsib vesilahuses ammoniaagiks ning oblikahappeks:



Oblikahape, $\text{COOH} \cdot \text{COOH}$ kristallub vesilahuses kahe veemolekuli. Soendamisel hakkab vesi juba 30° soojuses eralduma ja 100° soojuses toimub kristallisatsioonivee eraldumine õige kiiresti; veest vaba hape sulab 189° temperatuuril, kõrgemal temperatuuril või kiiresti soendamisel laostub oblikahape süsihapse gaasiks ja sipelgahappeks, viimane laostub omakorda süsinikuhapendiks ja veeks. Koondatud salpeetrihape ei reageeri oblikahappega, kuid kuum koondatud väävelhape laostab ta CO_2 , CO ja veeks. Tugevad hapendajad (KMnO_4 , kroomhape j. t.) oksüdeerivad oblikahappe CO_2 -ks ja veeks. Fosfor-viieskloriidi toimel veevabasse oblikahapesse tekib oksalüülkloriid, $(\text{COCl})_2$, see happe kloriid ei hüdrolüüsu vee toimel oblika- ja kloorvesinikhapeteks, vaid laostub CO_2 -ks, CO -ks ja HCl -ks.

Oblikahappe ehitust tõestab tema tekkimine glükoolist ning nitrilist — tsüaanist. Ta on tugev orgaaniline hape; kahealuselisena moodustab ta kaks rida soolasid ja estreid.

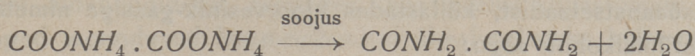
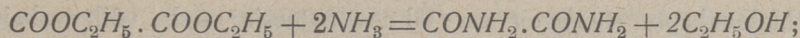
Oblikahapud soolad ehk oksalaadid. Leelismetallide soolasid võib valmistada otseteed oblikahapest ja leelismetalli hüdrosüüdist; naatrium-oksalaadi muid valmistusviise käsitlesime juba eespool. *Oblikahapu ammonium*, $\text{COONH}_4 \cdot \text{COONH}_4$, tekib happe keskendamisel ammoniaagiga, vesilahus lastakse aurata ja kristallitakse; osalisel keskendamisel moodustub aga hapusool, $\text{COONH}_4 \cdot \text{COOH}$. *Hapu kaaliumoksalaat*, KHC_2O_4 , lahustub vees raskesti, molekulaarses ühenduses oblikahappega leidub ta oblikates (jänesekapsas), $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, seda ühendit nimetatakse *kaalium-tetroksalaadiks* ehk *kaalium-kvadrantoksalaat*; nimetatud soola tarvitatakse riidelt rooste- ja tindiplekkide eemaldamiseks („väljavõtmiseks“).

Oblikahapu kaltsium, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ei lahustu vees ega äädikhappes ja on tähtis kvalitatiivses analüüsis. *Kaalium-raudoksalaat*, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, väärib tähelepanu taandavate omaduste tõttu ja teda tarvitatakse päevapildi-tööstuses „ilmutajana“.

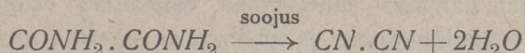
Oblikahappe estritest on tähtsamad: *dimetüül-oksalaat*, $(\text{COOCH}_3)_2$, mida saadakse veevaba happe ja metüülalkoholi soendamisel; ta osutub kristalseks aineks, s. t. = 54° ; teda kasutatakse mõnikord puhta metüülalkoholi valmistamiseks, *dietüüloksalaat*, $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, on meeldiva lõhnaga

vedelik, keeb 186° temperatuuril, tarvitatakse paljude orgaaniliste sünteeside puhul.

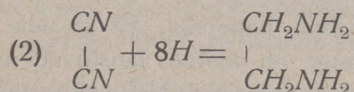
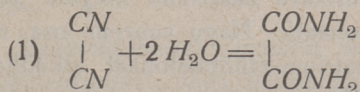
Segades etüüloksalaati ammoniaagilahusega, sadestub oksamiid (nagu atsetamiidki tekib etüülatsetaadist ja ammoniaagist), samuti moodustub amiid oblikahapu ammooniumi kuumendamisel:



Oksamiid, $\text{CONH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ on lahustumatu kristalne aine. Amiidina hüdrolüüsib kuuma leelilahuse toimel oblikahapuks soolaks ja ammoniaagiks. Kuumendades hapu ammoonium-oksalaati, moodustub oksamiinhape, $\text{CONH}_2 \cdot \text{COOH}$, milles koonduvad amiidi ja happe omadused. Oksamiidi dehüdratsiooni tagajärjel (kuumendamisel fosforpentoksüüdiga) tekib oksaalnitiil, mis on identne tsüaaniga, $(\text{CN})_2$:

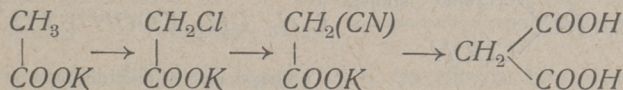


Tsüaan hüdrolüüsib leeliste toimel tsüaniidiks ja tsüanaadiks. Temal on nitiili omadused: näiteks, soolahappe toimel moondub jälle oksamiidiks; taandub (*Zn*-tolm ja *HCl*) vastavaks amiiniks, etüleendiamiiniks:

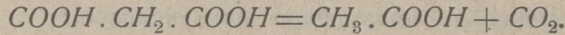


Oblikahape ja tema soolad on mürgised. Teda tarvitatakse riide värvimisel „peitsina“, naha pehmendamiseks, tintide ja mõnede värvainete valmistamiseks.

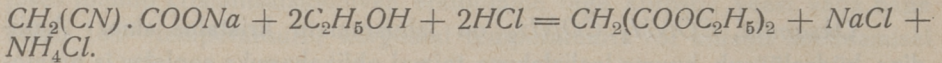
Maloonhape. Maloonhape on oblikahappe esimene homoloog; teda saadi esmakordselt õunahappe hapendamisel kroomhappega; teda võib aga kergesti valmistada äädikhappest tsüaniidsünteesi kaudu: soe klooräädikhappe lahus keskendatakse potasega ja soendatakse vastava hulga tsüaankaaliumiga, kuni reaktsioon on möödunud ja tsüaniid lahustunud. *Kaaliumtsüaanatsetaati*, mis selle juures tekib, hüdrolüüsitakse keeva koondatud soolahappega; maloonhape ekstraheeritakse eetriga ja lastakse kristalluda. Kirjeldatud moondumist väljendab järgmine valem:



Maloonhape, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, moodustab pikki värvituid kristalle, mis sulavad 135.6° temperatuuril; ta lahustub kergesti vees. Happe konstitutsioon selgub tema sünteesist ning laostumisest äädikhappeks ja CO_2 -ks, kui teda soendada sulamistapist kõrgemal temperatuuril.

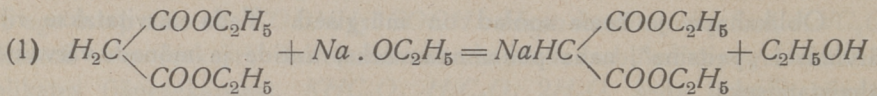


Maloonhapu etüülester on tähtis sünteesis; teda võib valmistada naatriumtsüaanatsetaadist, küllastades kloorvesinik-gaasiga nimetatud atsetaadi ja etüülalkoholi segu:

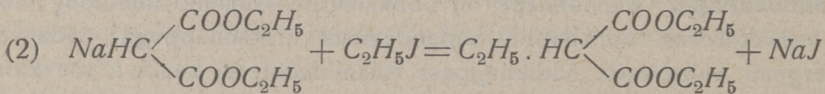


Maloonhapu etüülester, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ on raske värvitu meeldiva lõhnaga vedelik, k. t. = 198° . Ammoniaagiga annab ta kristalse amiidi, maloonamiidi, $\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2$.

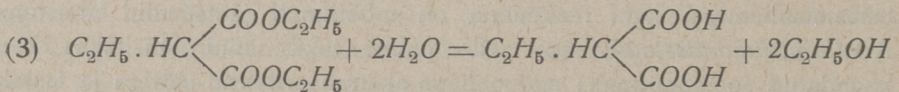
Maloonhapu etüüli tähtsus orgaanilises sünteesis. Maloonhapu etüüli kasutamist paljudes sünteesides võimaldab esiteks maloonhappe kerge laostumine äädikhappeks ja süsihapuks gaasiks ning teiseks asjaolu, et metüleenrühma (CH_2) vesinikuaatomeid saab alküülrühmadega asendada. Toimides naatriumiga või naatriumetülaadiga alkoholes lahuses maloonhappuse etüülisse, astub naatrium metüleenrühma vesiniku asemele, tekitades reaktsiooniks kasutatava naatriumi hulgalte vastavalt mononaatrium- või dinaatrium-etüülmalonaati. Nagu suurem osa metallorgaanilisi ühendeid, reageerub ka naatrium-etüülmalonaat alküüljodiidiga, moodustades alküül-etüülmalonaate. Need alküülmaloonhapu etüülestrid hüdrolüüsuvad seebistamisel kahealuselisteks hapeteks. Et ka neis happeis kaks karboksüüli sama süsinikuaatomiga on seotud, laostuvad nad soendamisel alküül-äädikhapeteks ja süsihapuks gaasiks. Näitena esitame võihappe sünteesi:



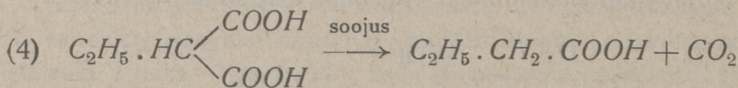
etüülnaatriummalonaat; kristallid



etüülmaloonhapu etüül; vedelik, k. t.: 200°



etüülmaloonhape; kristallid, s. t.: 111.5°

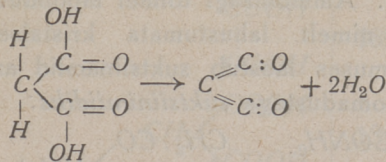


võihape ehk etüüläädikhape

Analoogselt võib asendada metüleenrühma teise vesinikuaatomi alküüliga ja sünteetiliselt hulga rasvahappeid valmistada, mis paljude hapete ehitust aitab selgitada.

Maloonhapu etüül liitub mõnede küllastumata hapetega naatriumetülaadi mõjul, moodustades kondensatsiooniprodukte, milleles maloonestriühm on seotud β -süsinikuaatomiga. Ka vaba maloonhape kondenseerub soendamisel aldéhüüdidega, tekitades kahealuselisi küllastumata happeid; need happed moonduvad kuumendamisel ühealuselisteks küllastumata hapeteks.

Süsinikualahapend. Kui maloonhapet fosforpentoksüüdiga vähendatud rõhu all destilleerida, tekib oodatava maloonhappe anhüdrüüdi asemel kaksik-keteen, C_3O_2 , mida harilikult süsinikualahapendiks nimetatakse:

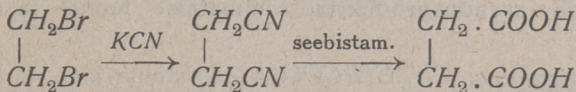


Harilikul temperatuuril osutub süsinikualahapend gaasiks, mis jahutamisel tiheneb värvituks vedelikuks, k. t.-iga 7° ; ta põlimeriseerub juba toatemperatuuril punaseks amorfseks aineks. Veega liitudes moondub ta jälle maloonhappeks, kuid reaktsioonides sarnaneb üldiselt keteenidega.

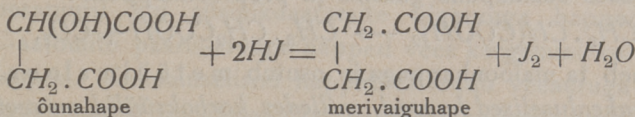
Merivaiguhape. Merivaiguhapet (*acidum succinicum*) saadi esmakordselt merivaigu destilleerimisel, teda leidub ka pruunsöes, mõnes vaigus, hobuste ja jäneste kuses jne. Merivaiguhape tekib ka suhkru alkoholilisel käärimisel ning rasvade HNO_3 -ga hapendamise puhul.

Sünteetiliselt võib teda järgmiste reaktsioonide põhjal valmistada:

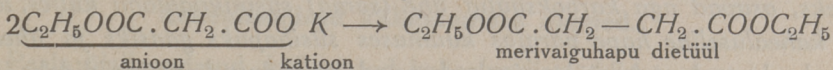
1. Etüleenbromiidist tsüaniidi kaudu:



2. Ouna- või viinahappest taandamiselt HJ-ga:

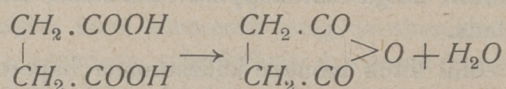


3. Elektrolüütiliselt maloonhapu monoetüülkaaliumi soolast:



Merivaiguhape, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, on värvitu kristalne aine, sulab

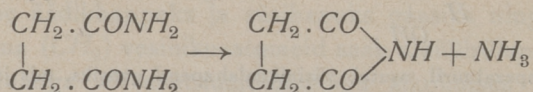
185° temperatuuril; 235° kuumuses keeb ta, osalt laostudes veeks ning anhüüdriidiks:



Merivaiguhappe anhüüriid osutub kristalseks kehaks, s. t. = 120°. Soendamisel joodvesinikuga ja punase fosforiga taandub merivaiguhape *n*-butaaniks.

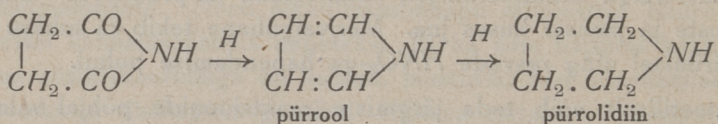
Merivaiguhappe derivaadid on oblikahappe derivaatidega sarnased, kuid merivaiguhapu kaltsium lahustub vees ja sadestub ainult siis, kui veele ammoniaagilahust alkoholis juurde lisada.

Merivaiguhapu etüülester, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, osutub õlikaks vedelikuks, k. t.:iga 216°. Ammoniaagi toimel moonduv ta, nagu oblikahapu estergi, diamiidiks, nimelt lahustumata kristalseks *suktsiinamiidiks*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CONH}_2)_2$. Kuumuses laostub suktsiinamiid ammoniaagiks ja kristalseks, nõrga happe omadustega *suktsiinimiidiks*:



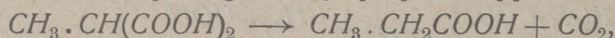
Sama ühendit võib saada merivaiguhappe anhüüriidist, kui anhüüriidi kuumendada ammoniaagi voolus.

Suktsiinimiidi taandamisel tekivad tähtsad heterotsükklilised ühendid pürrool ja pürrolidiin:



Merivaiguhappe metüleenrühmade vesinikuaatomeid võib halogeenidega asendada; asendusproduktidest nimetame mono- ja dibroom-merivaiguhappeid.

Isomerivaiguhape, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$, kristalne aine, s. t.:iga 135°, ei osutu merivaiguhappe tõeliseks analoogiks; ta laostub sulamistapist kõrgemas kuumuses süsihappuks gaasiks ja propioonhappeks:



seega sarnaneb ta maloönhappega ja osutub metüülmaloönhappeks.

Kõik kahealuselised happed, milledes karboksüülid on seotud kumbki ise süsinikuaatomiga, moonduvad kuumendamisel vastavaiks anhüüriidideks, asuvad aga karboksüülid ühe (sama) süsinikuaatomi küljes, laostub kahealuseline hape parajas kuumuses süsihappuks gaasiks ja ühealuseliseks happeks. Alküülmerivaiguhapped moonduvad anhüüriidideks isegi hõlpsamini kui merivaiguhape.

Kõrgematest kahealuselistest hapetest mainime *adipiinhapet*, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, mille kristallid sulavad 151° temperatuuril. Teda saadakse maaõlis leiduva heksanafteeni, C_6H_{12} , hapendamisel salpeetrihappega.

Tabel XVIII annab ülevaate kahealuseliste hapete omadustest:

Tabel XVIII
Tähtsamad kahealuselised happed

Hape	Valem	Sulamistäpp	Dissotsiatsiooni jäävad
Oblika- . . .	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	189°	10.
Maloon- . . .	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$	135.6°	0.163
Merivaigu- . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$	185°	0.0065
Glutaar- . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$	97.5°	0.0048
Adipiin- . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$	151°	0.0037
Pimeliin- . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$	103°	0.0036

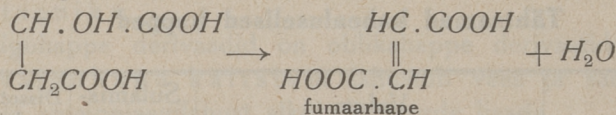
Tabelist selgub, et hapete sulamistäpid ei muutu järjekindlalt: happed, mis sisaldavad paaris-arvu süsinikuaatomeid, sulavad suhteliselt kõrgemal temperatuuril kui süsinikuaatomite liig arvuga happed. Samuti lahustuvad C-aatomite paaris-arvuga happed vees kergemini kui C-aatomite liig arvuga happed. Kahealuselised happed ei lendu veeauruga ja seetõttu võib neid madalamatest ühealuselistest hapetest kergesti eraldada.

Kahealuselised küllastumata happed.

Peale ülalloodatud küllastatud kahealuseliste hapete tuntakse veel küllastumata kahealuselisi happeid, mis samuti suhtuvad küllastumata

süsvivesinikesse, nagu küllastatud happed parafiinidesse. Etüleen-i asendusproduktidest on tähtsamad maleiin- ja fumaarhapped.

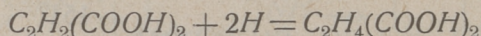
Kui õuna- ehk hüdroksümerivaiguhapet destilleerida, eraldub vesi ja kogujasse valgub maleiinhappe anhüdriid, mis veega kokku puutudes moon-dub maleiinhappeks. Destillatsioonikolvi jääb aga maleiinhappe isomeer-fumaarhappe. Soendades õunahapet 130—150° temperatuuril, moodustub ainult fumaarhappe:



Fumaarhappe, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ on võrdlemisi laialdaselt levinud taime-des ja teda saadigi esmakordselt punanditest ehk juusheinast (*Fumaria offi-cinalis*). Tema kristallid sulavad raskelt (s. t. = 287°), kuid sublimeeruvad 200° temperatuuril, osaliselt moondues maleiinhappe anhüdriidiks. Vastu-oksaks, kui maleiinhapet soendada 130—135° kuumuses, moondub ta fumaar-happeks.

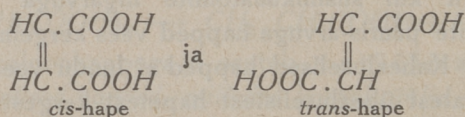
Maleiinhappe sulab 130.5° kuumuses, lahustub kergesti vees ja osutub kangemaks happeks kui tema isomeer — fumaarhappe.

Etüleen-i derivaatidena ühinevad fumaar- ja maleiinhapped *HBr*-ga, tekitades broom-merivaiguhapet, kuid broomiga ühinedes moondub fumaar-happe harilikuks dibroom-merivaiguhappeks, kuna maleiinhappe ühinemis-saaduseks osutub iso-dibroom-merivaiguhappe; kumbki happe taandub naat-riumamalgaami toimel merivaiguhappeks:



Maleiin- ja fumaarhapete isomerismi ei saa seletada lihtsa asend-isomerismiga. Palju kulus vaeva ja aega, kuni õpetlased nende hapete ehitusest said selge pildi, sest molekulaar- ja ratsionaalvalemid on neil võrdsed; praegu seletatakse ruumilise- ehk stereoisomerismi abil, s. o. üksikute elementide ja rühmade ruumilise asendiga, nimetatud hapete erinevaid omadusi.

Projektsioonvalemitega võib nende ehitust järgmiselt väljendada:

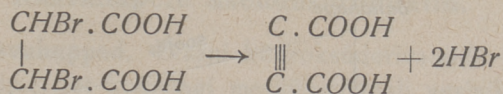


Cis-valemi võime tasapinnaga kaheks sümmeetriliseks pooleks jagada.

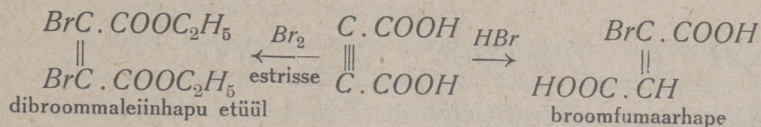
Et cis-happes karboksüülid ruumis üksteise naabruses asuvad, võivad nad vett elimiinides (eritades) anhüdridi moodustada, seega omab maleiinhappe cis-kujundi, kuna fumaarhappele vastaks trans-kujund.

Maleiinanhüdriid, $\begin{matrix} HC.CO \\ || \\ HC.CO \end{matrix} > O$ moodustub maleiinhape destilleerimisel ja hüdrolüüsib kergesti jälle happeks; tema kristallid sulavad 57° temperatuuril.

Atsetüleen-dikarboksüülhape. Maleiin- ja fumaarhapetele vastavat atsetüleeni derivaati saadakse dibroomerivaigu-hape keetmisel kaaliumhüdrosüüdi alkoholilahusega:

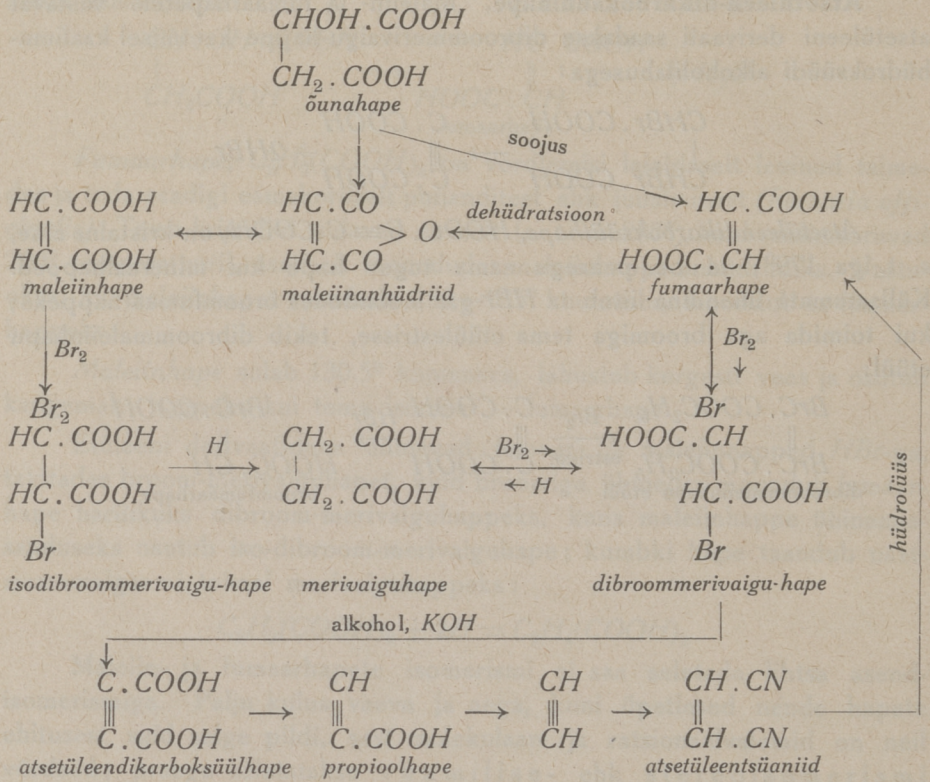


Atsetüleendikarboksüülhape, $HOOC.C \equiv C.CO OH$, on kristalne aine, s. t.-iga 179° ; ta on peaaegu sama tugev hape kui mineraalhapped. Küllastumata ühendina liitub ta HBr -ga, moondues broomfumaarhappeks; kui toimida aga broomiga tema etülestrisse, tekib dibroommaleiinhapu etüül:



Tabel XIX.

Kahealuselised küllastumata happed.



XV peatükk.

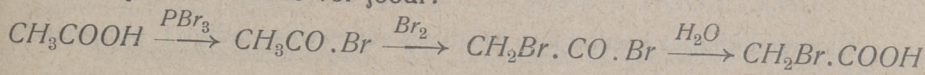
Rasvahapete asendusproduktid.

Halogeenasvahapped. Etaani hüdroksüderivaatide kirjeldamise puhul (lk. 100) nägime, et kummagi metüülradikaali vesinikuaatomeid võib järk-järgult asendada hüdroksüülidega, mille tagajärjel tekivad kaheaatomne alkohol, kahealuseline hape ja rida segaühendeid. Et kõiki orgaanilisi ühendeid võib vaadelda süsivesinikkude derivaatidena, määrab uue derivaadi keemilise loomuse asendaja rühm; seetõttu ongi võimalik primaarseid alkohole, happeid ja muid ühendeid koondada homoloogilistesse ridadesse ja nende koosseisu väljendada üldvalemiga.

Kahe erineva asendaja rühma puhul reageerib orgaaniline ühend mõlema rühma funktsiooni kohaselt, näiteks reageerib äädikhape happena ka siis, kui tema metüülradikaali vesinikuaatomid on asendatud hüdroksüülidega, amiinrühmadega jne.

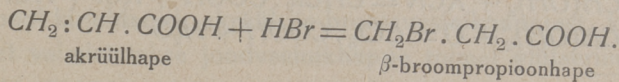
Segaühendite valmistamisel etendavad tähtsat osa halogeenasendusproduktid; seetõttu peatume esmalt halogeenasvahapete kirjeldusel.

Halogeenitud rasvahappeid saadakse katalüsaatorite juuresolekul halogeenide otsetoimel rasvahapetes, näiteks kloor- ja broom-äädikhapped tekivad valguse käes, kui segada äädikhappe aurusid klooriga või broomiga. Asendumine toimub aga kiiremini, kui hapete asemel kasutada atsüülhaliide või hapete klooranhüdriide ja katalüsaatoriks tarvitada punast fosforit või joodi:



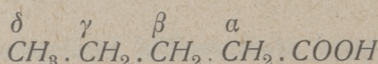
Reaktsiooni temperatuurist ja broomi hulgast oleneb, mitu vesinikuaatomit asenduvad broomiga.

Rasvahapete kloorimisel ja broomimisel tekivad üldiselt α -asendusproduktid, kuna β -asendusprodukte saadakse harilikult küllastumata rasvahapetest halogeenasvesinik-happe toimele:



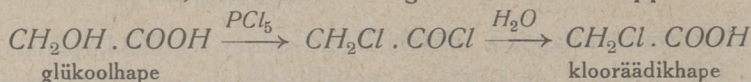
Halogeeniaatom liitub positiivsema süsinikuaatomiga; α -süsinikuaatom, mis ühenduses karboksüülrühmaga, on suhteliselt negatiivne.

Et asendisomeere kirjas hõlpsasti märkida, tähistatakse hapete süsinikuaatomid kreeka tähtedega, alates karboksüüliga seotud C-aatomist, näiteks palderjanihappe puhul:

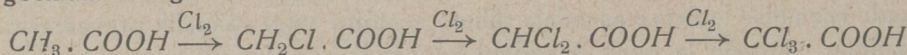


Kreeka tähtede asemel tarvitatakse mõnikord ka numbreid.

Halogeenrasvahappeid saadakse veel hüdroksühapetest fosforhaliidide toimel; halogeen asendab mõlemad hüdroksüülid, kuid vee toimel hüdrolüüsib klooranhüdriid, moondues halogeen-asendatud happeks:



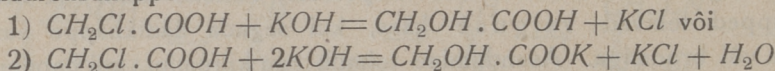
Asendamisaste oleneb reaktsiooni tingimustest, nii näiteks võime järk-järgult kõiki kolme vesinikuaatomit äädikhappe metüülrühmas halogeeniaatomitega asendada:



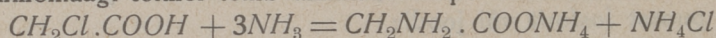
Klooräädikhape, $CH_2Cl \cdot COOH$, on kristalne keha, sulab $61.2^{0\ 1)}$ ja keeb 189.5^0 temperatuuril, lahustub kergesti vees; tema aurud ärritavad silmi; nahaga kokku puutudes tekitab hape valusaid vesirakkusid.

Üldiselt sarnaneb klooräädikhape reaktsioones hariliku äädikhappega, osutub aga viimasest kangemaks; klooräädikhape moodustab soolaid ja estreid: *etüülklooratsetaat*, $CH_2Cl \cdot COOC_2H_5$, on vedelik, k. t.-ga 144.2^0 .

Klooräädikhape klooriaatomit võib asendada teiste aatomitega või rühmadega. Leeliste toimel asendub halogeen hüdroksüüliga, moodustades hüdroksühappe:

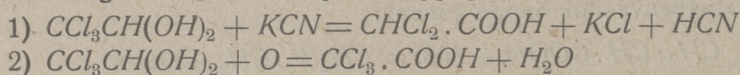


Ammoniaagi toimel tekib amiinäädikhapu ammoonium:



Klooräädikhapet kasutatakse tööstuses sünteetilise indigo („potisinise“) valmistamisel.

Di- ja triklooräädikhappeid saadi esmakordselt äädikhappe kloorimisel, neid võib aga hõlpsamini valmistada kloraalhüdraadist: kui kloraalhüdraati, $CCl_3CH(OH)_2$, keeta kaaliumtsüaniidi vesilahusega, tekib diklooräädikhape, soendatakse aga teda suitseva salpeetrihappega, moodustub triklooräädikhape:



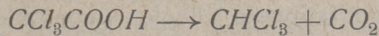
1) Klooräädikhape kristallub mitmes modifikatsioonis, milledest igäüks omab eri sulamistäppi.

Diklooräädikhape, CHCl₂.COOH, osutub vedelikuks, keeb 193.5° ja külmub -4° temperatuuril.

Triklooräädikhape, CCl₃.COOH, on nagu monoklooräädikhapegi kristalne aine, s. t.-ga 57.5°. Nimetatud happed moodustavad soolasisid ja estreid.

Triklooräädikhapu etüül, CCl₃.COOC₂H₅, keeb 168° temperatuuril; tema valmistamiseks segatakse võrdsed kaal-hulgad triklooräädikhapet, etüülalkoholi ja väävelhapet ning soendatakse, kuni segu tuhmub; reaktsioonisaadus valatakse külma vette. Ammoniaagi toimel moonduv ta *triklooratsetamiidiks, CCl₃.CONH₂*, mille kristallid sulavad 141° kuumuses.

Kui keeta triklooräädikhapet naatrium- või kaaliumhüdrosüüdiga, laostub happe molekul kloroformiks ja süsihapuks gaasiks:



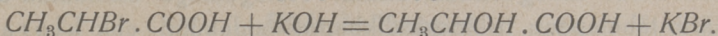
Esindatud reaktsioon tõestab, et kolm klooriaatomit asuvad ühe süsinikuaatomi küljes, kuna karboksüül moonduv süsihapuks gaasiks. Naatrium-algaami abil võib triklooräädikhapet äädikhappeks taandada.

Broom- ja joodäädikhapped on klooräädikhappe-sarnased kristalsed ained. Broomäädikhapet saadakse jää-äädikhappe, atsetüülkloriidi ja broomi soendamisel veevannil. Joodäädikhapet valmistatakse harilikult kaudsel teel, sest otseasendamise puhul erituv *HJ*-hape osutub võrdlemisi tugevaks taandajaks ja regenereerib uuesti äädikhappe. Joodvesinikhappe laostamiseks lisatakse reageerivaile aineile joodhapet või muid reaktiivseid juurde.

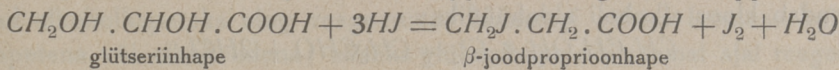
Broomäädikhape, CH₂Br.COOH, on hügrokoopiline kristalne aine, sulab 50° temperatuuril; *jood-äädikhape, CH₂J.COOH* sulab aga 82° soojuses.

Kloorsipelgahape, Cl.COOH, on vaba happena tundmatu: reaktsioonid, mille järgi peaks tekkima nimetatud hape, annavad tegelikult süsihappu gaasi ja kloorvesinikhappe. Tema estrid on aga püsivad ja neist omandas möödunud ilmasõja ajal *trikloormetüülester, Cl.COOCCl₃* (k. t. = 127.5°), mürkgaasina suure tähenduse. Prantslased nimetasid teda *surpaliidiks, inglased — difosgeeniks*, sest tema valem on kahekordne fosgeeni valem, $(COCl_2)_2$. Seda ühendit valmistati sipelgahapu metüüli kloorimisel tugevas ultraviolettkiirte-rikkas valguses.

Broompropioonhapped. Kui broomida propioonhapet fosfori juuresolekul, moodustub *α-broompropioonhape, CH₃.CHBr.COOH*, mis sulab 25.7° temperatuuril. Keedame teda veega või leelise lahusega, siis moonduv ta piima- ehk *α*-hüdrosüpropioonhappeks:



β-Broompropioonhapet, CH₂Br.CH₂COOH (s. t. = 61°), saadakse, nagu eespool kirjeldatud, akrüül- ja broomvesinikhapetest, kuna *β*-joodpropioonhapet valmistatakse joodvesinikhappe toimel glütseriinhappesse:



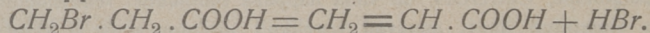
glütseriinhape

β-joodpropioonhape

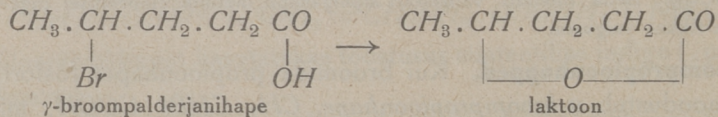
Kui aga fosforpentabromiidiga toimida glütseriinhappesse, moodustub α , β -dibroompropioonhape, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot COOH$; see hape esineb kahel kristalsel kujul: s. t. 51° ja 64° .

Halogeenasvahapete reaktsioonid. Möödunud sajandi alul arvasid paljud õpetlased, et vesinikuaatomi asendamine orgaanilises radikaalis *elektronegatiivse* halogeeniaatomiga aine omadusi oluliselt muudab. Prantslase Dumas' uuringud asendusreaktsioonide alal näitavad aga, et see vaade on ekslik. Triklooräädikhape on ikkagi hape ja moodustab soolasid, estreid jne. Senikui karboksüülrühm äädik- või propioonhapes asendamata, avaldab ühend happe reaktsioone. Ehk küll alküülradikaalivesiniku asendamine halogeenidega või muude elementide ja rühmadega ühendi omadusi sisuliselt ei muuda, avaldab ta suurt mõju happe „tugevusele“, s. o. kvantitatiivsele küljele: (mono)klooräädikhape on tugevam kui äädikhape ja triklooräädikhape on palju tugevam kui kloor- ja diklooräädikhapped.

Ka halogeeni loomusest oleneb halogeenasvahapete tugevus: happesus ka haneb alates kloorist broomini ja broomist joodini. Teiselt poolt mõjustab karboksüülrühm halogeeni aktiivsust; kuna alküülhaliide tundide kaupa peab veega või leelistega soendama, et halogeeni asendada hüdroksüüliga, toimub halogeenasvahapete puhul nimetatud asendumine palju kiiremini. Seejuures moodustavad hüdroksühappeid ainult α -halogeenhapped, näiteks α -broompropioonhape moonduv keetmisel leelistega piimahappeks, nagu eespool tähendatud, kuna β -halogeenhapped veega keedetult eraldavad ühe molekuli halogeenivesinik-hapet ning moodustavad küllastumata happe:



γ -Halogeenhapped reageerivad keeva veega, tekitades hüdroksühappeid, mis on aga ebapüsivad ja vett elimineerides moodustavad siseestri ehk laktooni:

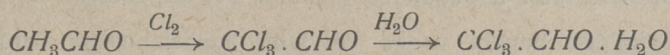


Laktoone käsitleme lähemalt hüdroksühapete puhul.

Aldehüüdide halogenderivaadid. Halogeeniga asendatud aldehüüdidest väärib tähelepanu triklooräädikhappe aldehüüd ehk kloraal. Ta moodustub atsetaldehüüdi kloorimisel, marmori juuresolekul, mis keskendab reaktsiooni kestel tekkiva HCl -happe, kuid harilikult valmistatakse kloraali kloorides alkoholi. See reaktsioon toimub mitmes järgus. Esmalt hapendab kloor alkoholi aldehüüdiks:



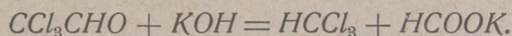
Edasi toimib kloor aldehyüdisse, tekitades triklooräädikhappe aldehyüdi, mis reaktsiooni jooksul erituva veega ühinedes moonduv kristalseks kloraalhüdraadiks:



Kloraali kõrval sisaldab reaktsiooniprodukt veel triklooratsetaali ja kloraalalkoholaati, mis tekivad aldehyüdist, alkoholist ja kloraalist reaktsiooni kestel moodustuva *HCl*'i toimel. Need kõrvalproduktid hüdrolyüsitakse koondatud vävelhappe abil.

Kloraal, CCl_3CHO , on õlikas „terava“ lõhnaga vedelik, keeb 98° temperatuuril; erikaal = 1.512 (20°). Kloraali keemilised omadused sarnanevad hariliku aldehyüdi omadustega, ainult veega reageerib ta intensiivselt: segu läheb soojaks ning moodustub kristalne liitumisprodukt, *kloraalhüdraat*, $CCl_3CH(OH)_2$, s. t.-ga 47.4° . Kloraalhüdraadil on omapärane lõhn ja hapukas maik; teda tarvitatakse „unerohuna“. Ta reageerib pea samuti kui kloraal; koondatud vävelhappe moonduv ta jälle kloraaliks.

Kloraalhüdraat on väheseid aineid, milles kaks hüdroksüüli püsivad ühe süsinikuaatomi küljes, ning tõestab seega vaadet, et aldehyüdid esindavad dihydroksüühendeid. Salpeetrihappega võib kloraali ja tema hüdraati hapendada triklooräädikhappeks, kuid naatriumamalgam taandab ta etüülalkoholiks. Külma naatriumhydroksüüdi-lahus hüdrolyüsib kloraali kloroformiks ja sipelgahapuks naatriumiks:



See laostumine näitab, et negatiivsete aatomite kuhjumine molekulis lödvendab sidet süsinikuaatomite vahel.

Kui atsetaldehyüdi kloorida ilma marmorit (süsihaput kaltsiumi) juurde lisamata, moodustub kondensatsiooni tagajärjel kloraali homoloog, butüülkloraal.

Butüülkloraal, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$, on kloraalisarnane vedelik, keeb 165° temperatuuril. Tema *hüdraat*, $CH_3CHCl \cdot CCl_2CH(OH)_2$, on, samuti nagu kloraalhüdraat, kristalne aine; s. t. = 78° .

Hüdroksühapped.

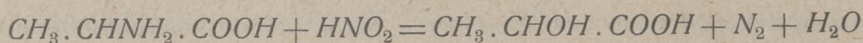
Hüdroksü- ehk oksühapped on tuletatud rasvahapetest alküülradikaali vesinikuaatomi asendamisel hüdroksüülrühmaga. Seega osutuvad nad alkoholhapeteks ning reageeruvad kummagi rühma loomuse kohaselt hapetena või alkoholidena; näiteks glükoolhape võib samal ajal reageerida

kui primaarne alkohol või kui hape. Hüdroksühappeid võib järgmiste meetodite abil valmistada:

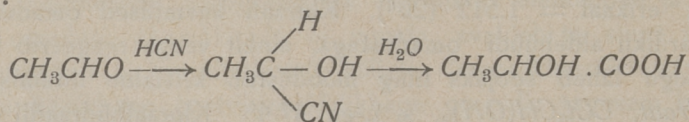
1. Ettevaatlikult hapendades glükoole (v. lk. 100).

2. Toimides kuuma veega või lahja leelilahusega halogeenrasva hapetesse.

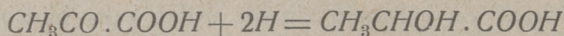
3. Amiinhapetest salpeetrishappe toimet:



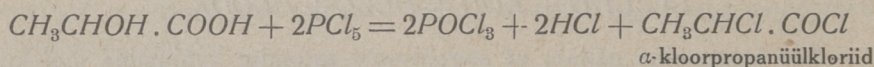
4. Seebistades aldehüüdide või ketoonide liitumisprodukte — tsüaan-hüdrine:



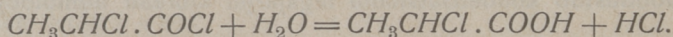
5. Taandades karbonüülrühma sisaldavaid happeid (ketohappeid):



Hüdroksühapped lahustuvad vees kergemini kui vastavad rasvahapped, lenduvad aga raskemini, ja suurem osa hüdroksühapetest laguneb destilleerimisel. Samuti nagu halogeeniaatom, tõstab happe tugevust ka hüdroksüülrühm. Fosforpentakloriid asendab alkoholhappe mõlemad hüdroksüülid, näiteks:



Kui tekkinud *α*-kloorpropanüülkloriidi vette valada, moodustub *α*-kloorpropioonhape:

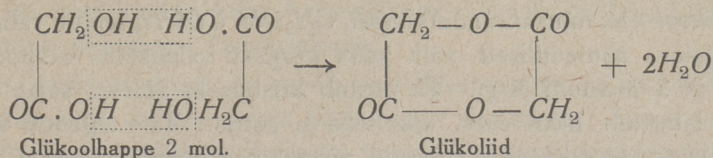


Näide tõestab, et alkoholsest hüdroksüülis tekkinud eeter — kloorhüdrin — külma vee toimet ei seebistu. Alkoholhapped moodustavad nii eetreid kui ka estreid.

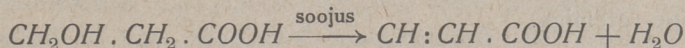
Eristel tähelepanu väärib hüdroksühapete laostumine kuumendamisel. Laostumise kiirus ja saaduste loomus oleneb hüdroksüüli ja karboksüüli suhtelisest asendist molekulis. (Vrd. kuuma vee toimet halogeenrasvahapetesse!)

α-Hüdroksühapped eritavad kuumendamisel vett kahe molekuli reageerimise tagajärjel, kusjuures ühe molekuli alkoholne hüdroksüülrühm reageerib teise molekuli karboksüülrühmaga ja vastuoksa. Seetõttu osutub reaktsioonisaadus kaksikestriks; seda vaadet kinnitab ka asjaolu, et

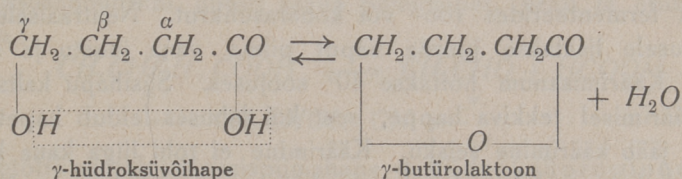
seebistumisel moondub dehüdratsioonisaadus uuesti hüdroksühappeks. Näiteks glükoolhappe puhul toimub vee eraldumine järgmiselt:



Niisuguseid hüdroksühapetest tuletatud suletud ahelaga kaksikestreid nimetatakse laktiidideks¹⁾. β -Hüdroksühapete puhul toimub vee eraldumine intramolekulaarselt ja reaktsioonisaaduseks on küllastumata hape; nii näiteks tekib kuumendamisel β -hüdroksüpropioon- ehk hüdrakrüülhapest küllastumata akrüülhape:



Laktoonid. Vee eraldumine kuumuse mõjul toimub kõige kergemini γ - ja δ -hüdroksühapete puhul. Mõned nimetatud hapetest on niivõrt ebapüsivad, et nad sooladest vabastumisel iseendast eritavad molekuli vett ja moonduvad neutraalseteks sise-estriteks — laktoonideks (Genfi nomenklatuuri järgi — oliidid). Laktoonid moodustuvad alkoholise hüdroksüülrühma esterifitseerimisel sama molekuli happelise hüdroksüüliga:



Kuum vesi hüdrolyüsib laktoone õige nõrgalt, ainult kaalium- või naatriumhüdroksüüdi-lahused avavad laktoonse ringi, moodustades vastava hüdroksühappe soola; γ - ja δ -hüdroksühapped on vesilahuses t a s a k a a l u s enda laktoonidega.

γ -Butürolaktoon ehk butaanoliid on vedelik, keeb lagunemata 206^o temperatuuril; ta lahustub vees, alkoholis ja eetris. Kroomhape hapendab γ -butürolaktooni merivaiguhappeks, soe barüütvesi seebistab ta aga γ -hüdroksüvõihapuks baariumiks. Kõrgemad laktoonid on kristalsed kehad.

Ammoniaagiga moodustavad laktoonid hüdroksühapete amiide. Broomvesinikhape toimel moonduvad laktoonid γ - (või δ -) broomrasvahapeteks (vrd. lk. 118).

1) Sõna *laktiid* on tuletatud piimahappe ladinakeelsest nimest *acidum lacticum*. Piimahappest saadi esmakordselt ülalkirjeldatud omapärasest kaksikestrit.

Laktonisatsioon esineb harva ka α - ja β -hüdrosühapetes. Looduses, taimesaadustes esinevaist laktoonidest on tähtsamaid kumarinid.

Glükool- ehk hüdrosüädikhapet, $CH_2OH.COOH$, leidub valmimatuis viinamarjades; sünteetiliselt võib teda kergesti valmistada eespool kirjeldatud 1. ja 2. meetodi järgi. Ta osutub kristalseks aineks, sulab 80° soojuses ja lahustub hästi vees, alkoholis ja eetris. Ta reageerib kui ühealuseline hape, moodustades soolasid, näiteks kaaliumglükolaati, $C_2H_3O_3K$, ja estreid nagu etüülglükolaat, $C_2H_3O_3.C_2H_5$, j. t.

Atsetüülkloriid reageerib energiliselt etüülglükolaadiga, tekitades atsetüül derivaadi; et nimetatud reaktsioon iseloomustab alkohole, peab etüülglükolaadis leiduma alkoholne hüdrosüül, seega omandab etüülglükolaat järgmise valemi: $CH_2OH.COOC_2H_5$, mis on kooskõlas ülaltoodud glükoolhappe-valemiga.

Neli piimahapet.

Kui piim hapneb, moondub piimasuhkur pisiku *bacillus acidi lactici* toimel piimahappeks.

Hapust piimast isoleeriski Scheele esmakordselt 1780. a. nimetatud happe; käärimise tagajärjel tekib teda ka taimedes ning leidub hapus kapsas ja loomade „hapus toidus“ — *silo's*. Hõlpsasti võib piimahapet valmistada fermenteerides roo- või kobarasuhkrut. Neutraalsele kobarasuhkru-lahusele lisatakse juurde haput piima, vana juustu ja süsihaput kaltsiumi. Käärimisanum hoitakse 40° soojuses. Süsihapu kaltsium keskendab käärimisel tekkiva happe, sest kui lahuses leidub hapet üle ühe protsendi, jääb käärimine seisku. Käärimine ei tohi liiga kaua kesta, — vastasel juhul moondab sekundaarne käärimine piimahappe võihappeks. Käärimisel tekkinud piimahaput kaltsiumi puhastatakse kristallimisel ja hape vabastatakse kaltsiumisoolast väävelhappe abil.

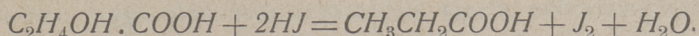
Piimahapet võib valmistada veel roo- ja kobarasuhkrust keetmisel kaalium- või naatriumhüdrosüüdiga. Hape eraldatakse segust raskelt lahustuva kaltsium- või tsinksoola näol.

Käärimispiimahape, $C_3H_6O_3$, osutub värvituks, venivaks vedelikuks, erikaaluga 1.24 (20°). Ta seguneb veega ning alkoholiga, kuid eetris lahustub raskelt. Destilleerimisel hariliku rõhu all laostub piimahape, kuid „kõrges“ vaakuumis (0.5—1.0 mm Hg) destilleerub ta lagunemata umbes 85° soojuses ning kristallub jahutissegus; kristallid sulavad 18° temperatuuril ja on hügrokoopilised.

Piimahapet tarvitatakse puuvill-riide (sitsi) värvimisel või trükkimisel; antimoonlaktaati kasutatakse „peitsiks“.

Piimahappe struktuur. Kui piimahapet keskendada naatriumhüdroksüüdiga, asendub ainult üks vesinikuaatom naatriumiga, piimahapus tsingis on tsink seotud kahe happejäägiga: $Zn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3H_2O$, järjekult osutub piimahape ühealuseliseks.

Et naatriumlaktaat reageerib metallnaatriumiga ja atsetüülkloriidiga, peab piimahape ka alkoholset hüdroksüüli sisaldama. Soendamisel joodvesinikhappes ja punase fosforiga taandub ta propioonhappes:

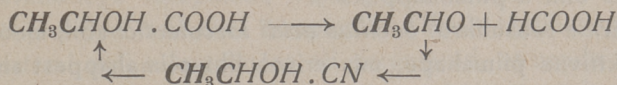


Seega suhtub piimahape propioonhappesse samuti nagu glükoolhappe äädikhappesse, osutudes hüdroksüpropioonhappes.

Hüdroksühappena moodustab piimahape nii estreid kui ka eetreid.

Etüül-laktaat, $C_2H_4(OH)COOC_2H_5$, tekib piimahappe alkohol-lahuse küllastamisel HCl -ga, keeb 154° temperatuuril. Sel estril on ka alkoholi loomus, sest ta reageerib naatriumiga ja etüüljodiidiga, moondues *etüül-etüüllaktaadiks*, $C_2H_4(OC_2H_5)COOC_2H_5$, eeter-estriks, mida $NaOH$ -lahus hüdrolüüsib alkoholiks ja etüülpimahappes.

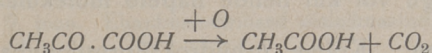
Kui piimahapet soendada 120° temperatuuril kinnises torus lahja väävelhappes, hüdrolüüsib ta atsetaldehüüdiks ja sipelgahappes. Piimahapet võib sünteesida ka aldehüüdist tsüaanhüdrini kaudu. Et harilikku piimahapet atsetaldehüüdiks võib moondata ja vastuoksa, seebistades aldehüüdtsüaanhüdrini, uuesti saada piimahapet, peab ta etülidenrühma sisaldama:



Seetõttu osutub käärismiimahape α -hüdroksüpropioonhappes.

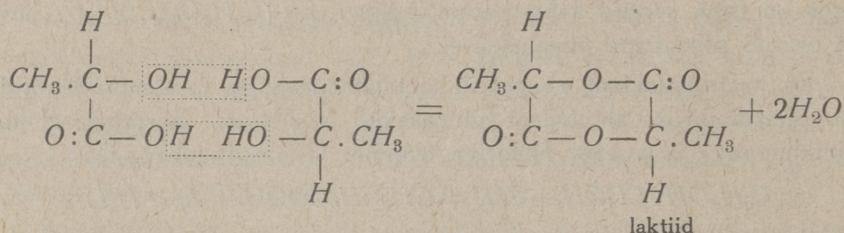
Piimahape sisaldab sekundaarse alkoholirühma, mida tõestab ka piimahappe hapendamisprodukti — püroviinamarjahappe — loomus, kuna β -hüdroksüpropioonhape osutuks primaarseks alkoholiks.

Püroviinamarjahape, $CH_3CO \cdot COOH$, tekib nii piimahappe oksüdeerimisel lahja kaaliumpermanganaadi-lahusega kui ka viinahappe destilleerimisel kaaliumpürosulfaadiga; ta keeb 165° temperatuuril, tema lõhn sarnaneb äädikhappe lõhnaga. Püroviinamarjahape esindab *keto happeid*: ketoonina reageerub ta fenüülhüdrasiiniga ning hapendumisel laostub äädikhappes ja süsihappuks gaasiks:



Ümber 150° soojuses moonduv piimahape siseestriks, *laktiidiks*, mille kristallid sulavad 124° temperatuuril (k. t. 255°). Neutraalse laktiidi tekkimist võib järgmiselt seletada: ühe piimahappe-molekuli alkoholne hüdroksüül reageerub teise molekuli karboksüüliga, eritades vett, ja vastu-

oksa, teise molekuli alkoholne hüdroksüül reageerub esimese molekuli karboksüüliga, nagu valemis väljendatud:



„Aktiivsed“ piimahapped. Asendusõpetuse järgi võib olla ainult kaks hüdroksüpropioonhapet — α - ja β -hüdroksühapped —, kuna tegelikult tuntakse nelja hüdroksüpropioonhapet; neist osutuvad kolm α -hapeteks.

Lihastest ja „lihaekstraktist“ võib piimahapet hõlpsasti isoleerida: lihaekstraktis sadestatakse alkoholiga munavalge- ehk valkained ning hapustatud alkoholivabast filtraadist ekstraheeritakse eetriga piimahape. *Liha-piimahape (acidum sarcolacticum)*, $CH_3CHOH \cdot COOH$, on siirupvedel, täiesti hariliku piimahappe sarnane. Mõlemad happed moodustavad täiesti sarnaseid derivaate: nad on keemiliselt identsed. Füüsikaliselt erinevad nad teineteisest aga tunduvalt: *liha-piimahape pöörab polaaristatud valguse tasapinna positiivses suunas*, kuna harilik piimahape polaaristatud valgusesse mingit mõju ei avalda. Liha-piimahape on optiliselt tegev ja paremale pöörav; seetõttu nimetatakse teda veel *parempiimahappeks* ehk *d*-piimahappeks¹⁾.

Kui käärida roosuhkrut *bacillus acidi laevolactici* abil, moodustub teine tegev ehk aktiivne piimahape, mis erineb liha-piimahapest ainult optilises tegevuses; nimelt pöörab see hape polarisatsiooni-tasapinna vasemale (pahemale), mille tõttu teda ka *vasak-* ehk *l*-piimahappeks²⁾ nimetatakse. Kui *d*- või *l*-piimahappeid kuumutada, kaotavad nad optilise teguvõime; samuti tekib mittetegeva ehk inaktiivse (*i*-)happe tsinksool, kui vees lahustada võrdsed kaalhulgad *d*- ja *l*-hapete tsinksoolasid. Vastuoksa, kui inaktiivse happe strühniinsoolalahust kontsentreerida (koondada), kristallub esimesena strühniinlaevolaktaat, kuna kergemini lahustuv *d*-laktaat jääb lahusesse.

Harilikku käärimispiimahapet võib vaadelda kui *d*- ja *l*-piimahapete ekvimolekulaarset segu või kui nende hapete molekulaarset ühendit.

Stereoisomerism. Kolme α -hüdroksüpropioonhappe vahet ei saa harilikkude ehitusvalemite abil väljendada. See vahe on tingitud füüsika-

1) *d* = dexter ehk dextrogyr, parem ehk paremale pöörav.

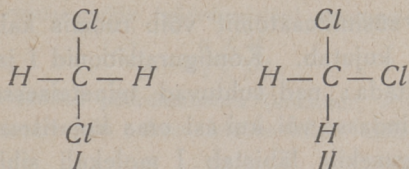
2) *l* = laevus (= vasak, pahem) ehk laevogyr (= vasakule, pahemale pöörav).

listest omadustest, ja võib oletada, et piimahapete molekulid on lahkuminevate ruumiliste korraldustega.

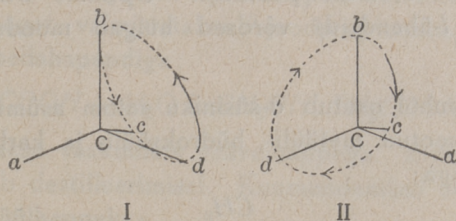
Mõned tahked kehad, nagu kvarts, keedusool j. t., on optiliselt tegevad ainult kristalsel kujul, kuna nad lahustamisel või sulatamisel inaktiivseteks muutuvad; seega oleneb nende kehade pööramisvõime kristalsest olekust, kristalsete kübemekeste asendusest ruumis; hävib lahustumisel see kristallide ehitus, kaob ühes sellega ka optiline tegevus.

Suurema hulga aktiivsete orgaaniliste ainete pööramisvõime ei olene aga kristalsest olekust; nad on aktiivsed nii lahustatuina kui ka aurudena. Pasteuri hüpoteesi järgi on seesuguste ühendite optiline teguvõime tingitud aatomite ebasümmeetrilisest paigutusest molekulis. Le Bel ja Van't Hoff arendasid Pasteuri hüpoteesi viljakaks teooriaks.

Metaani tasapinnalise graafilise valemi alusel (lk. 49) võib ennustada kaht dikloormetaani:



kuna tegelikult tuntakse ainult üht dikloormetaani; seda vastolu ei saa selgitada kavanditega tasapinnal, vaid peame oletama, et süsiniku neli sidet (valentsijoont) ei asu ühel tasapinnal. Van't Hoff'i kujutelma järgi on süsinikuaatomi neli valentsijoont nii paigutatud, et nende otsad asuvad korrapärase nelitahu ehk tetraeedri tippudes (nurkades), kuna süsinikuaatom ise selle kujuteldava tetraeedri keskpunktis asub (7. joon.).



7. joon. Ebasümmeetrilised süsinikuaatomid.

Metaani puhul asuksid punktides a , b , c ja d vesinikuaatomid ning valemile CH_2Cl_2 vastaks ainult üks ruumiline kujund: mõlemad klooriaatomid asuksid tetraeedri ühel serval (ühel sirgel) ja kõik võimalikud kujundid ühtivad.

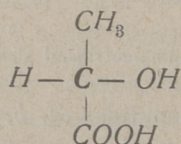
Kirjeldatud teooria järgi teostuks ühekordne side süsinikuaatomite vahel nelitahkude tippude liitumise teel (v. 11. joonis), kahekordne side aga nelitahkude servade liitumisel ehk ühtesulamisel (v. 10. joon.). Atsetüleenirea ühendite molekulid sisaldaksid nelitahke, mis liitunud üksteisega tahkupidi.

„Tetraedriteooria“, mis ühendite valemeid ruumis kujutab, hõlbus-
tas paljude reaktsioonide uurimist. Eriti tähtis on ta aga isomerismi-
nähtuste selgitamiseks, näit. fumaar- ja maleiinhapete ja analoogsete ühen-
dite puhul. Samuti selguvad optiliselt tegevate ainete vahekorrad ainult
ruumiliste kujundite kõrvutamisest.

Kui süsinikuaatomi neli valentsi on küllastatud nelja erineva aatomi
või üheväärsel radikaaliga, näiteks $Cabcd$ (v. 7. joonis), muutub C -aatom
asümmeetriliseks ehk ebasümmeetriliseks (Le Bel, Van't Hoff). Säärasel nelitahul puudub sümmeetria-tasapind, mis teda lõikaks
kaheks sarnaseks pooleks.

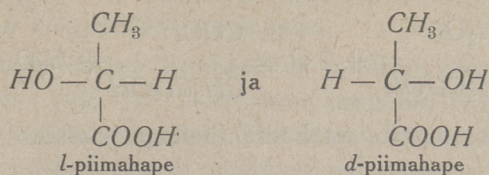
Asümmeetrilist süsinikuaatomit võib ruumis kahe kavandi abil esi-
tada, nagu 7. joonis kujutab. Konfiguratsioonid I ja II ei ole identsed,
sest neid ei saa ühitada: nad suhtuvad teineteisesse nagu vasaku käe
kinnas parema käe kindasse või kui asi oma kujutisesse peeglis. Oletame,
et polaaristatud valgusekiir läbib I molekuli sihis aC ja et aatomid,
mis asuvad punktides $b c d$, sunnivad võnkumispinda pöörduma noolega
näidatud suunas, s. t. kellaosuti liikumisele vastupidises suunas. Teisel
juhul (II) pöörduks samas suunas (aC) liikuv polaaristatud valguse pind
otse vastupidises suunas, s. o. samas suunas, milles liigub tavaliselt kella-
osuti. Esineb orgaanilise ühendi polarimeetrilisel vaatlemisel polaaristatud
valguse pinna pöördumine II juhul kirjeldatud suunas, nimetatakse ainet
paremale pööravaks. Konfiguratsioon I peab siis sama jõuga polaarista-
tud valguse pinda vasemale pöörama. Optiliste antipoodide (nii
kutsutakse d - ja l -ühendeid) võrdsed hulgad moodustavad aga inak-
tiivse segu.

Piimahapete puhul osutub α -süsiniku aatom asümmeetriliseks; tema
valentsijooned on seotud metüüli-, hüdroksüüli- ja karboksüülrühmadega
ning vesinikuaatomiga:



Üksikute rühmade kauguste seisukohalt on optilised antipoodid
täiesti sarnased, mis põhjustab suure sarnasuse nende isomeeride omadusis.

Et ruumvalemeid ehk mudeleid¹⁾ sageli raske on tasapinnal kujutada, tarvitatakse nende asemel tavaliselt projektsioon-valemeid, näiteks:



Pöördumisjõu mõõtmine. Polaaristatud valguse tasapinna pöörlemist mõõdetakse polarimeetri abil (8. joon.). Ühevärviline valgusekiir (milleks kasutatakse tavaliselt kollast naatriumileeki) juhitakse toru *S* kaudu islandi paosse (*nikoli*) — *P*—, mis valguse polaaristab. Nikolit võib pöörata nupu *L* abil. Künasse *T* asetatakse toru vedela või lahustatud ainega. Analüsaatorit ja teleskoopi, *E*, võib pöörata kangikese *R* abil. Kui optiliselt tegeva ainega täidetud toru on polaaristatud valguse teele asetatud, muudab polarisatsioonipind oma asendi („pöörduv“); pöördumisnurka märgitakse kreeka tähega *a*. Katsetes näitavad, et iga aine puhul oleneb *a* veel vedeliku kontsentratsioonist ja kihi paksusest. Et kihi paksusest ja kontsentratsioonist olenevaid juhulisi andmeid võrreldavateks muuta, taandatakse nii kontsentratsioon kui ka kihi paksus tuntud mõõtühikule. Biot esitas järgmise valemi *eri-rotatsioonijõu* (pöördumisjõu) arvutamiseks, — valgusekiire *D* puhul:

$$[\alpha]_D = \frac{a \times V}{l \times P},$$

kus *a* on polarimeetri abil saadud pöördumisnurk (kraadid), *P*—aine kaal grammides, *V*—aine ruumala sm^3 -ites ja *l*—kihi paksus detsimeetrites, mille peab läbistama polaaristatud valgusekiir.

Aktiivsete piimahapete *eri-rotatsioonijõud* võrdub $\pm 3,5^0$ -iga.

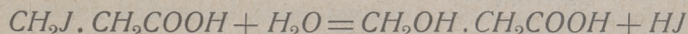
Mõnikord väljendatakse optilist tegevust molekulaarse rotatsioonina:

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D \times m}{100},$$

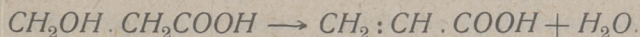
kus *m* — on aine molekulikaal ja valem väljendab pöördumist, mida tekitab 10-sm (paksune) lahus, mis sisaldab üht sentigramm-molekuli ühes sm^3 -is.

Täpsate mõõtmiste puhul tuleb veel arvestada lahustaja ehk solvendi loomust ja temperatuuri.

Hüdrakrüülhape. Neljandat piimahapet, etüleenpiimahapet ehk β -hüdroksüpropioonhapet, valmistatakse β -joodpropioonhappes, soendades veega või niiske hõbedahapendiga:

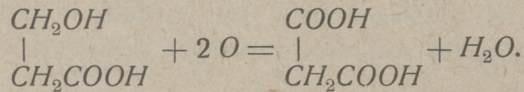


Hapet kuivatatakse vaakumis vävelhappega. Etüleenpiimahape on siirupvedel ja laguneb destilleerimisel. Kuumendamisel eritab ta molekuli vett ja muundub akrüülhappeks:



1) Tetraedri mudeli võib hõlpsasti võrdkõlgsest papp-kolmnurgast valmistada. Kolmnurga küljed jagatakse pooleks ja poolitustäppide vahele tõmmatakse noaga arm. Kui nurgad keskele kokku käänata, moodustub tetraeder.

Sellest on ta ka saanud oma teise nimetuse hüdrakrüülhape. Hüdrakrüülhappe hapendamisel tekib maloonhape:



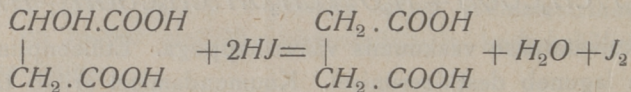
See reaktsioon tõestab, et hüdrakrüülhape sisaldab primaarset alkoholirühma.

Dihüdroksühapete esindajaist nimetame glütseriinhapet (v. lk. 103), mis sisaldab ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ja esineb seetõttu ka kolmel kujul.

Kahealuselised hüdroksühapped.

Õunahapped. Toore, valmimatu puuvilja hapu maik oleneb kas viina-, sidruni- või õunahappeist; neid nimetatakse seetõttu veel taimehapeteks. Merivaiguhappe hüdroksüderivaadi isoleeris esmakordselt Scheele (1785) hapudest õuntest ja nimetas teda õunahappeks. Pärast seda leiti õunahapet ka muude taimede viljas, lehtedes ja isegi juurtes. Näiteks esineb ta kirssides, maasikais, pihlakais ja rabarberis, tubaka- ja kanepilehis, köömne-, lina- ja pipraseemneis jne. Hõlpus on õunahapet valmistada tooreist pihlakamarjadest. Marjad pressitakse vee all ja hape lahustub vees; vesilahus keskendatakse kaltsiumhüdroksüüdiga („lubjapiimaga“). Lahuse aurutamisel sadestub õunahapu kaltsium, millest paraja hulga väävelhappe abil vabastatakse õunahape.

Õunahape, *acidum malicum*, $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, on tahke keha, kuid kristallub raskelt. Ta sulab 100° temperatuuril. Õunahappe keskendatud lahustest sadestab äädikhapu seatina õunahapu seatina, mis ammoniaagis ei lahustu. Hüdroksühappena reageerib õunahappe etülester atsetüülkloriidiga, tekitades atsetüülõunahapu etüüli, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Soendades õunahapet joodvesinikhappega taandub ta merivaiguhappeks:

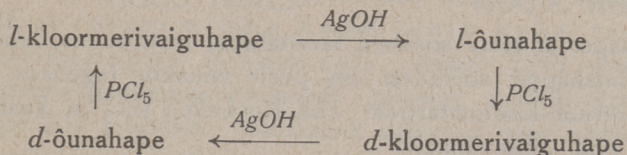


Broomvesinikhape moon dab õunahappe broommerivaiguhappeks, millest hõbeda hapendi ja vee toimel uuesti õunahapet võib valmistada. Õunahape moodustab kaks amiidi, nagu oblikahapegi, kahesamiidi ehk malamiidi, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH}) \cdot (\text{CONH}_2)_2$ ja malamiidhappe, $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{CONH}_2) \cdot \text{COOH}$; mõlemad osutuvad kristalseiks kehadeks. Kui õunahapet koon datud väävelhappega kuumendada, tekib kumaliinhape (vaata hetero-

tsüklilised ühendid), kui teda aga vesinikülihapendiga ja $FeSO_4$ -ga hapendada, moonduv ta ebapüsivaks *oblik-äädikhappeks*, $COOH.CO.CH_2.COOH$, — mesoksaalhape kõrgemaks homoloogiks.

Taimedest eraldatud õunahape on optiliselt tegev, lahjades lahustes pahemale pöörav: $[\alpha]_D = -3.30$; tema antipood, *d*-õunahape, moodustub viinahappe osalisel taandamisel. Õunahappe lahuste optiline aktiivsus on ebaharilik: koondatud lahused pööravad polaaristatud valguse pinna paremale; lahuste lahjendamisel kahaneb pöördumisnurk kuni nullini ja edaspidisel lahjendamisel muutub lahus vasemale pööravaks. Seda nähtust on raske seletada senini tuntud teooriate abil.

Omapärast optilise märgi muutumist märkas P. Walden ka õunahappe moondamisel kloormerivaiguhappeks: kui niiske hõbedahapendiga toimida *l*-kloormerivaiguhappesse, tekib *l*-õunahape, kuid fosforpentakloriidi toimel moonduv *l*-õunahape *d*-kloormerivaiguhappeks, mitte aga *l*-isomeeriks, nagu võiks ennustada analoogia põhjal. Korrates samu operatsioone *d*-kloormerivaiguhappega saadakse esmalt *d*-õunahape ja siis *l*-kloormerivaiguhape; seda moondumist selgitab järgmine kavand:

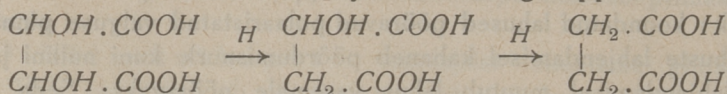


Kirjeldatud optilise märgi muutumist nimetatakse optiliseks ringprotsessiks ehk Waldeni inversiooniks.

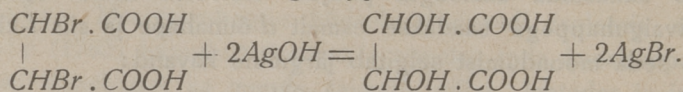
Viinahapped. Kahealuselistest hüdrosühapetest on huvitavamaid viinahape. Harilik (ehk *d*-)viinahape esineb paljude taimede viljades nii vabahappena kui ka kaalium- ja kaltsiumsooladena. Tehniliselt saadakse teda viina kivist, mis osutub *hapuks viinahapuks kaaliumiks*, $C_4H_4O_6.KH$. Viinakivi leidub viinamarjades, ta lahustub raskesti vees, lahustuvus kahaneb veelgi, kui lahusele alkoholi juurde lisada. Seetõttu sadestub ta viinamarja-mahla käärimisel ühes tanniini, värv- ja valkainetega, moodustades pruunikaid kristalle käärimisanuma põhjal ja seintel. Keetes puhastamata viinakivi vesilahust kondisöega kõrvaldatakse lisandid ja peale kurnamist koondatakse selge vesilahus auramise teel. Puhastatud viinakivi (*cremor tartari*, *argol*) tarvitatakse küpsetamispulbri valmistamiseks ja muiks otstarbeiks.

Hariliku ehk d-viinahappe (acidum tartaricum), $C_4H_6O_6$, isoleeris Scheele 1769. a. viinakivist. Ta kristallub läbipaistvate monokliinprismadena, sulab 170° temperatuuril ja lahustub kergesti vees. Ettevaatlikult soendades kristalle elektriseeruvad nad: prismade vastandnurgad

omandavad vastandpolaarsuse. Sulamistäpist kõrgemas kuumuses eraldub hapest esmalt vesi, temperatuuri tõusuga muutuvad happekristallid pruuniks ja tundub kõrbenud suhkrulõhna, kuna ta kõrgemas kuumuses täiesti söestub. Viinahappe reaktsioonid ja sünteesid näitavad, et see hape osutub dihidroksü-merivaiguhappeks; taandades teda joodvesinik-
happaga moodub ta esmalt õuna- ja siis merivaiguhappeks:



Kahealuselise happena moodustab viinahape kaks rida soolasisid. Kui teda soendada etüülalkoholiga, millele vähe soolahapet juurde lisatud, tekib dietüültartraat. See ester reageerub energiliselt äädikhappe anhidriidiga, moodustades diatsetüül-derivaadi, mis tõestab kahe alkoholse hüdroksüüli olemasolu. Harilik viinahape on paremale pöörav. Inaktiivset viinahapet võib dibroom-merivaiguhapest valmistada:

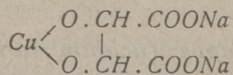


Viinahapet ja tema soolasisid tarvitatakse arstirohuna, värvimistööstuses jne. Viinahappe sooladest on peale viinakivi tegelikus elus tarvitusel veel naatrium-kaaliumtartraat ehk Rochelle'i sool ja kaalium antimoonüültartraat ehk „okseviinakivi“.

Rochelle'i sool, mida ka *Seignette*'i soolaks nimetatakse, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kristallub hästi; teda tarvitatakse *Fehling*'i lahuse valmistamiseks ja arstirohuna.

Kaaliumantimonüültartraati („okseviinakivi“, *tartarus emeticus*), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, tarvitati oksendamane paneva vahendina juba keskajal (*Glauber*, 1648); ta tekib viinakivi vesilahuse ja antimooni hapendi keetmisel, ta on mürgine; teda tarvitatakse värvimis-töökodades peitsina.

Negatiivsete rühmade naabruse tõttu on viinahappe alkoholised hüdroksüülid nõrga happelise loomuga. Seetõttu reageerib ka viinahapu kaalium või naatrium vasehüdroksüüdiga, moodustades vaseühendi, mille vesilahusest naatriumhüdroksüüd enam vase hüdroksüüdi ei sadesta. Selle vasesoola kristallid sisaldavad kaks molekuli kristallisatsioonivett. Kui seda viinahappe soola elektrolüüsida, rändab naatrium katoodile, vask aga anoodile. Elektrolüüsi tagajärjel kaob katoodi ümbruses lahuse sinine värvus ja ühes sellega kaob sealt ka vask; järjekult sisaldab negatiivne ioon vaske ja viinahapu sinisesoola koosseisu võib järgmise valemiga väljendada:

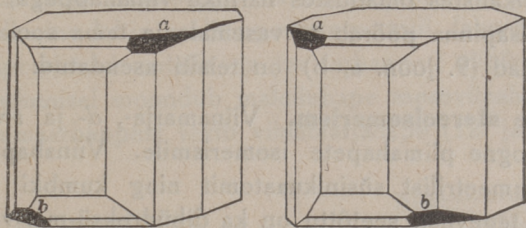


Kui *Seignette*'i soola leelisele lahusele vasesulfaati juurde lisada, saadakse *Fehlingi lahuse*. See lahuse on õige nõrk hapendaja ja teda tarvitatakse reaktiivina suhkrute määramisel

Kui harilikku viinahapet keeta veega või soolahappega, moonduv ta osaliselt mittetegevaks happeks, moonumine on aga täielik, kui happe vesilahust keeta suletud torus 175° temperatuuril (võrdle lk. 124). *d*-Viinahappe moonumisel saadud mittetegev viinahape leidub ka looduses. Esmakordselt isoleeris teda Kestner (1822) lahustest, mis järgi jäävad viinakivi kristallimisel. Hiljemini (1830) näitas Berzelius, et sel happel sama koosseis on kui *d*-viinahappel. Et see hape ka viinamarjades esineb, nimetati teda viinamarja-, kobara- ehk ratseemiliseks happeks (*acidum racemicum*).

Viinamarja- ehk *dl*-(ratseemiline) hape, $(C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6) + 2H_2O$, erineb tunduvalt harilikust viinahapest: ta kristallid on trikliinsed, sisaldavad üht molekuli vett; veevabad kristallid sulavad 206° temperatuuril. Viinamarjahape lahustub vees vähem kui viinahape; kipsivesi sadestab teda; tema soolasid nimetatakse ratseemaahtideks.

Ratseemiline hape omab tähtsat kohta keemia ajaloos: ta oli esimene inaktiivne ühend, mida õnnestus jagada või lõhustada kaheks optiliselt tegevaks ühendiks. Pasteuri põhjalikud uurimused avastasid uue tõsiasi, nimelt, et ratseemiline hape tekib kahe tegeva, s. o. *d*- ja *l*-viinahappe liitumisel. Aastal 1848 märkas Pasteur, et naatrium-ammoonium-ratseemaadi lahusest aeglasel kristallumisel sadestuvad kaht liiki kristallid. Välimuselt suhtuvad need kristallid teineteisesse nagu asi oma peegelkujutisse (9. joon.).



9. joon. Naatrium-ammooniumratseemaadi kristallid; a, b — hemieedrilised pinnad.

Pasteur noppis välja üht liiki kristallid, jättes järele ainult teist liiki kristallid, ja lahustas mõlemad osad vees. Polarimeerilisel vaatlusel osutus üks lahus paremale, — teine vasemale pööravaks. Sooladest isoleeris Pasteur vabad happed; üks neist, paremale pöörav, oli identne harilikku viinahappega, kuna teine osutus uueks, vasak-viinahappeks. Kui *d*- ja *l*-viinahappeid lahustada võrdsetes osades ja uuesti kristallida, moodustub jälle ratseemiline, viinamarjahape.

Uuemad vaatlused (Vyubov, Van't Hoff) näitasid, et ülalnimetatud ratseemaadi kristallide lõhustumine oleneb temperatuurist. Kui kristallumine

toimub leiges või soojas lahuses — üle 28° —, sadestub ainult üks liik kristalle, mis erineb *d*- ja *l*-viinahapete vastavate soolade kristallidest ja mille lahus on inaktiivne; toimub aga kristallumine allpool seda „moon-
dumistemperatuuri“, saadakse optiliselt tegevate hapete soolade segu.

Ülaltoodud faktide põhjal näib tõenäolik olevat, et viinamarjahape pole parem- ja vasak-isomeeride lihtne segu, vaid arvatavasti nimetatud antipoodide molekulaarne ühend.

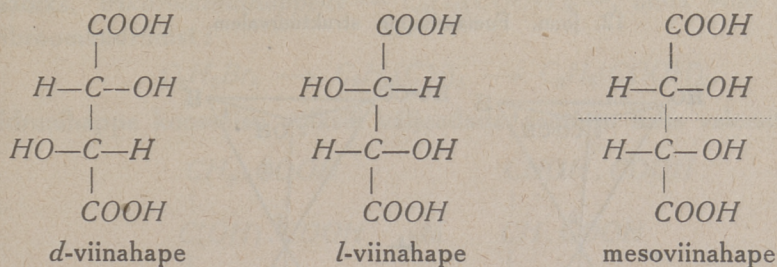
Pasteur näitas, et ka teiste meetodite abil võib ratseemilist ühendit optilisteks isomeerideks lõhustada. Tema katsetest selgus, et aktiivsete viinahapete soolad, mis tekivad nende hapete keskendamisel optiliselt-tegevate alustega, nagu tsinhoniin, strühniin ja teised alkaloidid, ei lahustu ühevõrra vees, vaid üks sool lahustub vähem. Seda leiutust kasutas Pasteur viinamarjahappe lõhustamiseks. Ta küllastas happe lahuse tsinhoniiniga, kusjuures tekkis tsinhoniinlätvotartraadi ja tsinhoniindekstro-
tartraadi segu. Lahuse järgulisel kristallimisel sadestub esimesena raskesti lahustuv vasakhappe sool, kuna parem-viinahapu tsinhoniin lahusesse jääb.

Kolmas meetod, mida Pasteur samaks otstarbeks kasutas, oleneb hallitusseenekeste ja bakterite ainete sarnastamisvõimest. Kui hallitusseenekest, *Penicillium glaucum*, kultiveerida viinamarjahappe lahjas lahuses, muutub lahus optiliselt tegevaks: seeneke hävitab *d*-viinahappe, kuna *l*-viinahape jääb lahusesse. *Vasak-viinahape* sarnaneb keemilistes reaktsioonides ja füüsikalistes omadustes harilikku viinahappega, ainult polaaristatud valguse tasapinna pöörab ta vasemale ja tema soola kristallide hemieedrilised pinnad (9. joon. a, b) on teisiti asendatud.

Viinahapete stereoisomerism. Viinamarja-, *d*- ja *l*-viinahapete isomerism on analoogne piimahapete isomerismile. Viinahapped sisaldavad aga kaht ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ning kumbki neist mõjustab molekuli optilist tegevust, seetõttu on ka dihüdrosü-merivaiguhapete isomerism keerulisem kui piimahapete puhul. Kui happemolekul sisaldab kaks ebasümmeetrilist aatomite rühma, mis polaaristatud valguse tasapinna pööravad paremale, siis on ka hape paremale pöörav, pööravad nad selle aga pahemale, on hape vasak-hape. Nende kahe modifikatsiooni molekulaarne ühend osutub inaktiivseks happeks. Kahe ebasümmeetrilise C-aatomi puhul on veel neljas kombinatsioon võimalik: üks ebasümmeetriline rühm molekulis võib olla pahemale pöörav, teine aga paremale pöörav. Sel juhul kustutab üks molekuli pool teise poole toime, mille tagajärjel kirjeldatud ühend osutub mittetegevaks. Tegelikult tuntaksegi nelja viinahapet; neist on kaks optilised antipoodid, kaks aga — inaktiivsed. Teine inaktiivne viinahape, mida nimetatakse meso- ehk antiiviina-

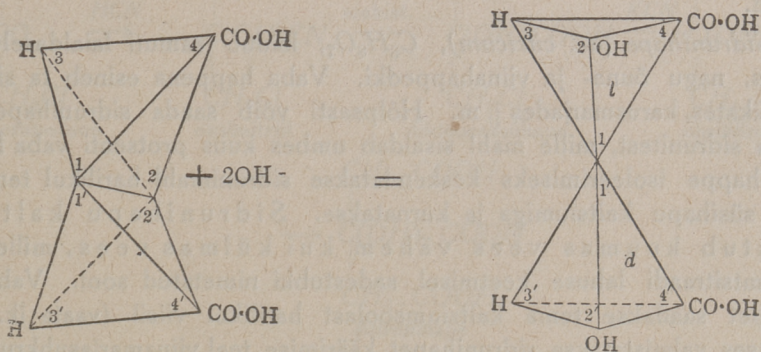
happeks, erineb tunduvalt viinamarjahappest. *Mesoviinahape* kristallub ühe veemolekuliga; kristallid sulavad 140° temperatuuril. Teda ei saa kaheks optiliseks antipoodiks lõhustada; ta lahustub vees kergemini kui viinamarjahape. *Mesoviinahapet* võib valmistada keetes naatriumtartraati naatriumhüdrosüüdiga või dibroom-merivaiguhappest hõbedahapendi ja vee toimel; viimasel juhul tekib ühes mesoviinahappega ka ratseemiline hape.

Parem-, vasak- ja mesoviinahapete ehitust aitavad selgitada projektioonvalemid :



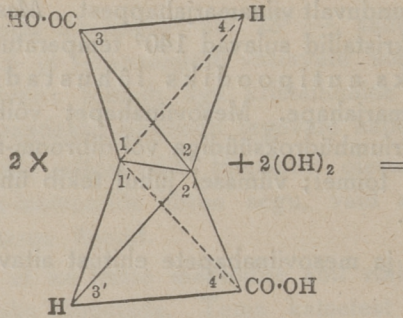
Mesoviinahappe molekulis on liitunud kaks ebasümmeetrilist aatomite rühma nii, et üks molekuli pool osutub teise poole peegelkujutiseks; ta on inaktiivne sisekompensatsiooni tagajärjel või, nagu Pasteur ütles, „loomu poolest inaktiivne“ (inactif par nature).

Kahe inaktiivse viinahappe suhet selgitab veel maleiin- ja fumaarhapete hapendamine lahja kaaliumpermanganaadi lahusega. Etüleeni derivaatidena hapenduvad maleiin- ja fumaarhapped dihidroksümerivaiguhapeteks; hapendumisel moondub maleiinhape mesoviinahappeks (10. ja 11. joon.), kuna fumaarhappest tekib viinamarjahape (12. ja 13. joon.):

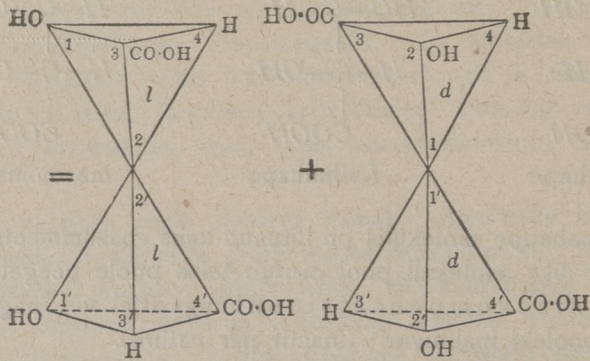


10. joon. Maleiinhape struktuurvalem.

11. joon. Mesoviinahappe struktuurvalem.



12. joon. Fumaarhape struktuurvalemi.



13. joon. Parem- ja vasak-viinahapete molekulaarne ühend ehk ratsseemiline hape.

Jungfleischi (1873) uurimused näitasid, et teatud tingimuses, soojuse mõjul mesoviinahapet siiski võib muundada viinamarjahappeks.

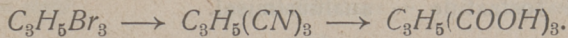
Mitmealuselistest hapetest on tähtsamad sidruni-, suhkru- ja lima-happed.

Sidrunihape (ac. citricum), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, leidub samuti laialdaselt puu-viljades, nagu õuna- ja viinahappedki. Vaba happena esineb ta sidrunites, sinikates, karusmarjades j. m. Hõlpsasti võib saada sidrunihapet valmimata sidrunitest, mille mahl sisaldab umbes kuus protsenti vaba hapet: sidrunihappe isoleerimiseks keskendatakse sidrunimahl harilikul temperatuuril süsihapu kaltsiumiga ja kurnatakse. Sidrunihapu kaltsium lahustub kuumas vees vähem kui külmas vees, mille tõttu kaltsiumtsitraadi lahuse keetmisel sadestubki nimetatud sool. Vaba sidrunihapet saadakse tema kaltsiumsoolast harilikul viisil (vaata lk. 128). Tööstuses valmistatakse sidrunihapet käärimise teel viinamarjasuhkrust seenekese *Citromyces pfefferianus*'e abil.

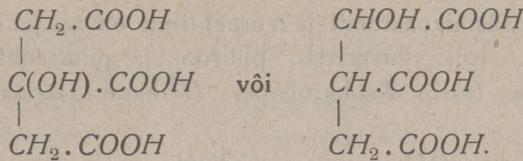
Sidrunihape kristallub ühe veemolekuliga (rombilised prismad). Veevaba hape sulab 153° soojuses.

Sidrunihape osutub kolmealuseliseks hüdroksühappeks ja moodustab kolm kaaliumsoola: mono-, di- ja trikaaliumtsitraadid; happe molekuli-kaalu määratakse tema trietüülestri abil, mis keeb 17 mm rõhu all 185° temperatuuril. Sidrunihapu trietüülester reageerub äädikhappe anhüdriidiga, mis näitab, et estris veel leidub alkoholne hüdroksüül. Selle hüdroksürühma asendi määramiseks tuleb kasutada happe sünteesi.

Sidrunihape moonduv *HJ*-ga taandamise tagajärjel glütserooli derivaadiks, *trikarballüülhappeks* — $C_3H_5(COOH)_3$ —, mida võib sünteesida tribroomhüdriniist:

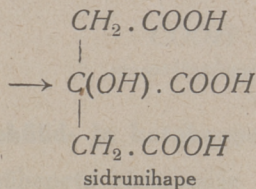
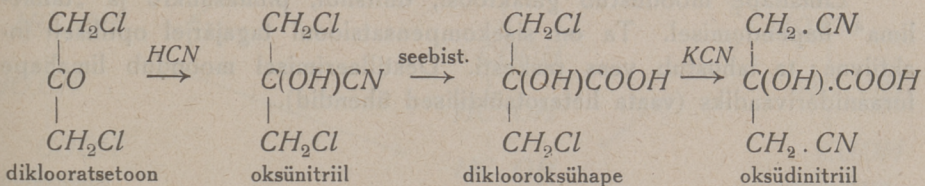


Sidrunihappe koosseisu võiksid väljendada seetõttu kaks valemist:

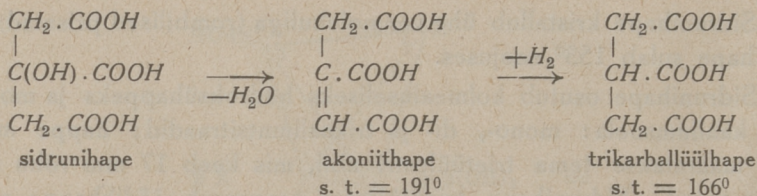


Sidrunihappe reaktsioonide põhjal loobuti teisest valemist, sest: (1) destilleerimisel mangaanülihapendiga ja väävelhappega laostub hape atsetooniks ja süsihapuks gaasiks, (2) hapendajad laostavad sidrunihappe oblika- ja äädikhappeks; see tõestab, et sidrunihape sisaldab tertsiarset alkoholirühma.

Lõplikult tõestas sidrunihappe struktuuri Grimaux (1881), sünteesides hapet sümmeetrilisest dikloratsetoonist. Seda sünteesi selgitab järgmine kavand:



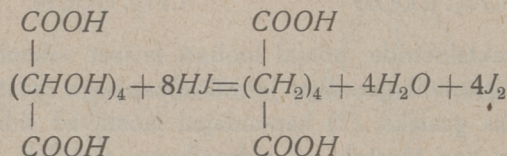
175° kuumuses eraldub sidrunihapest üks molekul vett ja tekib küllastumata *akoniithape*, $C_3H_3(COOH)_3$, mille vesinik *in statu nascendi* taandab trikarrballüülhappeks:



Akoniithape esindab kolmealuselisi küllastamatuid happeid; ta leidub paljudes taimedes, muude hulgas ka *Aconitum Napellus*'es.

Sidrunihapet tarvitatakse limonadi valmistamisel ja puuvill-riide trükkimisel. Sidrunihaput magneesiumi, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Mg}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, tarvitatakse arstimiseks. Keskse ammoniumtsitraadi lahust kasutatakse fosforvættisainete — fosfaatide — analüüsimisel.

Suhkru- ja limahapped, $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COOH}$, kuuluvad kahealuseliste tetrahüdrosühapete hulka. Nende hapete molekul sisaldab neli ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ja teoreetiliselt on sel juhul võimalik kuusteist isomeeri¹⁾. Kui viinamarja-, pilliroo- ja piimasuhkruid hapendada salpeetrihappega, tekib *d*-suhkruhape. *HJ*-hape taandab suhkruhappe adipiinhappeks:

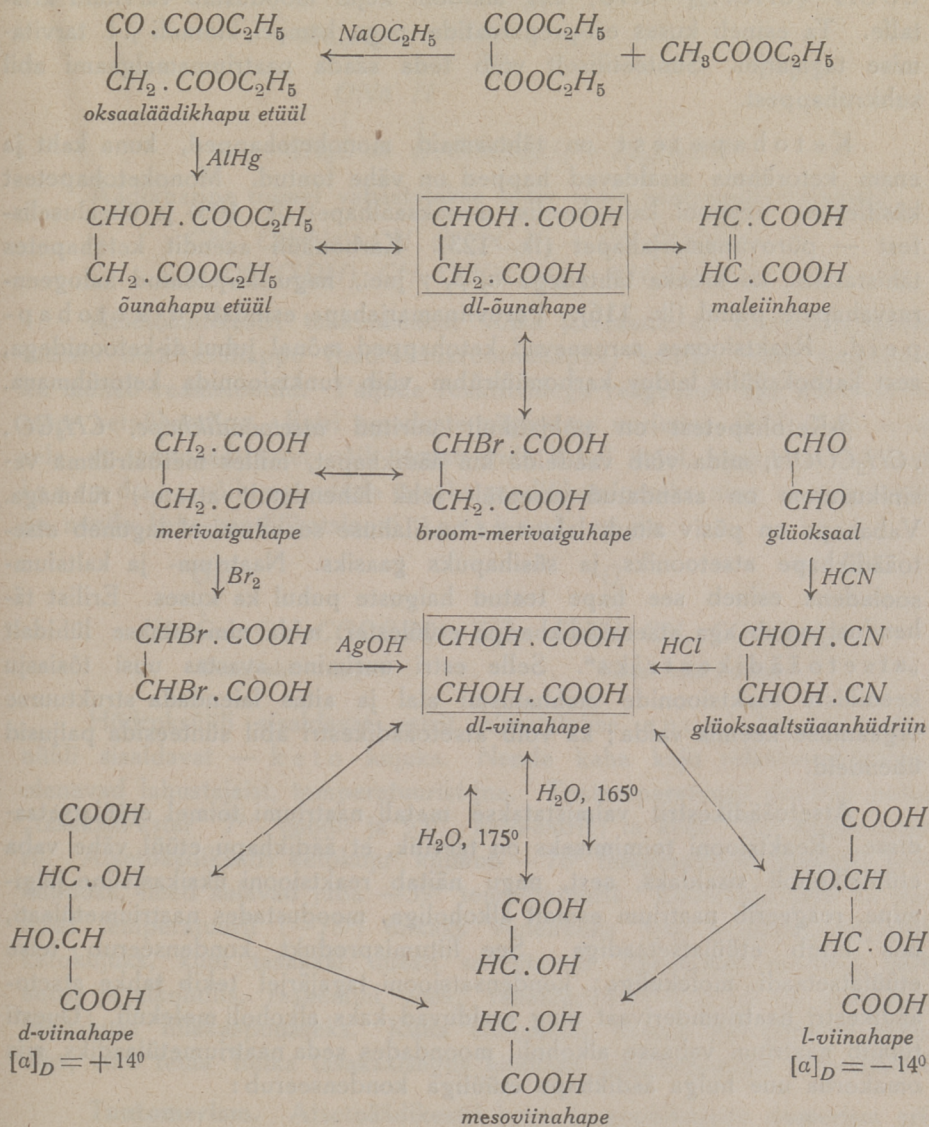


Suhkruhapet tarvitatakse ühes kaalium-bikromaadiga linase riide peitsemiseks. Analüütiliselt on ta tähtis glükoosi (viinamarjasuhkru) identifitseerimiseks.

Limahape moodustub galaktoosi, dultsiidi, piimasuhkru ja „taimelima“ hapendumisel. Ta on sisekompensatsiooni tagajärjel optiliselt inaktiivne; ta lahustub vees raskesti. Destilleerimisel moonduv limahape furaniderivaadiks (vaata heterotsükklilised ühendid).

1) Kui ebasümmeetriliste süsinikuaatomite arv molekulis on n , võrdub isomeeride arv 2^n :ga.

Tabel XX.
Kahealuselised alkohol-happed.



Aldehüüd- ja ketohapped.

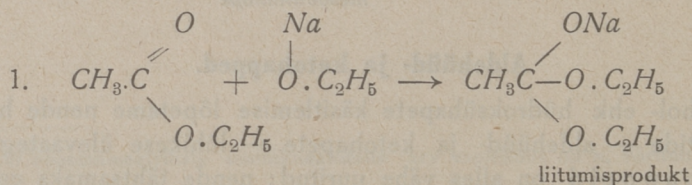
Alkohol- ehk hüdroksühapete käsitlemise lõpetame nende hapendumisproduktide — aldehüüd- ja ketohapete — lühikese ülevaatega. Aldehüüdhapteid on alles vähe uuritud; nende tähtsamaks esindajaks

osutub glüoksüülhape, mille saamisviise ja omadusi juba eespool tundma õppisime (lk. 99). Füsioloogiliselt tähtis on veel *glükuroonhape*, $COOH-(CHOH)_4-CHO$, mis laktooni kujul moodustab värvituid kristalle. Ta esineb kuses eri-preparaatide, nagu kampri, kloraali j. t. tarvitamise tagajärjel. Sünteetiliselt võib teda saada naatriumamalgami abil suhkruhappest.

Ketohapetest on tähtsamaid monoketohapped, kuna kaht ja enam ketorühma sisaldavad happed on vähe tuntud. Monoketohapetest käsitlesime eespool kahealuselist mesoksaalhapet (lk. 103) ja ühealuselistest — püroviinamarjahapet (lk. 123). Karbonüüli asendit ketohapetes tähistatakse ka kreeka tähtedega α , β , γ jne., nagu kirjeldatud halogeensvahapete puhul (lk. 116). Püroviinamarjahape esindab α -ketohappeid. Reaktsioones sarnanevad ketohapped mõnel juhul di-ketoonidega, sest karboksüülis leiduv karbonüülrühm võib funktsioonida ketorühmana.

β -Ketohapetest on põhjalikult uuritud *atsetoäädikhape*, $CH_3CO \cdot CH_2COOH$, mida võib vaadelda kui äädikhapet, milles metüülrühma vesinikuaatom on asendatud atsetüül- (ehk lühendatult atseto-) rühmaga. Vabahape on püsiv ainult lahustes: vesilahuse soendamisel laguneb atsetoäädikhape atsetooniks ja süsihapuks gaasiks. Naatrium- ja kaltsiumsooladena esineb see hape teatud haiguste puhul ka kuses. Erilist tähendust omab aga atsetoäädikhappe etülester, mida nimetatakse lühidalt „atsetoäädikestriks“. Selle estri uurimine avastas uusi tõsiasju keemiliste reaktsioonide mehhanismi alal ja aitas laiendada struktuurse orgaanilise keemia valda; ka võib atsetoäädikestri abil sünteesida paljusid ühendeid.

Atsetoäädikestrit valmistatakse metall naatriumi toimele etüülatsetaadisse. Reaktsiooni toimimiseks on tarvilik, et äädikhapu etüül vähe vaba etüülalkoholi sisaldaks, sest, nagu näitab reaktsiooni üksikasjaline jälgimine, reageerib naatrium esmalt alkoholiga, moodustades naatriumetülaati, mis liitub etüülatsetaadiga. See liitumisprodukt kondenseerub teise etüülatsetaadi molekuliga; kondensatsiooni tagajärjel tekib tahke atsetoäädikestri naatriumderivaat ning eralduvad kaks alkoholi molekuli. Uuesti toimib naatrium vabasse alkoholi, moondades seda naatriumetülaadiks, mis omakorda uue hulga äädikhapu etüülga kondenseerub:

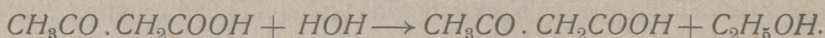


protsess on tuntud tautomerisatsiooni või desmotroopia¹⁾ nime all.

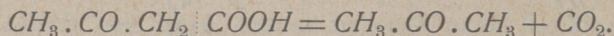
Peale atsetoädikestri on terve rida muid ühendeid, mis tautomeeridena esinevad, eriti juhul, kui ühend sisaldab iseloomulikku enoolrühma: $-C(OH)=CH-$.

Atsetoädikestri kasutamine sünteesides. Atsetoädikestri abil võib sünteesida paljusid ketoone ja happeid. Atsetoädikestri metüleenrühma $-CH_2-$ vesinikuaatomid, mis asuvad kahe karbonüüli vahel, on „liikuvad“, asendatavad naatriumiga, nagu maloonhappe metüleeni vesinikuaatomid, ja seetõttu avaneb võimalus valmistada väga palju estri derivaate. Estri ja tema derivaatide hüdrolüüsimisproduktid on aga ebapüsivad ja lõhustuvad, vastavalt seebistaja-reaktiivi omadustele, kas ketoonideks või hapeteks.

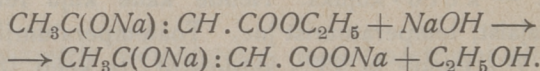
Kui seebistada atsetoädikestrit kuumalt happe või aluse nõrga vesilahusega, hüdrolüüsub ester atsetoädikhappeks ja alkoholiks:



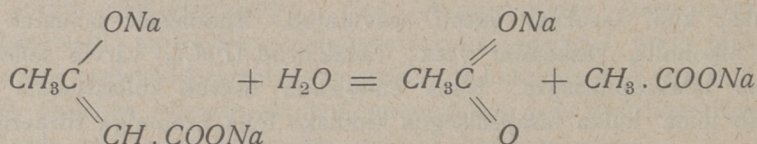
Atsetoädikester pole aga kuumas lahuses püsiv (vaata lk. 138), vaid laostub atsetooniks ja süsihapuks gaasiks:



Hüdrolüüsidest atsetoädikestrit kuumalt koondatud leelilahusega või alkoholise kaaliumhüdroksüüdiga, moodustub vaheproduktina atsetoädikestri naatriumisool, mis hüdrolüüsub arvatavasti ka hüdroksükrotonhappe soolaks ja alkoholiks:



Tugeva leelise mõjul liitub soolaga topeltsideme kohal üks molekul vett, kusjuures soolamolekul lõhustub kaheks lihtsamaks — äädikhapu naatriumi — molekuliks:

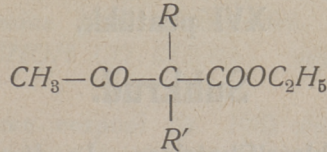


Samade reaktiivide toimel hüdrolüüsuvad analoogselt ka atsetoädikestri derivaadid. Ketoonide tekkimise reaktsiooni nimetatakse ketoon-

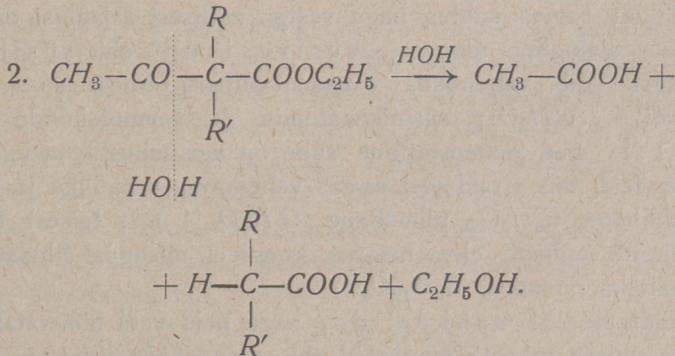
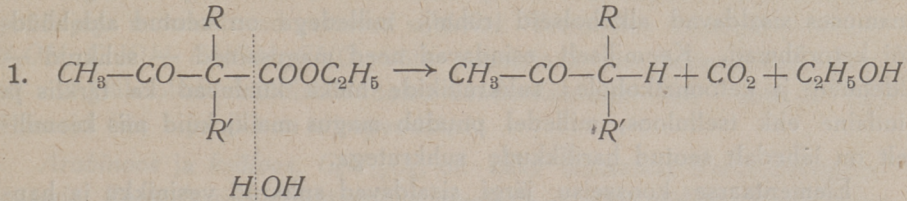
1) Ταύτό — sama, samuti; δεσμά — side; τροπος — pööre või suund. Tautomerism on laialdasem mõiste kui desmotroopia. Desmotroop-isomeerideks nimetatakse niisuguseid struktuurisomeere, mis teineteisest erinevad ainult ühe vesinikuaatomi asendi suhtes molekulis, nagu keto- ja enoolkujud.

seks hüdroolüüsiks, hapete tekkimist — happeliseks hüdroolüüsiks.

Alküülhaliidide kaudu viiakse alküülradikaalid atsetoäädikestri naatriumderivaadisse, tekib esmalt ühesasendatud derivaat ning lõplikult saadakse kahesasendatud atsetoäädikester:



Vastavalt ketoonsele (1) või happelisele (2) hüdroolüüsile võib antud ester lõhustuda (ühes- või) kahesasendatud ketooniks või (ühes-) kahesasendatud äädikhappeks:



Nagu ülaltoodud üldjuhustest selgub, võib atsetoäädikestri abil hõlpsasti sünteesida ketoone, üldvalemiga CH_3COCH_2R ja $CH_3COCHRR'$, ning asendatud äädikhappeid, mis vastavad üldvalemile $RCH_2.COOH$ ja $RR'CO.COOH$, kus R ja R' tähendavad süsivesinikradikaale. Atsetoäädikestri kaudu on ka mõned ringühendid sünteesitud, näiteks antipüriin, s-ksüleenool j. t.

Lävuliinhape. γ -Ketohappeid esindab *lävuliinhape*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$, kristalne keha, mis tekib hapete toimel lävuloosist (puuviljasuhkrust), tselluloosist, tärklistest ja muist süsihüdraadest; tarvitatakse puuvill-riide trükkimisel.

XVI peatükk.

Suhkrud.

Nomenklatuur ja klassifikatsioon. Loodussaaduste hulgas, millega meid taimed varustavad, etendavad suhkrud tähtsat osa nii igapäevase elu, põllutulunduse kui ka keemiatööstuse seisukohalt. Magusa maiguga taimesaaduste keemiline analüüs näitas, et need ained rõhuvas enamuses sisaldavad alkoholseid rühmi, milledega on seotud aldehüüd- või ketorühmad. Keemiliselt esindavad need magusained — suhkrud — aldehüüd- ja ketoonalkohole; suhkruliikide hulka kuuluvad ka tärklis ja kiudaine ehk tselluloos, millel puudub magus maik, kuid mis keemiliselt on lähedalt seotud harilikkude suhkrutega.

Elementaarse koosseisu järgi sisaldavad suhkrud vesinikku ja hapnikku harilikult samas suhtes nagu vesigi, millisest asjaolust on tingitud nende ainete ajalooline nimetus „süsivesikud“ ehk süsihüdraadid. Näiteks võib väljendada viinamarjasuhkru koosseisu valemitega $C_6H_{12}O_6$ või $C_6 \cdot 6(H_2O)$; süsinikuaatomite ja veemolekulide suhe on $C:H_2O = 1:1$. See matemaatiline suhe on aga juhuslik ja leidub palju muidki ühendeid, mis sisaldavad samas vahekorras vesinikku ja hapnikku, näiteks äädikhape, $C_2H_4O_2$, piimahape, $C_3H_6O_3$, j. m.; teisest küljest on teada suhkruid, millede elementaarne koosseis niisugust lihtsat suhet ei väljenda, näiteks ramnoos, $C_6H_{12}O_5$.

Süsihüdraate ehk sahhariide, nagu neid veel nimetatakse, jagatakse kahte suurde rühma: *monoosid* ehk *monosahhariidid*, mida lihtsamateks ühenditeks ei saa hüdrolüüsida, ja *polüoosid* ehk *polüsahhariidid*, mis hüdrolüüsimisel moonduvad monoosideks. Aldehüüdrühma sisaldavaid monoose nimetatakse *aldoosideks*, ketorühma sisaldavaid — *ketoosideks*. Süsinikuaatomite arvu järgi jagunevad meile tuntud monoosid trioosideks, $C_3H_6O_3$ (vaata glütseroos, lk. 103), tetraosideks, $C_4H_8O_4$, pentoosideks, $C_5H_{10}O_5$, heksoosideks, $C_6H_{12}O_6$, heptoosideks, $C_7H_{14}O_7$, oktoosideks, $C_8H_{16}O_8$, nonoosideks, $C_9H_{18}O_9$ jne.; isegi glükool-aldehüüdi (v. lk. 99) võib monooside hulka arvata. Monoosidest on tähtsamad pentoosid ja heksoosid. Polüoosidest on kõige lihtsamad *disahhariidid*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, mis hüdrolüüsimisel annavad kaks molekuli monoosi; nende tuntuimaks esindajaks on harilik suhkur — sukroos ehk sahharoos.

Monoosid.

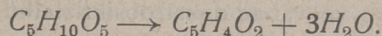
Definitsiooni põhjal peaksime kõiki aldehüüd- ja ketoonalkohole suhkrute rühmas käsitlema, tegelikult piirdume aga niisuguste ühenditega, mis avaldavad tüübilisi suhkru reaktsioone, nagu lillaksvärvumine α -naftooli ja koondatud väävelhappe toimel (Molisch'i reaktsioon), hüdrosoonide ja osasoonide moodustumine j. m. t. Ühendid, mis sisaldavad rühmi — $CHOH.CHO$ — ja — $CHOH.CO.CHOH$ — avaldavad suhkrute reaktsioone.

Trioosidest käsitlesime eespool (lk. 103) *aldoosi-glütseroosi*; kõige lihtsamaks ketoosiks osutub glütseroosi isomeer — *dihüdrosüatsetoon*, $CH_2OH.CO.CH_2OH$; mõlemad ühendid moodustuvad glütserooli hapendamisel.

Kõrgemate polühüdrosüalcoholide (v. lk. 105) hapendamisel „nõrga“ hapendajaga moodustuvad vastavad suhkrud. Tetrooside esindajat *erütroosi*, $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHO$, võib valmistada kas hapendades erütrooli või glükool-aldehüüdist aldoolse kondensatsiooni abil (vaata lk. 82). Erütroosid (d-, l- ja dl-) on siirupvedelad.

Arabinoos ja *ksüloos*, $C_5H_{10}O_5$, on kaks tähtsamat stereoisomeerset pentoosi. Peale hariliku sünteetilise meetodi — alkoholidest — võib neid saada, hüdrolüüsides looduses esinevaid polüsahhariide-pentosaane: araabia kummi, suhkrunaeri jätete¹⁾ ja kirsikummi hüdrolüüsimisel moodustub arabinoos, kui aga keeta lahjendatud väävelhappega õlgi, puuainet j. m., leiame hüdrolüüsimis-saaduste hulgas ksüloosi ehk puusuhkrut. Pentooside metüül derivaatidest nimetame kristalset *ramnoosi*, $CH_3.C_5H_9O_5$, mis moodustub paljude taimesaaduste hüdrolüüsimisel.

Pentoose võib teistest lihtsuhkrutest kergesti ära tunda: kui neid kaua keeta lahja soolahappega, elimineerub vesi ja moodustub heterotsükililine ühend — furfuraldehüüd:



Toimides nimetatud aldehüüdisse aniliini ja soolahappega, moodustub punane värvaine. Soendades pentosaane või pentoose soolahappe ja floroglutsiiniga värvub segu kirsspunaseks.

Heksoosid. Bioloogiliselt kui ka tehniliselt on monoosidest kõige tähtsamad heksoosid. Nende puhul käsitleme lähemalt suhkrumolekulide ehitust ning tüübilisi reaktsioone.

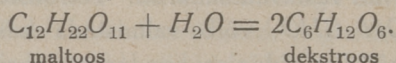
Heksoosid on magusad, suuremalt osalt kristalsed, vees lahustuvad ühendid; alkoholis lahustuvad nad raskelt, eetris aga ei lahustu nad üldse mitte. Ebasümmeetriliste süsinikuaatomite sisaldavuse tõttu esinevad hek-

1) Hariliku suhkru valmistamisel pärast suhkru eraldamist järelejääv naeriste osa.

soosid rohkearvuliste stereoisomeersete modifikatsioonidena. Heksoose leidub väga laialdaselt taimedes nii vabalt kui ka seotult teiste ühenditega. Heksoose saadakse hõlpsasti polüooside hüdrolüüsisel: neid võib valmistada ka sünteetiliselt.

Dekstroos ehk *d*-glükoos, $C_6H_{12}O_6$, oli esimene heksoosidest, mida tundma õpiti: esmakordselt isoleeris ta Glauber kärjemeest, milles ta on segatud puuviljasuhkru ehk lävuloosiga, dekstriiniga ja hariliku suhkruga. Protsendilisel võrdlemisi kõrgel määral leidub dekstroosi viinamarjades, mille tõttu teda nimetatakse ka viinamarjasuhkruks. Terve inimese kuses leidub dekstroosi õige vähesel hulgal, kuid „suhkrutõbiste“ kuses tõuseb ta protsent tunduvalt.

Paljud polüsahhariidid, nagu roo- ja linnastesuhkrud, dekstriin ja tärkliis moonduvad hüdrolüüsisel kas täielikult või osaliselt dekstroosiks. Linnastesuhkru ehk maltoosi puhul toimub reaktsioon järgmiselt:



Tööstuses valmistatakse viinamarjasuhkrut tärglisest. Tärglist keedetakse lahja soolahappega (umbes 2%), kuni kaob tärglise reaktsioon, s. o. sinisekvärvumine joodilahuse toimetel. Tehnilise dekstroosi punakas värvus on tingitud dekstriinist, mis moodustub vaheproduktina tärglise hüdrolüüsisel. Tehnilise dekstroosi puhtust katsutakse alkoholi abil: kui alkoholi valamisel dekstroosilahusesse sadet ei teki, on saadus puhas, sest tärglis ja dekstriin ei lahustu alkoholis. Tärglisest saadud müügil olev dekstroos on harilikult kollakas, vaha sarnane, sellest võib aga saada kristalset dekstroosi, kui parajas soojuses (35°) dekstroosi koondatud lahust „infitseerida“ mõne dekstroosikristalliga ja seista lasta.

Dekstroos kristallub vesilahusest raskesti; kristallid sisaldavad üht molekuli vett ja sulavad 86° soojuses. Toimetades kristallimist 95% alkoholilahusest, saadakse veevabad dekstroosikristallid, s. t.-ga 146°. Puhas dekstroos omab umbes $\frac{2}{3}$ hariliku suhkru magususest.

Dekstroosilahused pööravad polaaristatud valguse tasapinna paremale, mille tõttu teda nimetataksegi dekstroosiks ehk *d*-glükoosiks¹⁾. Tema eri-rotatsioonijõud: $[\alpha]_D = +52.3^\circ$, kuid vast valmistatud dekstroosi lahus ehk „värskel lahus“ näitab palju suuremat rotatsioonijõudu: $[\alpha]_D = +110^\circ$. Seismisel langeb rotatsioonijõud ning mõne tunni pärast on ta juba harilik, s. o. $+52.3^\circ$. Seda nähtust nimetatakse *mutarotatsiooniks*²⁾. Ka teiste suhkrute lahused näitavad mutarotatsiooni. Arvatakse, et süsihüdraadid mutarotatsiooni puhul kahe modifikatsioonina võivad esineda:

1) Meil nimetatakse tehnilist dekstroosi ehk „glükoosi“ ka tärglis-suhkruks.

2) Mutarotatsiooni nimetati varemini veel *bi-* ja *multirootatsiooniks*.

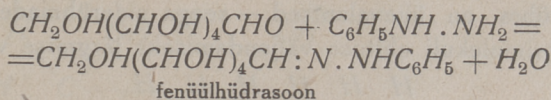
aldehyüididena ja laktoonidena; harilik dekstroosilahus osutuks nende kahe vormi tasakaal-seguks.

Tärklis-suhkrut tarvitatakse mitmeks otstarbeks. Et ta pärimi mõjul käärib, lisatakse teda sageli viina ja õlle valmistamise puhul käärivale vedelikule juurde, et nende jookide alkoholisisaldavust tõsta. Edasi tarvitatakse dekstroosi söögisiirupina, mõnede farmatseutiliste preparaatide kõvendamiseks, puuvilja-mahlade želatineerimiseks, marmelaadi valmistamiseks jne. Samuti kasutatakse teda indigoga värvimise puhul.

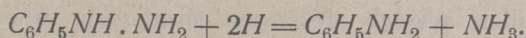
Dekstroosi keemilised omadused ja chitus. Dekstroos reageerib aldehyüidina: (1) taandab hõbenitraadi ammoniaagilahuse, Fehlingi lahuse (vaata lk. 130) jne., ainult pleegitatud fuksiinlahus ei värvu uuesti dekstroosi toimel; (2) liitub kergesti sinihappega, moodudes nitriiliks; (3) kondenseerub hüdroksüülamiiniga, tekitades oksüimi, mis sulab 138° temperatuuril.

Erilise tähenduse omandab suhkrute puhul kondensatsioon fenüülhüdrasiiniga. Soendades dekstroosi vesilahust äädikhapu fenüülhüdrasiiniga moodustub esmalt fenüülhüdrasoon, (s. t. = 141°); kui soendamist jätkata, reageerub dekstroosimolekul veel teise fenüülhüdrasooni molekuliga, tekitades kollast, vees raskesti lahustuvat, hästi kristalluvat osasooni. Osasooni moodustamiseks tuleb dekstroosilahusele tublisti enam fenüülhüdrasiini juurde valada, kui seda nõuab teoreetiline reaktsioonikäik.

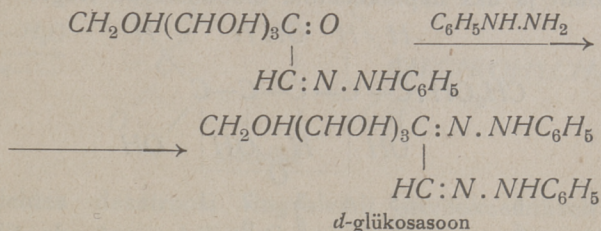
Teoreetiliselt kulgeb osasooni moodustumine järgmiste valemite järgi:



Uue hulga fenüülhüdrasiini toimel fenüülhüdrasoonisse eralduvad hüdrasoonist kaks vesinikuaatomit, mis kolmanda fenüülhüdrasiini-molekuli taandavad aniliiniks:

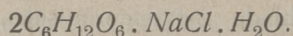


Teiskordse kondensatsiooni puhul reageerub fenüülhüdrasoonist peale vesiniku eraldumist tekkinud saadus fenüülhüdrasiiniga:

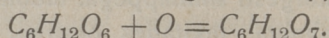


Dekstroosi osasoon ehk *d*-glükososoon kristallub veest kollaste nõel-
jate kristallidena, s. t.-ga 208°. Ka teised suhkrud moodustavad osa-
soone; üldiselt kristalluvad osasoonid hästi, omavad enam-vähem kindlat
sulamistäppi, mille tõttu neid eduga kasutatakse suhkrute identifitseerimisel.

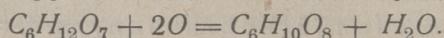
Dekstroos annab liitumisprodukte mõnede sooladega, hapenditega
ja anhüdriididega, näiteks leidub suhkurtõbiste kuses järgmine ühend:



Naatriumamalgami ja vee toimel taandub dekstroos heksahüdroksü-
alkoholiks — *sorbitooliks*, $C_6H_8(OH)_6$ (kristalne aine), mida *HJ* happega
võib taandada *n*-heksaaniks, järjelikult moodustavad sorbitooli, samuti ka
dekstroosi süsinikuaatomid normaalse ahela. Kui dekstroosi nõrgalt ha-
pendada, moonduv ta ühealuseliseks *glukoonhappeks*:

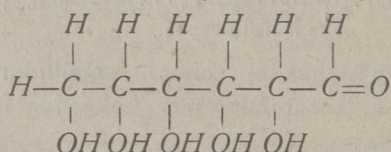


Glukoonhape sisaldab sama palju *C*-aatomeid kui dekstroos, polü-
hüdroksühappena moonduv ta kergesti laktooniks. Tugevamal hapenda-
misel tekib glukoonhapest kahealuseline suhkruhape (v. lk. 136):

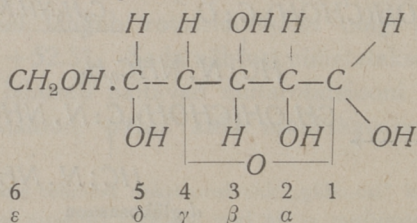


Atsetüülkloriidi toimel dekstroosisse tekib pentatsetüül ehk viiesat-
setüülnderivaat, mis tõestab, et dekstroosimolekul sisaldab viis alkoholset
hüdroksüüli ja ainult ühe aldehüüdrühma. Suhkruhappe tekkimisreakt-
sioon näitab, et üks alkoholrühm osutub primaarseks, teised neli aga se-
kundaarseteks.

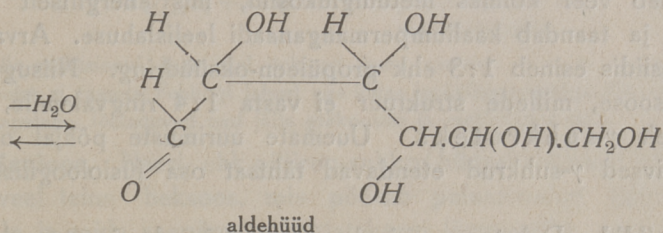
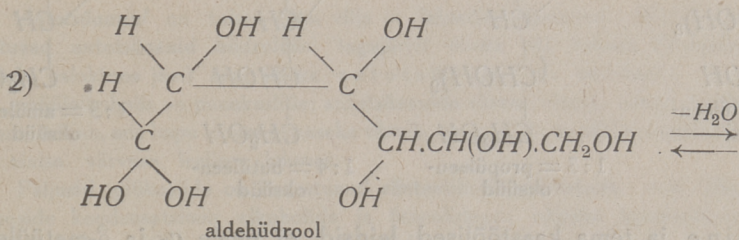
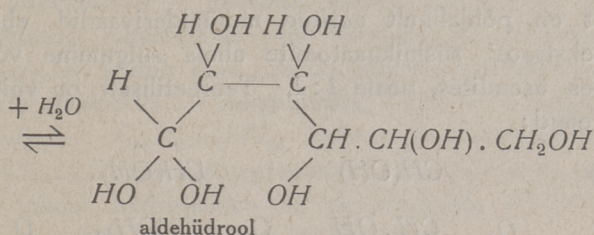
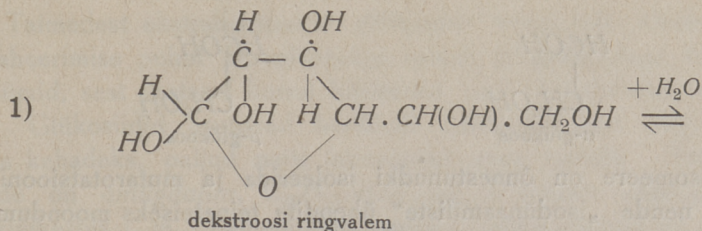
Tugides ülaltoodud reaktsioonidele ja teades, et primaarne alkohol-
ning aldehüüdrühm on ühevalentsed — seega siderühmadeks ei kõlba —,
saame dekstroosimolekuli ehituse väljendamiseks järgmise valemi:



Reaktsioonides avaldab dekstroos siiski palju vähem aktiivsust kui
tüübilised hüdroksüaldehyüdid ja ei värvi pleegitatud fuksiinilahust.
Seda vastolu püüdis kõrvaldada Tollens (1883), oletades, et dekstroosi
neli süsinikuaatomit ja üks hapnikuaatom moodustavad ringi:

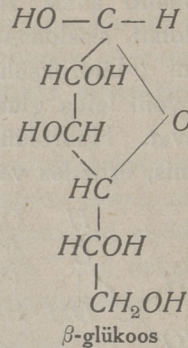
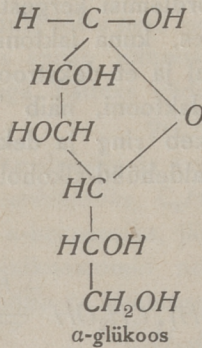


Ringi moodustamisest võtab osa aldehyüdrühma hapnikuaatom, mille tõttu ka nimetatud rühm dekstroosis esineb varjatud kujul. Tetraeedriteooria järgi toimub ahela sulgumine võrdlemisi kergesti nelja, viit ja kuut süsinikuaatomit sisaldavates ühendites, kuna laktonisatsioon esineb kõige sagedamini γ -hüdroksühapete puhul ja et dekstroosi hapendumisproduktide seas võib leida glukoonhappe laktooni, näib Tollensi oletus põhjendatud olevat. Hüdrolüüsimisel katkeb ring ja dekstroos muutub aldehyüdrooliks, mis, eritades vett, tekitab aldehyüid-alkoholi:



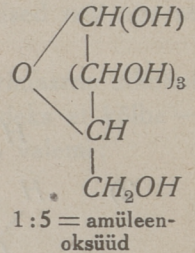
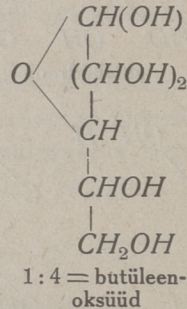
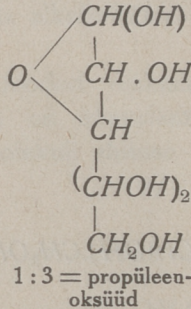
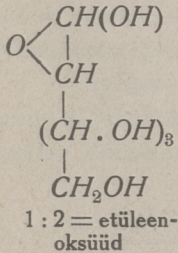
Vaadeldes dekstroosi ringvalemit stereokeemiliselt leiame, et ta sisaldab viit ebasümmeetrilist C-aatomit (kõik peale primaarse alkohol-

rühma süsiniku) ja arvestades ainult esimest süsinikuaatomit võime dekstroosi ehk glükoosi valemite kahel kujul kirjutada:



Neid isomeere on õnnestunudki isoleerida ja mutarotatsiooni võib ka seletada nende „isodünaamiliste“ ühendite teineteiseks moondumisega.

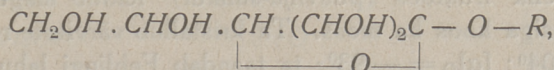
Samasugust isomerismi on tähele pandud ka glükoosiderivaatide puhul. Neist on põhjalikult uuritud metüül derivaadid ehk metüülglükosiidid. Dekstroosi süsinikuaatomite ahela sulgumine võib aga veel sündida teistes asendites, peale 1:4. Teoreetiliselt on võimalikud järgmised ringvalemid:



Irvine ja tema kaastöölised leidsid, et peale α - ja β -metüülglükosiidide esineb veel kolmas metüülglükosiid, mis energiliselt reageerib atsetooniga ja taandab kaaliumpermanganaadi leelilahuse. Arvatakse, et selles glükosiidis esineb 1:3 ehk propüleen-oksüüdring. Niisuguseid aktiivseid heksoose, millede struktuur ei vasta 1:4 ringvalemile, nimetatakse üldiselt γ -suhkruteks. Uuemate uurimuste põhjal oletatakse, et just aktiivsed γ -suhkrud etendavad tähtsat osa füsioloogilistes protsessides.

Glükosiidid. Dekstroos esineb sageli taimede juurtes, koos ja viljas ühenduses muude ainetega, nagu alkoholid, aldehüüdid, fenoolid jne. Nende omapäraste taimesaaduste rühmatunnuseks on lihtsuhkru „glü-

koos'i" (harilikult *d*-glükoosi), moodustumine kõigi kirjeldatud ainete hüdrolüüsisel; seetõttu nimetataksegi neid taimesaadusi glükosiidideks. Glükosiide võib vaadelda glükoosi või muu lihtsuhkru eetritena ning vastavalt lihtsamaile metüülglükosiididele väljendatakse nende koosseisu järgmise üldvalemiga:



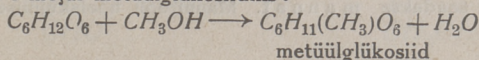
kus *R* tähendab mõnd orgaanilist radikaali.

Taimedest ekstraheeritakse glükosiide veega või alkoholiga; veega ekstraheerimise puhul kõrvaldatakse esmalt glükosiididega koos esinevad entsüümid, sest vastasel korral hävitavad nad ekstraheerimise ajal glükosiidi. Glükosiidid osutuvad harilikult mõru maiguga värvituiks kristalseteks kehadeks, paljud neist lahustuvad vees raskelt. Tuntumaid glükosiide on *amügdaliin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, leidub mõrudes mandlites, kirsikivikestes j. m. Lahjendatud happed hüdrolüüsivad ta *d*-glükosiiks, aroomatseks aldehüüdiks — bensaldehüüdiks, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, ja sinihappeks. Sama hüdrolüütilist lõhustumist võib tekitada ka entsüüm emulsiin. *Salitsiin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$, leidub paju (*Salix*) kooses; hüdrolüüsib *d*-glükosiiks ja aroomatseks alkoholiks — saligeniiniks, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Müroonhape, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_9\text{NS}_2$, esineb kaaliumsoolana, *sinigriinina*, ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{KO}_9\text{NS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), musta sinepi seemneis; barüütvee või entsüümi — mürosiini — toimel hüdrolüüsib ta dekstroosiiks, KHSO_4 :ks ja allüülisotiotsüanaadiks ehk „sinepiõliks“, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$.

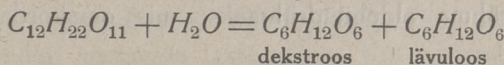
Antotsüaanid on taime õite, vilja ja lehtede värvained. Willstätteri järgi lõhustuvad antotsüaanid hüdrolüüsi tagajärjel üheks või kaheks lihtsuhkru molekuliks (glükooos, galaktoos jne.) ning üheks antotsüanidiini molekuliks. Antotsüanidiinilahus amüülalkoholis on punakaslilla; antotsüaanide värvus oleneb lahuse reaktsioonist: näiteks antotsüaan, mis hapu lahuse punaseks värvib, muutub lillaks keskses lahuses ja võib omandada sinise värvuse leelises lahuses.

Paljusid glükosiide on õnnestunud sünteetiliselt valmistada, eriti hõlpsasti toimub heksooside kondensatsioon alkoholide ja fenoolidega; näiteks kondenseerub *d*-glükooos metüülalkoholiga *HCl*-i mõjul metüülglükosiidiks:

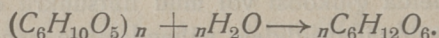


Selle reaktsiooni tagajärjel tekivad kaks isomeeri — α - ja β -metüülglükosiidid; kumbki neist ei taanda Fehlingi lahust ega ühine fenüülhüdriiniiga. Kui neid hüdrolüüsida lahjade hapetega, lõhustuvad nad jälle glükosiiks ja metüülalkoholiks.

Lävuloos. Naeri- ehk pilliroo-suhkru hüdrolüüsisel tekib dekstroosi kõrval veel teine heksoos, mis pöörab polaaristatud valguse tasapinna pahemale ja mida seepärast nimetataksegi lävuloosiks:

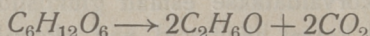


Puhtal kujul võib valmistada lävuloosi, hüdrolüüsides tärglise liiki kuuluvat polüsahhariidi in uliini kuuma lahjendatud väävelhappega :



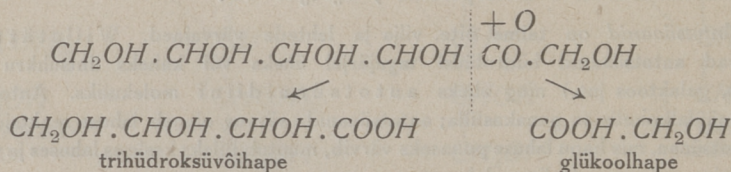
Lävuloos ehk fruktoos (puuvilja-suhkur) leidub magusais puuvilja-des ja dekstroosiga koos ka mees. Ta kristallub värvitute rombiliste nöel-tena, s. t. = 104°; $[\alpha]_D = -93^\circ$; ta taandab Fehlingi lahust.⁵

Nagu dekstroos nii käärib ka lävuloos pärmis leiduva entsüümi-*tsü-maasi* mõjul. Käärimisproduktideks osutuvad etüülalkohol ja süsihappu gaas:



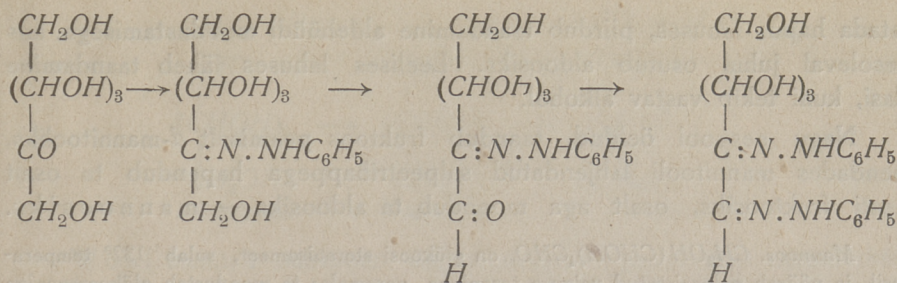
Taandamisel moondub puuvilja-suhkur *d*-sorbitooliks ja *d*-mannitoo-lik; ta sisaldab samalaadilist süsinikuáatomite ahelat, nagu viinamarja-suhkur. Äädikhape anhüdriid moondab lävuloosi penta-atsetaadiks, järje-likult sisaldab ta ka viit hüdrosüüli. Kuid hapendamisel annab ta kaks hapet, milledest kumbki ei sisalda kuut süsinikuáatomit; et ta reageerib fenüül-hüdrasiiniga, peab ta sisaldama karbonüülrühma ja osutub seetõttu ketoosiks.

Hapendades lävuloosi elavhõbedahapendiga ja baariumhüdrosüüdiga, osutuvad hapendumisproduktideks trihüdroksüvõihape ja glükoolhape. Et ketoonid harilikult hapendamisel ketorühma kohal lõhustuvad, aitab hapen-dusproduktide uurimine ka määrata ketorühma asendit molekulis :



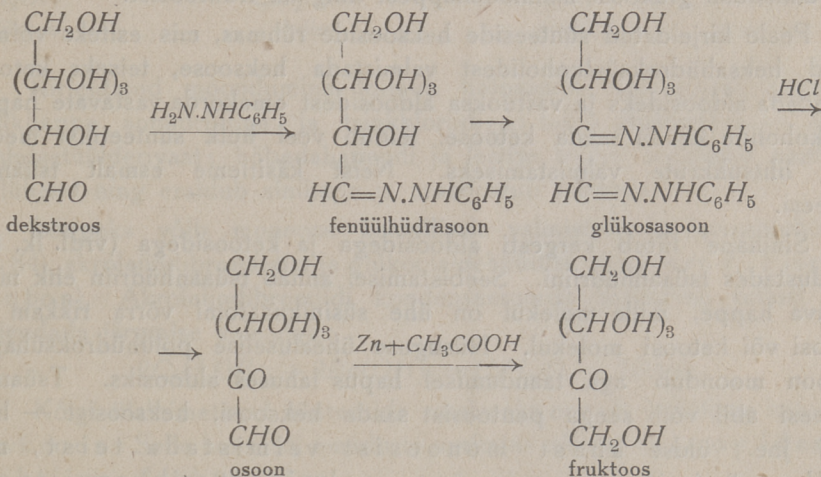
Mannitool, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$, on dekstroosi taandamisprodukti, sorbi-tooli, stereoisomeer; ta esineb paljudes taimedes, nende seas ka „mannapuu“ — *Fraxinus ornus*, — mille mahlast saadakse mannat. Mannitooli nöelakujulised kristallid sulavad 166° temperatuuril.

Aldoosi moondamine ketoosiks. Kui puuvilja-suhkru vesilahust soen-dada küllaldase hulga fenüülhüdrasiiniga, moodustub osasoon, mis osutub identseks *d*-glükosasoonega. Selle osasooni tekkimist võib järgmiselt sele-tada: reaktsiooni esimesel järgul reageerib karbonüülrühm fenüülhüdrasi-i-niga, siis hapendab uus osa fenüülhüdrasiini karbonüüli kõrval asuva primaarse alkoholrühma aldehüüdrühmaks, mis omakorda kondenseerub fenüülhüdrasiiniga :



Soendades osasooni koondatud soolahappega, regenereerub fenüülhüdrasiin; fenüülhüdrasiini osadest ehk jääkidest vabastatud süsinikuaatomi- tega liituvad hapnikuaatomid ja tekib uus ühend, mis sisaldab nii keto- kui ka aldehyüdrühma. Seda ühendit nimetatakse *aldoketoosiks* ehk *osooniks*.

Aldoketoose võib valmistada nii ketoosidest kui ka aldosiidest, sest et mõlemad monooside liigid moodustavad sama osasooni. Ettevaatlikult taandades osoone (tsingitolmu ja äädikhappega) taandub ainult aldehyüdrühm ja regenereerub ketoos, kunagi ei teki aga aldosi. Osoonide kaudu avaneb võimalus sünteetiliselt valmistada ketoose. Järgmine reaktsioonide kavand pildistab seda sünteesi:



Metüülfenüülhüdrasiin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2$, moodustab kollaseid osasoo- ne ainult ketoosidega, kuna ta aldoose moondab värvituiks hüdrasoo- nideks; nimetatud reaktiivi võib kasutada ketooside leidmiseks.

Monooside sünteesid. Ketoose võib omakorda aldosiideks moonda- da, kui neid esmalt naatrium-amalgaamiga taandada heksahüdroksüalkoho- lisk; selle alkoholi hapendamisel tekib ühealuseline polühüdroksühape, mis hõlpsasti moondub vastavaks laktooniks. Kui laktooni taandamist toi-

metada hapus lahuses, piirdub taandamine aldehüüdi moodustamisega, mis käesoleval juhul osutub aldoosiks. Leelises lahuses läheb taandamine edasi, kuni tekib vastav alkohol.

Nagu eespool öeldud, taandub fruktoos peamiselt *d*-mannitooliks. Soendades mannitooli lahjendatud salpeetrihappega hapendub ta osalt uuesti fruktoosiks, osalt aga moondub ta aldoosiks — mannoosiks.

Mannos, $CH_2OH.(CHOH)_4CHO$, on glükoosi stereoisomeer, sulab 132° temperatuuril ja pöörab polaaristatud valguse tasapinna paremale; ta moodustab glükosasoöniga identse osasooni.

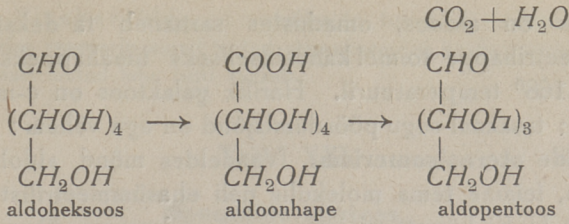
Hapendades broomiga mannoosi saadakse mannoon- ja manno-suhkruhapped. Mannoonhappe laktooni võib naatrium-amalgaami abil taandada mannoosiks ja mannitooliks, samuti nagu glukoonlaktooni — glükoo-siks ja sorbitooliks. Mannosasoön on aga glükosasoöniga identne ning mannoos, fruktoos ja glükooos moonduvad leelises lahuses osaliselt üksteiseks; samuti võib ka glukoonhapet moondada tema stereoisomeeriks — mannoonhappeks: kui mannoonhapet niiske kinoliiniga soendada ühe tunni vältel 140° soojuses, moondub ta osalt glukoonhappeks. Glukoonlaktooni võib aga taandada glükooosiks, järjekult avaneb seetõttu võimalus valmistada glükooosi mannoonhapest ning ka fruktoosist.

Peale kirjeldatud sünteeside heksooside rühmas, mis esiteks võimaldavad heksahüdroksüalcoholidest valmistada heksoose, teiseks ketoose moondada aldoosideks ja vastuoksa aldoosidest omakorda vastavate hapete ja alkoholide kaudu saada ketoose, leidub veel hulk sünteetilisi meetodeid lihtsuhkrute valmistamiseks. Neist käsitleme esmalt tsüaniid-sünteesi.

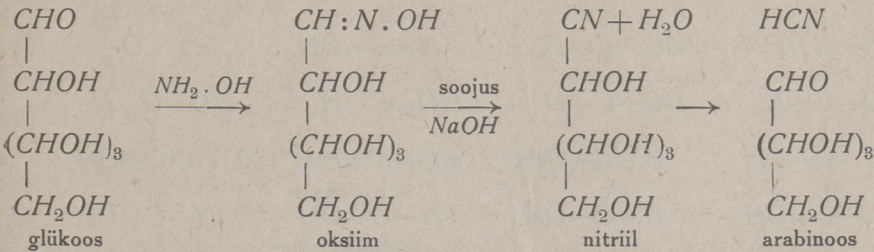
Sinihape liitub kergesti aldoosidega ja ketoosidega (vrld. lk. 81), moodustades tsüaanhüdrüüni. Seebistamisel annab tsüaanhüdrüin ehk nitriil vastava happe, mille molekul on ühe süsinikuaatomi võrra rikkam kui aldoosi või ketoosi molekul. Niisuguse ühealuselise polühüdroksühappe laktoon moondub aga taandumisel hapus lahuses aldoosiks. Tsüaniid-sünteesi abil võib seega pentoosist saada heksoosi, heksoosist — heptoo-si jne.; üldse ühest monoosist valmistada teist, mis on ühe süsinikuaatomi võrra eelmisest rikkam.

Suhkrute degradatsiooni, s. o. kõrgemate suhkrute moondamist süsinikuaesemateks, nagu heksoosi moondamist pentoosiks, võib teostada nelja meetodi abil. Neist peatume ainult kahel, Ruffi ja Wohli meetoditel.

Ruffi järgi hapendatakse aldoosi vesiniku ülihapendiga ja rauassulfaadiga ($FeSO_4$); esmalt moondub aldoos ühealuseliseks „aldoonhappeks“, mille kaltsiumsool hapendamisel laostub süsihapuks gaasiks, veeks ja pentoosiks:

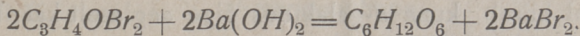


Wohl kasutab suhkrute degradatsiooniks koondatud naatriumhüdroksüüdi toimet glükoosoksiimisse. Nagu aldehüüdid ja ketoonid, nii reageerivad ka aldoosid ja ketoosid hüdroksüülamiiniga. Kui näiteks glükoosoksiimi soendada koondatud naatriumhüdroksüüdi-lahusega, tekib esmalt glükoonhappe nitril, millest kestval soendamisel elimineerub sinihape ja moodustub arabiinoo:



Kirjeldatud moondu mine toimub hõlpsamini, kui oksiimi soendada äädikhappe anhüdriidiga ja tsinkkloriidiga: tekib glükoonhappe nitrili pentatsetüül derivaat; hõbedahapendi ja leelise toimel seebistub pentatsetüülühend ning eraldub sinihape ja moodustub pentoos.

Lõppeks võib monoose keemiliselt valmistada ka formaldehüüdist (lk. 84), akroleiindibromiidist ja glükoolaldehüüdist (Butlerov, Fischer, Fenton). Akroleiindibromiidi kondenseerumist barüütvee toimel võib väljendada järgmise valemiga:

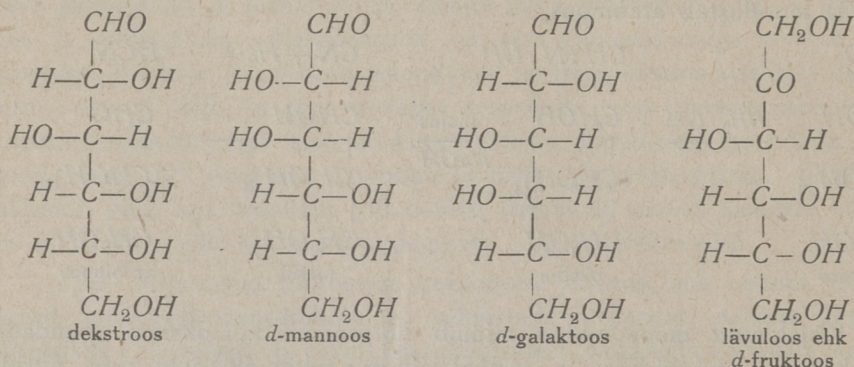


Kõigi ülalnimetatud sünteaside saaduseks osutub inaktiivne ketoos — α -akroos. Selle heksoosi omaduste uurimine näitas, et ta on identne inaktiivse fruktoosiga.

Galaktoos. d-Galaktoos, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, tekib ühes dekstroosiga piimasuhkru ehk laktoosi hüdrolüüsimisel; ta leidub polümeersel kujul — galaktaanina — taimede limas, vetikais ja pektiinides (v. polüsahhariidid). Hapete toimel hüdrolüüsuvad pektiinid galaktoosiks ja arabiinooiks. Galaktoos leidub ka peaaegu, kust teda esmakordselt isoleeris Thudichum ja nimetas tserebroosiks. Sünteetiliselt võib galaktoosi valmistada inaktiivsest manniitoolist ehk dultsitoolist, mis leidub Madagaskari mannas.

Galaktoos on aldoos, omadustes sarnaneb ta dekstroosiga, kuid moondub salpeetrihappe toimel kahealuseliseks limahappeks. Tema kristallid sulavad 168° temperatuuril. Harilik galaktoos on α -modifikatsioon: $[\alpha]_D = +144^\circ$; tasakaal-segu pöördumisjõud on aga vähem: $[\alpha]_D = +80^\circ$.

Heksooside stereoisomerism. Vaadeldes mõnd aldoheksoosi aldehüdalkoholina, leiame tema molekulis neli ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ning Van't Hoffi hüpoteesi järgi peab niisugune ühend eksisteerima kuueteistkümmel stereoisomeersel kujul. Olgugi, et ainult kolm aldoheksoosi esinevad looduses, tuntakse praegu juba neljateistkümmet isomeeri. Emil Fischeri kavandi järgi omavad käesolevas raamatus käsiteldud heksoosid, dekstroos, *d*-mannoos, *d*-galaktoos ja lävuloos järgmisi ehitusvalemeid:



Dekstroosi, *d*-mannoosi ja *d*-fruktoosi neli alkoholset rühma on ruumi täiesti sarnaselt paigutatud, mis tingib suure sarnasuse nende suhkrute omadustes ja, nagu nägime eespool, võib dekstroosi moondada *d*-fruktoosiks. Lävuloos on geneetiliselt seotud *d*-rühma suhkrutega, mille tõttu teda ka nimetatakse *d*-fruktoosiks, olgugi et ta polaaristatud valguse tasapinna pöörab vasemale. Nimetatud kolm heksoosi käärivad tsümaasi mõjul kiirelt, kuna *d*-galaktoos õige aeglaselt käärib ning paljude pärmide toimel üldse ei fermenteerugi.

Entsüümid. Pärmiseenekeste mõjul käärivad dekstroos ja lävuloos, laostudes alkoholis ja süsihappuks gaasiks. Olgugi, et käärimiseks ehk fermentatsiooniks kasutatakse elusaid organisme — seenekesi —, ei etenda organismid ise olulist osa käärimisprotsessis, vaid, nagu näitavad Buchneri katsed, tekitavad käärimise organismide eluprotsesside tagajärjel eritatud ehk sekreteeritud orgaanilised ained. Nende ainete täppis keemiline koosseis on senini tundmatu, neid nimetatakse vanemas kirjanduses käärimist tekitavaiks aineiks ehk lahustuvaiks fermentideks, uueal ajal aga Kühn'e järgi *entsüümideks* ¹⁾.

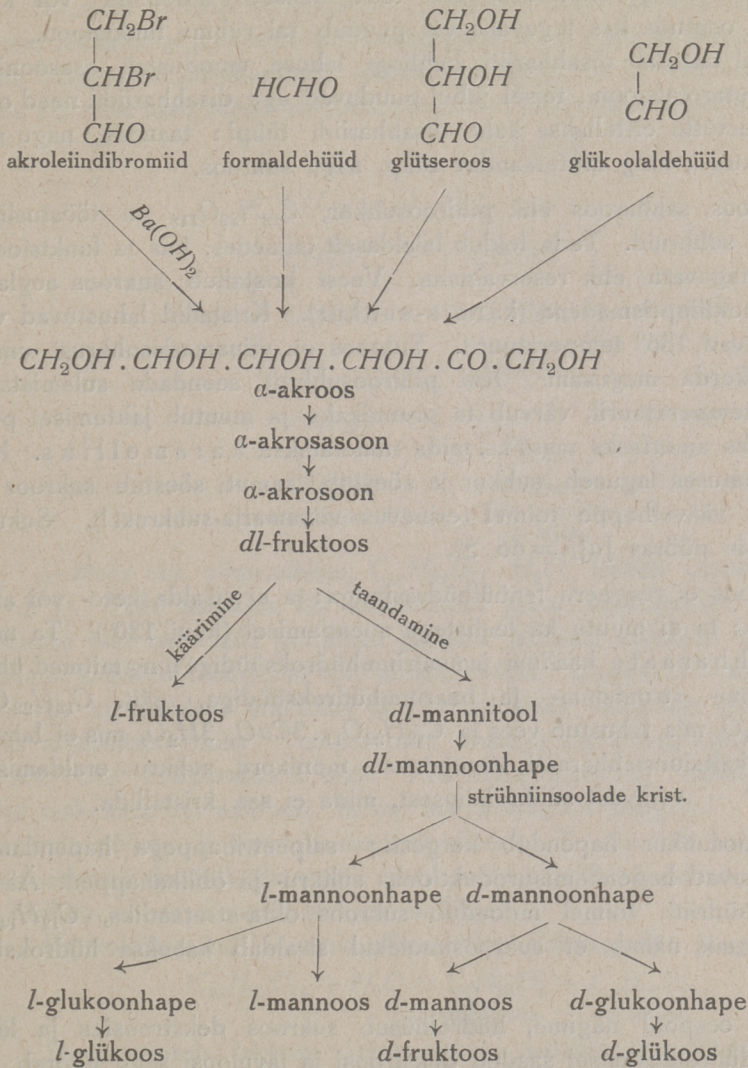
Entsüümid moodustavad veega ja lahendatud alkoholiga kolloidlahuse; lahustest sadestavad neid koondatud alkohol ja ammoniumsulfaadi-lahus. Kuumus hävitab entsüü

1) Kreeka keelest *ένζυμη* = pärmis.

mide teguvõime. Fischer leidis, et entsüümide toime on enam-vähem erilaadiline s. t. teatud entsüüm reageerib ainult teatud stereokeemilise konfiguratsiooniga ühenditega, just nagu võti ainult teatud luku lahti keerab.

Tabel XXI.

Monooside süntees.



Disahhariidid.

Disahhariidid sisaldavad kaksteist süsinikuaatomi ja koostuvad kahest heksoosi jäägist; heksooside jäägid on liidetud hapnikuaatomi kaudu. Teatud mõttes sarnanevad disahhariidid glükosiididega, sest nad lõhustuvad hüdroolüüsivate reaktiivide või entsüümide mõjul heksoosideks, kusjuures üks heksoosimolekul disahhariidis avaldab sama funktsiooni, nagu *d*-glükoos metüülglükosiidides, kuna teise heksoosi aldehüüd- või ketorühm võib osutada kas tegevaks või puudub tal rühma funktsioon. Esi- mesel juhul taandab disahhariid Fehlingi lahuse, moodustab osasooni ja avaldab mutarotatsiooni, teisel juhul puuduvad aga disahhariidil need omadused. Seetõttu eritellakse kaht disahhariidi tüüpi: taandav, nagu maltoos ja laktoos, ning mittetaandav tüüp, nagu sukroos.

Sukroos, sahharoos ehk pilliroosuhkur, $C_{12}H_{22}O_{11}$, on tööstuslikult tähtsamaid suhkruid. Teda leidub laialdaselt taimedes, kus ta funktsioonib peamiselt tagavara- ehk reservainena. Veest kristallub sukroos aeglaselt suurte monokliinprismadena (kandis-suhkur). Kristallid lahustuvad vees hästi; sulavad 186° temperatuuril. Sukroos on viinamarjasuhkrust umbes poolteist korda magusam. Kui pilliroosuhkrut soendada sulamistäpist kõrgemal temperatuuril, värvub ta pruunikaks ja muutub jahtumisel pool- läbipaistvaks amorfseks massiks, mida nimetatakse *karameelli*ks. Kõr- gemas kuumuses laguneb suhkur ja söestub, samuti söestub sukroos ka koondatud väävelhappe toimel (erinevus viinamarja-suhkrust!). Sukroos on paremale pöörav $[\alpha]_D = 66.5^{\circ}$.

Sukroos ei reageeru fenüülhüdrasiiniga: ta ei sisalda keto- või alde- hüüdrühma; ta ei muutu ka leelistega soendamisel (kuni 130°). Ta moo- dustab *sahharaate* kaalium- ja naatriumhüdroksüüdiga ning mitmed ühen- did kaltsium-, strontsium- ja baariumhüdroksüüdiga, näit. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$, mis lahustub vees ja $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$, mis ei lahustu vees. Trikaltsiumsahharaati kasutatakse mõnikord suhkru eraldamiseks „*melassist*“ — venivast suhkrulahusest, mida ei saa kristallida.

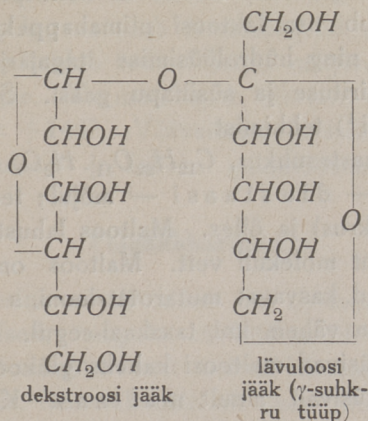
Pilliroosuhkur hapendub kergesti; salpeetrihappega hapendamise puhul osutuvad hapendamisproduktideks suhkru- ja oblikahapped. Äädik- happe anhidriidi toimel moonduv sukroos okta-atsetaadiks, $C_{12}H_{14}O_{11} (CH_3CO)_8$, mis näitab, et sukroosimolekul sisaldab kaheksa hüdroksüül- rühma.

Nagu eespool nägime, hüdroolüüsib sukroos dekstroosiks ja lävu- loosiks. Hüdroolüüsimisel saadud dekstroosi ja lävuloosi segu pöörab po- laaristatud valguse tasapinna pahemale, sest lävuloosi pöördumisjõud on suurem kui dekstroosil: nii siis muutub pilliroosuhkru-lahuse optiline märk

hüdrolüüsimisel, mille tõttu hüdrolüüsimis-saadust veel nimetatakse invertisuhkruks¹⁾ ning hüdrolüüsimisprotsessi — inversiooniks.

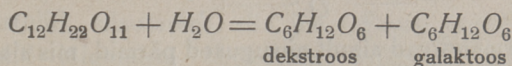
Sukroos ei kääri tsümaasi mõjul, kuid hakkab käärima hariliku pärmimõjul, mis sisaldab tsümaasi kõrval veel teist entsüümi — invertaasi. Invertaas muundab sukroosi invertisuhkruks. Et sukroos lahustub dekstroosiks ja lüvuloosiks ainult peale liitumist ühe veemolekuliga, võib teda vaadelda nimetatud heksooside „anhüdriidina“.

Sukroosi ehituse uurimine on õpetlastelt suuri jõupingutusi nõudnud ja veel tänapäevgi pole kõik üksikasjad tema struktuuris selgitatud. Arvestades kõiki uuemaid saavutusi sukroosireaktsioonide ja -derivaatide omaduste uurimise alal, võime sukroosi struktuuri väljendada järgmise valemiga:



Laktoos ehk piimasuhkur, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, leidub imetajate piimas (3—5%). Teda saadakse kõrvalsaadusena juustu valmistamise puhul. Kui auramise teel koondada petipiima ja lasta jahtuda, sadestub piimasuhkur. Laktoosi kristallid sisaldavad üht molekuli vett. Umbes 100° soojuses hakkab vesi kristallidest eralduma ja 130° soojuses muundub laktoos veevabaks modifikatsiooniks. Temperatuuri tõusuga algab aeglaselt lagunemine ja 170—180° temperatuuril tekib laktokaramell. Laktoos lahustub vees raskemini kui sukroos, ta on nõrga magusa maiguga. Laktoos on paremale pöörav ja ilmutab mutarotatsiooni. Ta taandab Fehlingi lahuse ja moodustab fenüülhüdrasooni; need reaktsioonid tõestavad vaba karbonüülrühma olemasolu piimasuhkru-molekulis.

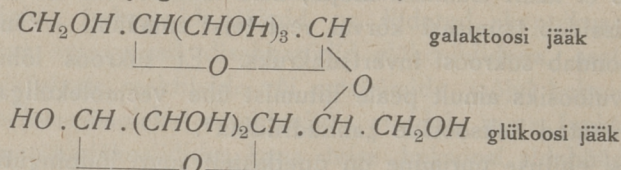
Hüdrolüüsimisel lahustub piimasuhkur dekstroosiks ja galaktoosiks:



Seega osutub laktoos dekstroosi ja galaktoosi anhüdriidiks; selle anhüdridi moodustamisest võtab osa üks karbonüülrühm, teine jääb aga

1) Prantsuse *inverse* — ümberpöördud.

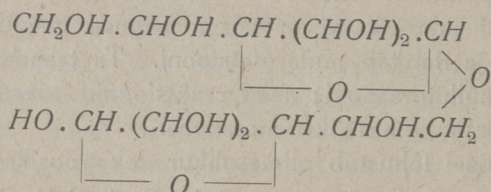
vabaks. Hapendumis- ja metüleerimisproduktide omadusi kõrvutades suuroosi vastavate produktidega ja arvestades ülaltoodud laktoosi reaktsioone saame laktoosi jaoks järgmise ehitusvalemi:



Harilik pärm ei pane piimasuhkrut käärima; teda hüdrolüüsivad ja fermentivad ainult need pärmid (*torulae*), mis sisaldavad eri entsüümi — laktaasi. Nimetatud entsüümi leidub ka kefiiripreparaatides. Kefiiri valmistamisel hapendub osa laktoosi piimahappeks, mis toimib hüdrolüüsivalt laktoosisse, ning hüdrolüüsamise tagajärjel tekkinud monoosid annavad käärimisel piirituse ja süsihappu gaasi. Samad protsessid põhjustavad ka kumõssi¹⁾ tekkimist.

Maltoos ehk linnastesuhkur, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, tekib tähtselt linnastes leiduva entsüümi — diastaasi — mõjul; teda leidub ka tehnilises dekstroosis (tähtlissuhkrus) ja õlles. Maltoos lahustub vees kergesti, tema kristallid sisaldavad üht molekuli vett. Maltoos on paremale pöörav ja tema lahused avaldavad kasvavat mutarotatsiooni, s. t. vast valmistatud lahuse pöördumisjõud on vähem kui tasakaal-segud.

Happed hüdrolüüsivad maltoosi kaheks glükoosimolekuliks; entsüümidest toimib hüdrolüüsivalt ainult maltaas. Kuna maltaas ainult α -glükosiide hüdrolüüsib, osutub maltoos *d*-glükoos- α -glükosiidiks. Nagu laktoos, nii taandab ka maltoos Fehlingi lahuse ja moodustab fenüülhüdrasooni ning osasooni; temas leidub üks tegev karbonüülrühm ja kaheksa hüdroksüüli. Maltoos liitub sinihappega, tekitades tsüaanhüdrini, mis happelisel hüdrolüüsil muundub maltoos-karboksüülhappeks. Maltoos osutub seega aldehüüdiks ja tema ehitust väljendab kõige täpsamini järgmine valem:



Maltoosi fermentivad ainult niisugused pärmid, mis sisaldavad maltaasi.

Looduses esinevate disahhariidide süntees. Vaevarikad katsed valmistada looduslikke disahhariide sünteetiliselt ei ole senini hästi õnnestunud. E. Fischer ja tema

1) Kumõssi valmistatakse hobusepiimast.

kaastöölised valmistasid küll mõned disahhariidid, kuid nende hulgas ei leidu ühtki, mis oleks identne looduslike suhkrutega. Ainult entsüümi — emulsiini — abil õnnestus prantslasel Bourquelot'l sünteesida glükoosist gentiobioosi. *Gentiobioos* leidub trisahhariidina — gentianoosina — paljude taimede juurtes. Ta sarnaneb omadustes maltoosiga ja teda vaadeldakse kui *d*-glükoos- β -glükosiidi.

Tri- ja tetrasahhariidid. Trisahhariididest on tähtsamaid *raffinoos*, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$; ta leidub suhkrunaeris, puuvilla-seemneis j. m. Harilikult saadakse teda puuvilla-seemne kookidest: koogid ekstraheeritakse veega, vesilahusest sadestatakse raffinoos baariumsoolana. Veevabad raffinoosikristallid sulavad 118—119° temperatuuril; $[\alpha]_D = +104.5^\circ$. Tugevad happed hüdrolüüsivad raffinoosi dekstroosiks, lävuloosiks ja galaktoosiks. Keemiliselt sarnaneb raffinoos sukroosiga.

Stahüoos, $C_{24}H_{42}O_{21}$, esindab tetrasahhariide; ta on laialdaselt levinud taimeriigis, näiteks leidub teda *Stachys tubifera*'s, *Lamium album*'is, valge jasmiini okstes jne. Ta moodustab läikivaid värvituid kristalle, s. t. ga 167—170°; $[\alpha]_D = +148^\circ$. Väävelhape hüdrolüüsib stahüoosi üheks dekstroosi-, üheks lävuloosi- ja kaheks galaktoosimolekuliks.

Polüsahhariidid.

Polüsahhariidid esinevad nii taime- kui ka loomariigis, nad on suure molekulikaaluga amorfsed, maiguta süsihüdraadid. Nende molekuli täppis suurus on senini teadmata, sest nad ei lahustu harilikes solventides; mõni neist, nagu tärklis, lahustub näiliselt vees, kuid moodustab seejuures kolloidaalse lahuse. Polüsahhariidide koosseisule vastab valem $(C_6H_{10}O_5)_n$. Hüdrolüüsides hapetega polüsahhariide lõhustuvad nad lõplikult nagu disahhariididki monoosideks; seetõttu peeti neid viimase ajani heksooside või pentooside polümeriseerunud anhüdriideks. Uuemad uurimused näitavad aga, et polümeersete süsihüdraatide ehitusühikud või „tuumad“ osutuvad di-, isegi trisahhariidide jääkideks.

Polüsahhariide käsitlev kirjandus on väga suur, kuid sellest hoolimata puuduvad alles usaldustäratavad andmed polüooside molekuli ehituse kohta. Seda asjaolu põhjustavad raskused, millega on seotud polüooside struktuuri uurimine.

Tärklis. Tärklis leidub peaaegu igas taimes, eriti rikkalikult sisaldavad teda aga mõnede taimede toidutagavara aidad — seemned ja juurikad —, näit. kartulid, nisuterad, riis jne. Eestis valmistatakse tärklis kartulitest: kartulid lõigatakse õhukesteks lõikudeks või peenendatakse mõnel muul teel; kartulimassi pestakse ehk „uhetakse“ veega, mis mehaaniliselt endaga kaasa viib tärklise. Saadud piimjas vedelik jäetakse settima anumaisse, kus tärklis aeglaselt põhja langeb.

Tärglis esineb taimedes terakestena, millede kuju ja suurus oleneb taimeliigist; mikroskoobilisel vaatlusel võib sageli määrata tärglise päritolu. Tärglist tarvitatakse toiduks, pesu „tärgeldamiseks“ ja dekstroosi valmistamiseks. Päritolu järgi erinevad ka üksikute tärgliseliikide omadused: tekstiiltööstus ja pesukojad eelistavad riisitärglist, samuti kasutatakse riisitärglist ka puudri valmistamiseks. Palmitärglis, *s a a g o*, mida toiduks tarvitatakse, ainult punsub kuumas vees, kuna ta terakuju alal hoidub.

Veega keetmisel punsuvad tärgliseterad ja moodustavad sültja massi, tärglikliistri. Külma soolahappe või sooja lahjendatud kaaliumhüdrosüüdi kestval toimel muutub tärglis vees lahustuvaks. Soendades tärglist lahjade hapetega hüdrolüüsib ta esmalt dekstriiniks ja maltoosiks, lõplikult aga dekstroosiks. Diastaas moondab tärglise maltoosiks. Jood värvib tärglise siniseks; värvus kaob kuumuses, regenereerub aga jahtumisel uuesti. Tärglis ei taanda Fehlingi lahust ega reageeri fenüülhüdraasiiniga. Umbes 200° kuumuses moondub tärglis dekstriiniks¹⁾.

Dekstriini ehk taimeliimi võib veel valmistada soendades salpeetrihappega niisutatud tärglist kuni 140°-ni. Sel teel saadud dekstriin on kollakat värvi. Dekstriini täppis molekulikaal on teadmata; arvatakse, et ta esineb mitmes modifikatsioonis. Dekstriinid osutuvad liimitaoliseks amorfseks massiks. Nad lahustuvad külmas vees, moodustades nõrga magusa maiguga siirupit. Siirup kleebib hästi, teda tarvitatakse postmarkide liimina, riidetrükkimisel, õlle valmistamisel ja kompevitööstuses.

Nagu nimi ütleb, on dekstriin paremale pöörav. Mõni dekstriini liik reageerib fenüülhüdraasiiniga ja taandab Fehlingi lahuse. Joodilahusega annavad dekstriinid igaüks erivärvuse.

Ling ja Nanji järgi koostuvad tärgliseterakesed kahest osast: polümeriseerunud amüloosist ja amülopektiinist: amüloos ei želatineeru ega sisalda elektrolüüte; just amüloos värvub siniseks joodilahusega segunemisel, — ta hüdrolüüsib kergesti maltoosiks. Amülopektiin želatineerub ja sisaldab estrina fosforhapet (umbes 0.175% P_2O_5), ta on elektronegatiivne ja joodilahus värvib ta lillaks.

Kartulitärglisest õnnestus *Schardinger* il *bacillus macerans*'i toimel eraldada kristalseid polüamüloose. Tetra-amüloos, $(C_6H_{10}O_5)_4$, ehk α -dekstriin moodustab heksagonaalseid kristalle; heksa-amüloosi ehk β -dekstriini kristallid on rombilised. *Karrer* järgi on tärglise elementaar molekuli kaal umbes 2000, kuna kolloidlahustes esinevate kartulitärglise „primaarosakeste“ ehk „micell'ide“ kaal ulatub 32 000.-ni.

Glükogeen, $(C_6H_{10}O_5)_n$, on süsihüdraat, mis loomorganismes täidab tärglise aset. Esmakordselt leidis teda Claude Bernard maksas; glükogeen näib aga korrapäraselt esinevat igas arenevas rakus. Paljud

1) Leivakoorukeste magus maik oleneb dekstriinist, mis tekib tärglisest ahju kuumuses.

alamad taimed, nagu seemed, sisaldavad ka glükogeeniga sarnast või identset ainet, taimglükogeeni. Glükogeen osutub valgeks amorfseks pulbriks, veega annab kolloidlahuse; $[\alpha]_D = +191^\circ$. Ta ei taanda Fehlingi lahust ja sarnaneb keemiliselt tärklisega, kuid joodlahuse mõjul värvub ta lillakaspruuniks. See värvus oleneb aga reaktsiooni tingimustest ja glükogeeni liigist: näiteks, värvub lihaste glükogeen lillaks, maksa glükogeen aga kastanpruuniks. Happed hüdrolüüsivad glükogeeni dekstroosiks.

Emdendi järgi põleb glükogeen töötavas lihases piimahappeks; laostumise vaheaineks osutub heksoos-difosforhape, n. n. laktatsidogeen.

Inuliin on tärklisesarnane, valge pulber, sulab umbes 178° soojuses ja pöörab polaaristatud valguse tasapinna pahemale: $[\alpha]_D = -38^\circ$. Ta on reservainena taimedes õige laialdaselt levinud, eriti rohkesti leidub teda sügisel mõnede taimede juurikais, näit. jorjeni, siguri j. m. juurikais.

Inuliin lahustub kuumas vees ja hüdrolüüsib kiiresti soendamisel lahjendatud hapetega; hüdrolüüsimisproduktiks on lävuloos; vaheproduktide tekkimist ei ole tähele pandud. Inuliin ei värvu joodlahuse mõjul.

Tselluloos. Tselluloos ehk kiuaine on taime elu tähtsamaid saadusi; temast koostuvad taimerakkude seinad. Mõned taimed sisaldavad tselluloosi peaaegu puhtal kujul, enamalt jaolt on ta aga ühendatud teiste ainetega. Neist lisandeist võib teda eraldada keemiliste reaktiivide toimetel. Puundist (puust) valmistatakse tselluloosi mitme meetodi abil, näit. kuumendades puulaastusid kaltsiumbisulfiit-lahusega rõhu all või vahelduvalt toimides puundmassisse, õlgedesse jne. naatriumhüdrosüüdi ja klooriga. Nimetatud reaktsioonide tagajärjel vabaneb tselluloos ligniinist, vaikudest j. m. aineist. Haavavatt ja õhuke kurnamispaber osutuvad peaaegu puhtaks tselluloosiks; pestes kurnamispaberit naatriumhüdrosüüdiga, soolahappega, veega ja alkoholiga saadakse puhas tselluloos. Ka puhtas tselluloosis püsib puidukoe kiuline ehitus. Tselluloos ei lahustu harilikes lahustajais; ta lahustub ainult vasehüdrosüüdi-ammoniaagi lahuses (Schweitzeri reaktiiv). Happed ja soolad sadestavad Schweitzeri reaktiivis lahustunud tselluloosi sültja massina, mis kuivamisel muutub amorfseks pulbriks.

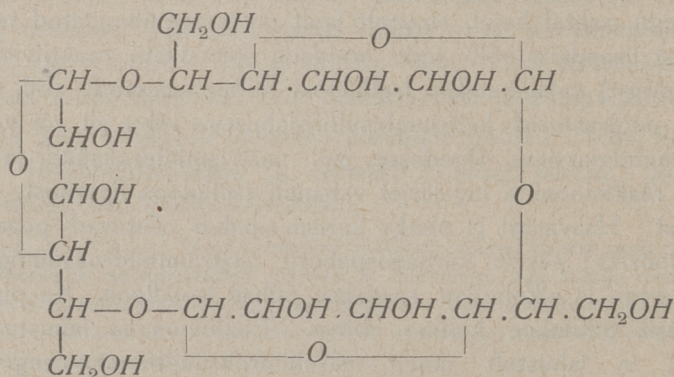
Hapetega keetes hüdrolüüsib tselluloos kvantitatiivselt dekstroosiks. Koondatud väävelhape moonstab tselluloosi kolloidaalseks modifikatsiooniks — amüloidiks. Seda reaktsiooni kasutatakse pärgamentpaberi valmistamiseks. Koondatud salpeetrihappega moodustab tselluloos estreid. Tselluloostriintraat osutub tugevajõuliseks lõhkeaineks ja teda nimetatakse pauk-puuvillaks ehk püroksüliiniks. Vastavalt reaktsiooni tingimustele võib „tselluloosi tuum“ ka vähem salpeetrihappe jääkide sisal-

dada; madalamad salpeetrihappe estrid lahustuvad alkoholis ja eetris. Nende lahust alkohol-eetri segus nimetatakse kolloodidumiks. Ka äädikhappe anhütriidi toimele tekitab tselluloos estreid; neist on tööstuslikult tähtsamaid *tselluloostriatsetaat*, $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$, mida tarvatakse filmi- ja päevapildi-tööstuses ning isolatsioonainena.

Leelise ja väävelsüsiniku segus lahustub tselluloos, moodustades ksantogenaate (vaata väävelühendid); seda venivat lahust nimetatakse tööstuses viskoosiks ja ta omab suurt tähendust kunst-kiudainete valmistamisel (Cross ja Bevan).

Juhtides tselluloosi salpeetrihappu estrite lahust eeteralkoholis peene joana vette tekivad siidiläikega peened niidid, n. n. kunstsiid (Char-donnet). Lahjendatud leelilahused ei reageeri tselluloosiga tunduvalt, kuna ta koondatud naatriumhüdroksüüdi-lahusega annab naatriumühendi; vesi laostab selle ühendi, sadestades tselluloosi hüdraadina.

Tselluloos ei sisalda tegevaid aldehüüd- ja ketorühmi; küll leiame temas aga alkoholiseid hüdroksüüle, nagu tõestab reaktsioon äädikhappe anhütriidiga. Aastakümneid kestnud uurimuste tulemusena esitas Irvine järgmise valemi tselluloosi ehitusühiku ehk „tuuma“ jaoks:



Seega ei ole aga kaugeltki veel kõik üksikasjad tselluloosimolekuli ehituses selgitatud ja hulk küsimusi ootab alles lahendamist.

Puuaine sisaldab peale tselluloosi veel „tüviainet“ ehk ligniini. Ligniin esineb arvatavasti liidetuna tselluloosiga, moodustades lignotselluloosi. Teda võib leida erireaktsioonide abil, näit. värvub ligniin kollaseks soolahapu aniliini toimele; floriglutsinooli ja soolahappega tekitab ta punase värvuse. Hüdrolüüsimisel lõhustub ligniin pentoosideks.

Puund sisaldab veel 8–10% kumm- ehk liim- ainet, mis osutub süsihüdraatide seguks. Hüdrolüüs lõhustab kumm-ained pentoosideks ja heksoosideks. *Araabikummi* ehk *arabiin* on pool-läbipaistev vaigusarnane aine, mida eritavad paljud taimed. Ta hüdrolüüsib arabiiniks. *Ksülaani* ehk puukummi leidub paljude taimede kooses.

Häpetega hüdroolüüsidest annab ta ksüloosi, häpetega destilleerides saadakse furfurool (heterotsüklikiline ühend).

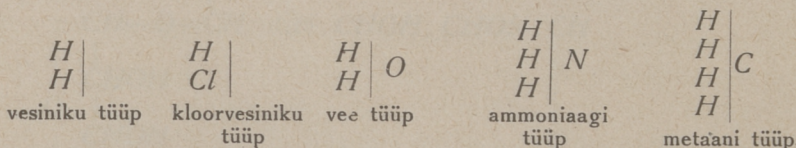
Paljud puuviljad, nagu õunad, pirnid j. t., ning marjad sisaldavad *pektiinaineid*. Puuvilja- ja marjamahlade želatineerumine on pektiinaineist; hüdroolüüsimisel lõhustub pektiin pektiinhappeks. Pekiinhape ja tema kaltsiumisool hüübuvad või želatineeruvad, kui puuvilja keeta veega või kui puuviljamahlal lastakse hanguda (külmuda). Kui keetmine kaua vältab, hüdroolüüsub pektiinhape omakorda vee toimel ja puuvilja- või marjamahl kaotab želatineerumisvõime. Pekiinained sarnanevad omadustes *di-* või polüsahhariididega; nad sisaldavad galakturoonhapet, $C_6H_{10}O_7$, mis arvatavasti etendab tähtsat osa taimeainete ehituses.

Lämmastikühendid.

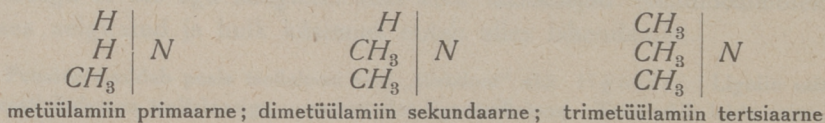
XVII peatükk.

Amiinid.

Orgaanilise keemia arenemise alul püüti orgaaniliste ühendite koosseisu selgitada radikaalide abil (lk. 19.) Peagi selgus aga, et radikaalide õpetusega keerulisema koosseisuga ühendite tekkimist ei saa seletada ja prantsuse õpetlased Dumas ja Gerhardt esitasid uue hüpoteesi orgaaniliste ühendite ehituse ja tekkimise selgitamiseks. Selle hüpoteesi järgi kuulusid kõik orgaanilised ühendid nelja tüüpi: 1) vesiniku, 2) halogeenvesiniku, 3) vee ja 4) ammoniaagi tüübid. Esialgseile neljale tüübile seltsis hiljemini veel metaani tüüp. Graafiliselt väljendati neid tüüpe järgmiselt:



Tüüpide õpetus aitas selgitada paljude mitme asendaja rühmaga ühendite koosseisu ja isegi ennustas uute ühendite tekkimist. Näiteks, metüülamiini puhul ütleb radikaalide hüpotees, et see ühend koostub metüülist ja amiinrühmast: $CH_3 \cdot NH_2$. Tüüpide hüpotees kinnitab sama tõsiasja, kuid ennustab veel kahe metüülamiini olemasolu, sest ammoniaak sisaldab kolme vesinikuatomit. Need ühendid on järgmised:

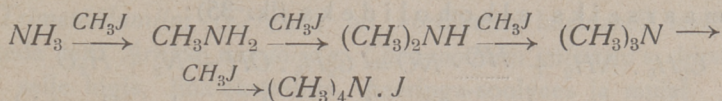


Katse tõestas seda oletust täielikult. Uusi ühendeid leiutades selgus, et ka tüüpideõpetus puudulik on ja tema asemele astus ühendite ehituse õpetus ehk stereokeemia. Meetodiliselt ei puudu tüüpide õpetusel siiski ka tänapäev oma tähendus. Käsitelles amiine ammoniaagi derivaatidena, eritellakse kolme amiini tüüpi: *primaarsed*, nagu CH_3NH_2 , *sekundaarsed*,

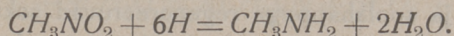
nagu $(CH_3)_2NH$, ja *tertsiaarsed*, näit. $(CH_3)_3N$. Samuti võib ka ammooniumühendite, näiteks ammooniumhüdrosüüdi vesinikuaatomeid asendada alküülradikaalidega, kusjuures tekivad kvaternaarsed ehk neljas-ammoonium-alused, näiteks tetrametüülammooniumhüdrosüüd, $(CH_3)_4N.OH$.

Nagu etüülamiini puhul tähendatud (lk. 35) osutuvad alifaatsed amiinid tugevaiks aluseiks; madalamad homoloogilise rea liikmed on gaasid, kõrgemad aga vedelikud või tahked kehad. Molekulikaalu kasvamisega kahaneb lahustuvus vees. Madalamate amiinide lõhn sarnaneb ammoniaagi lõhnaga, millega seltsib veel heeringa või kalarapete lõhn. Ammoonium-alused on tahked kehad; nende aluselisis on sama tugev kui kaalium- või naatriumhüdrosüüdil.

Kahe tähtsama amiinide valmistamismeetodiga tutvusime juba sissejuhatavas osas (V peatükk); need on amiinide saamine 1) nitriilide taandamisel ja 2) alküülhaliidide toimel ammoniaagisse (Hofmanni meetod). Hofmanni meetodi abil võib kõiki amiine ja ammoonium-aluseid valmistada:

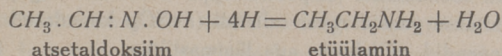


Kui reaktsiooniks küllaldaselt on võetud alküüljodiidi, ei peatu reaktsioon mõnel kindlal ühendil, vaid tekib amiinide segu. See on Hofmanni meetodi puudus, ja puhtaid amiine valmistatakse meelsamini erimeetodite abil. Näiteks, valmistatakse primaarseid amiine nitroühendite taandamisel:

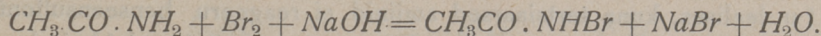


Seda reaktsiooni kasutatakse peamiselt primaarsete aromaatsete amiinide valmistamiseks.

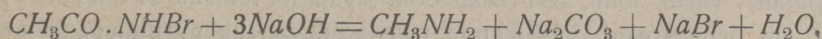
Nitroühendite asemel võib ka muid lämmastikühendeid tarvitada primaarsete amiinide valmistamiseks, nagu oksiime ja hüdrasoone:



Hofmann leidis veel erimeetodi primaarsete amiinide valmistamiseks: hapete amiididest broomi ja leelise toimel. Kui näiteks broomiga ja naatriumhüdrosüüdi-lahusega toimida atsetamiidisse, moodustub vaheproduktina atsetbroomamiid:



Soendades seda ühendit küllaldase hulga naatriumhüdrosüüdiga tekib primaarne amiin, mis sisaldab süsinikku ühe aatomi võrra vähem kui amiid:

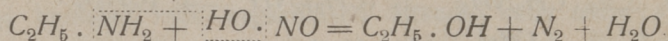


Toimides vahelduvalt erinevate alküülhaliididega ammoniaagisse, moodustuvad sega-amiinid, nagu $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)N$. Sega-amiinide puhul esineb sageli erilaadiline isomerism, n. n. metameeria, mis on tingitud ainult lämmastikuga seotud alküülradikaalide erinevusest. Näiteks valemile $C_4H_{11}N$ vastavad kaks metameerset amiini: $(CH_3)(C_3H_7)NH$ ja $(C_2H_5)_2NH$. Metameerseid ühendeid leidub ka estrite hulgas, näiteks, $CH_3 \cdot O \cdot C_5H_{11}$ (metüülamüleeter) ja $C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$ (etüülbutüüleeter).

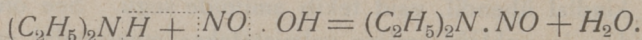
Keemiliselt sarnanevad amiinid oma tüübilise esindajaga-etüülamiiniga. Nad liituvad halogeenvesinikhapetega, moodustades ammoonium-aluseid; samuti ühinevad nad ka pikriinhapetega. Ammoonium-alused sarnanevad harilikkude ammooniumsooladega ja tekitavad kompleksühendeid plaatinakloriidiga ja kloorkullaga, nagu raskestilahustuv kollane kloorplatinaat — $[NH_3(CH_3)Cl]_2PtCl_4$ — ja kristalne klooramaat — $NH_3(CH_3)Cl \cdot AuCl_3$.

Amiinide tüüpide eritlemiseks kasutatakse salpeetrishapet.

Primaarsed amiinid moonduvad salpeetrishappe toimele primaarseiks alkoholideks (lk. 35):



Sekundaarsed amiinid moodustavad salpeetrishappetega nitroosühendeid ehk nitroosamiine:



Nitroosamiinid osutuvad keskseteks, kollakaiks vedelikeks. Soendades neid alkoholi ja soolahappetega regenereeruvad sekundaarsed amiinid. Tertsiaarsetesse amiinidesse ei toimi salpeetrishappe.

Salpeetrishappe tekitamiseks tarvitatakse naatriumnitriiti hapus lahuses. Mõned tertsiarsed amiinid oksüdeeruvad salpeetrishappe toimele. Primaarsete amiinide puhul ei saa gaasi eraldumist pidada kindlaks reaktsiooni tunnuseks, sest kui lahuses leidub tertsiarne amiin, eralduvad soendamisel (salpeetrishappe laostumise tagajärjel) lämmastikuhapendid. Sel juhul juhitakse gaasid rauas-sulfaadi ($FeSO_4$) koondatud lahusesse, mis absorbeerib lämmastikuhapendid, ei lahusta aga lämmastikku.

Amiinide eritlemiseks võib eduga tarvitada ka benseensulfonüülkloriidi, $C_6H_5SO_2Cl$. Primaarsed amiinid moodustavad nimetatud kloriidiga asendatud sulfoonamiidi, mis lahustub naatriumhüdrosüüdis; amiid, mis tekib kloriidi toimele sekundaarsesse amiinisse, ei lahustu leelises, kuna tertsiarsed amiinid ei reageeru benseensulfonüülkloriidiga (Hinsbergi meetod). Primaarsete amiinide leidmiseks kasutatakse karbüülaamiin-reaktsiooni. Kui primaarseid amiine soendada kloroformiga ja kaaliumhüdrosüüdi alkoholilahusega, tundub omapärane, vastik lõhn, sest reaktsiooni tagajärjel tekivad isonitriilid. Need on isomeersed harilikkude tsüaniididega ehk nitriilidega ja nende

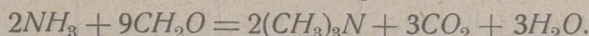
koosseisu võib väljendada järgmise üldvalemiga: $R-N \equiv C$. Isonitriid¹⁾ on kõik ebameeldiva lõhnaga.

Amiinid. Metüülamiinid leiduvad looduses; kõige lihtsam neist — metüülamiin, CH_3NH_2 , esineb lämmastikku sisaldavate orgaaniliste ühendite laostumisproduktides, kondiõlis, puutõrvas ja koos di- ning trimetüülamiiniga heeringa-soolvees. Teda on leitud ka taimedes, näit. *Mercurialis perennis*'es.

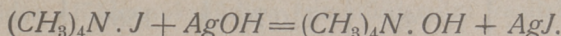
Metüülamiin on gaas, ta lahustub väga hästi vees: üks ruumala vett absorbeerib 1150 ruumala metüülamiini 12.5° temperatuuril; ta põleb kollaka leegiga. Metüülamiini vesilahus sadestab raskete metallide hüdroksüüde; mõned neist hüdroksüüdidest lahustuvad uuesti metüülamiinilahuses, kui seda lahust on rohkesti võetud.

Dimetüülamiini, $(CH_3)_2NH$, leidub puuäädikas ja guanos. Hõlpsasti võib teda valmistada dimetüülaniliinist (vaata aromaatsed amiinid). Keemiliselt sarnaneb ta metüülamiiniga. Harilikul temperatuuril on ta gaas; keeb vedelikuna 7.4° soojuses.

Trimetüülamiin, $(CH_3)_3N$, on võrdlemisi laialdaselt levinud looduses; teda leiti *Arnica montana*'s, *Chenopodium vulvaria*'s, kirsioites jne., peale selle higis, liha-ekstraktis, heeringa-soolvees ja mujal. Tehniliselt valmistatakse teda suhkrunaeri jätete kuival destilleerimisel. Destillaadis leidub peale trimetüülamiini ka dimetüülamiini. Laboratoorselt valmistatakse trimetüülamiini formaldehüüdist ja ammoniumkloriidi vesilahusest; segu soendatakse rõhu all, 120–160° temperatuuril:

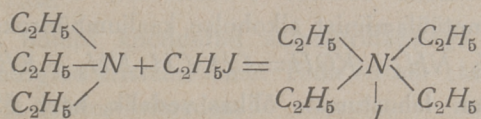


Tetrametüülammooniumhüdroksüüdi, $(CH_3)_4N.OH$, saadakse tetrametüülammooniumjodiidist, kui jodiidi loksutada vees suspendeeritud hõbedahapendiga:



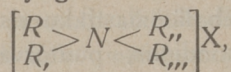
Saadud ammonium-alus osutub hügrokoopseks kristalseks aineks. Amiinide soolad ja ammonium-alused on vesilahuses ioniseerunud ja sarnanevad seetõttu anorgaaniliste sooladega.

Ammoonium-alused omavad erilist tähendust lämmastiku valentsi uurimustes. Kvaternaarseste ammoniumsoolade tekkimise puhul muutub ka lämmastikuaatomi valents kolmeväärilisest viievääriliseks, näiteks



1) Isonitriile nimetati varemini ka karbülamiinideks.

Ammooniumsoolad on vesilahuses ioniseerunud ja joodi võib sadestada hõbedaga. Werner'i koordinatsiooniteooria järgi võib niisuguseid kompleksühendeid kujutada järgmise üldvalemiga:



kus R on käesoleval juhul orgaaniline radikaal ja X mõni anioon, nagu jood; sulgudes märgitud aatomite kompleks osutub katiooniks. Katioonis asuv lämmastik on seega koordinatiivselt neljaväärne. Kui esindatud üldvalemis kõik orgaanilised radikaalid üksteisest erinevad (ilma et ükski neist sisaldaks ebasümmeetrilist C -aatomit) osutub lämmastikuaatom ebasümmeetriliseks ja ammooniumsool on niisugusel juhul optiliselt tegev. Orgaaniliste ühendite optiline teguvõime oleneb üldiselt molekulaarsest ebasümmeetriast, aga mitte üksinda süsinikuvalentsist. Optiliselt tegevaid aineid leiame nii lämmastik- kui ka fosfor-, seleen- ja silütsium-orgaaniliste ühendite hulgest.

Kuumendamisel lõhustub kvaternaarne ehk kvartaarne ammooniumjodiid tertsiaarseks aluseks ja alküüljodiidiks.

Amiinide keemistäppide sõltuvust ehitusest ja süsinikusisaldumisest selgitab tabel XXII.

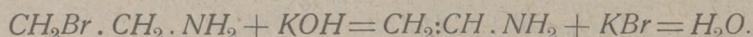
Tabel XXII.
Amiinide keemistäpid.

Alküülradikaal	Primaarne	Sekundaarne	Tertsiaarne	Kvartaarsed ammooniumalused
Metüül . . .	— 6.5°	7.4°	3.5°	Kristalsed
Etüül . . .	16.6°	56°	90°	
<i>n</i> -Propüül . . .	49°	110.7°	156°	
<i>n</i> -Butüül . . .	76°	161°	214°	
<i>n</i> -Oktüül . . .	180°	297°	366°	

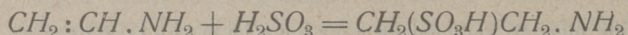
Amiinid on veest kergemad.

Amiinide derivaadid: amiinalkoholid ja sulfoonhapped.

Küllastumata amiine esindab *vinüülamiin*, $CH_2=CH.NH_2$, mida valmistatakse broometüülamiinist alkoholse kaaliumhüdrosüüdi toimetel:



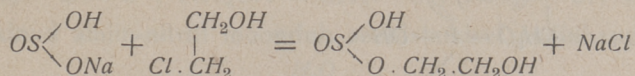
Vinüülamiin on lahustumata õlikas vedelik, keeb 55–56° soojuses. Küllastumata ühendina liitub ta halogeen-vesinikhapetega ja väevlishapetega:



See liitumisprodukt, amiinetüülsulfoonhape, on identne Gmelini (1824) leiutatud tauriiniga. Liidetuna hoolihappega¹⁾, n. n. taurohoolihappena, leidub tauriin härja ja teiste loomade sapis; ka teistes organites, neerudes, kopsus j. m. leidub tauriini. Ta kristallub monokliinprismadena; kristallid lahustuvad vees, ei lahustu aga akoholis. Tauriin osutub nii amiiniks kui ka sulfoonhappeks; tema molekulis keskenduvad vastastikku amiin- ja sulforühmad, milletõttu tauriin avaldab kesksel reaktsiooni. Salpeetrishape toimetel asendub primaarne amiinrühm hüdroksüüliga ja tekib *isätioonhape*, $CH_2(SO_3H)CH_2.OH$.

Isätioonhape on etüülväävelhappe (lk. 17) isomeer, kuid ta ei seebistu. Harilikult osutub ta venivaks vedelikuks, kuid seisemisel hangub ta kristalseks massiks. Ühealuselise happena moodustab ta soolasid, estreid jne.

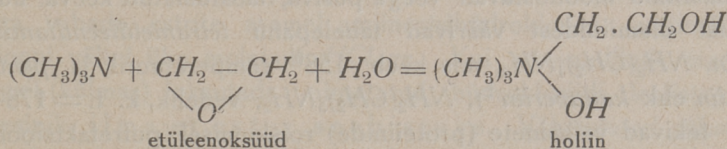
Isätioonhapet võib valmistada väävlisapust naatriumist ja glükookloorhüdriniist:



Toimides isätioonhappesse fosforpentakloriidiga, asenduvad hüdroksüülid klooriga. Saadud dikloorderivaadis ($CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$) regeneerub vee toimetel väävliga seotud hüdroksüül ja moodustub klooritüülsulfoonhape, $CH_2Cl.CH_2SO_3H$. Kui nimetatud hapet soendada ammoniaagiga, tekib tauriin.

Loomade peaaigus, sapis, närvikoes, munakollases j. m. leiduvad liitühendid, letsitiinid; need hüdroolüüsuvad harüütvee toimetel ammoonium-aluseks, holiiniks, palmitiin-, steariin- või õlihappeiks ning glütserofosforhappeks.

Holiin ehk *oksetüültrimetüülammooniumhüdroksüüd*, $HO.CH_2.CH_2N(CH_3)_3.OH$, on raskesti kristalluv aluseline aine. Platinakloriidiga moodustab ta kollakaspunase kaksiksoola. Holiini leidub ka taimedes, nagu humalais, mõnedes seemneis ja seentes. Sünteetiliselt valmistab holiini Wurtz, toimides etüleenoksüüdiga trimetüülamiini vesilahusesse:



Etüleenoksüüdi asemel võib tarvitada ka etüleenglükool-kloorhüdrini, $CH_2OH.CH_2Cl$.

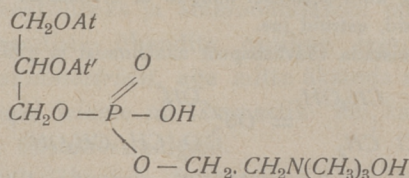
Hapendades holiini koondatud salpeetrisahpaga tekib *muskariin*, $C_5H_{15}O_3N$, väga mürgine kristalne aine. Teda leidub „kärbseseenes“ (*Agaricus muscarius*) ja teistes taimedes.

1) Kreeka χολή (choli) = sapp.

Keetes holiini joodvesinikhappega¹⁾ eraldub oksetüülrühmast vesi ja moodustub vinüülradikaali sisaldav *vinüültrimetüülammooniumhüdrosüüd* ehk *neuriin* (nevriin), $(CH_3)_3N(CH:CH_2)OH$; ta on püsiv ainult lahustena ja sooladena. Neuriini saadakse ka peaajust, teda leidub ka mädanenud lihas, laipades jne. Tähelepanu väärib asjaolu, et mittemürgisest holiinist ainult veemolekuli eritades tekib äärmiselt mürgine neuriin: võrdlemisi väike muudatus molekuli ehituses tingib suure vahe füsioloogilises mõjus.

Letsitiinid on närvainet ja peajaaju iseloomustavad ühendid. Nad osutuvad vahasarnaseks, kristalseks massiks, mis lahustub eetris ja alkoholis; vees punsuvad nad opalestseerivaks vedelikuks.

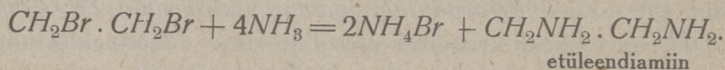
Letsitiinide koosseisu võib väljendada järgmise üldvalemiga:



At ja *At'* tähistavad palmitiin-, steariin- või õlihappe radikaale. Holiin esineb letsitiinis estrina. Et letsitiinis nii happe- kui ka aluseline hüdrosüülid on vabad, moodustab ta sooli aluste ja hapetega.

Diamiinid. Amiine võib käsitleda ka süsivesinikkude asendusproduktidena. Sel juhul võib ühe või enam vesiniku-aatomeid asendada amiinrühmadega ja tekivad di- ning polüamiinid.

Kui etüleenbromiidisse toimida ammoniaagiga, tekib etüleendiamiin:



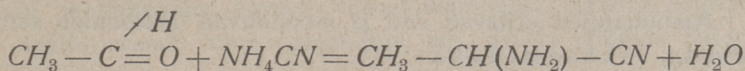
See kõige lihtsam diamiin on nõrga ammoniaagilõhnaga vedelik, keeb 117° temperatuuril. Keemiliselt sarnaneb ta primaarsete amiinidega. Mõned diamiinid moodustavad veega püsiva, laostumatult keeva, hüdraadi. Kõrgemaist diamiinidest väärivad tähelepanu *tetrametüleendiamiin* ehk *putrestsiin*, $NH_2(CH_2)_4NH_2$, mis keeb 158° temperatuuril, ja *pentametüleendiamiin* ehk *kadaveriin*²⁾, $NH_2(CH_2)_5NH_2$, vedelik, k. t. = 178—179°. Mõlemad tekivad valkainete (proteiinide) roiskumisel (putrefaktsioonil) või bakterite toimetel. Kadaveriini leidub laipades. Neid mädanemisel tekkivaid aluselisi aineid, milledest paljud osutuvad mürgisteks, nimetatakse *ptomaiinideks*. Sünteetiliselt võib kadaveriini valmistada 1,5-dikloorpentaanist ja ammoniaagist või taandades trimetüleentsüaniidi.

1) Tegelikult toimub reaktsioon kahes järgus: a) esmalt tekib joodvesinikhappe toimeelne liitprodukt, jodiid, mis (b) niiske hõbedahapendi toimetel moonduv neuriiniks.

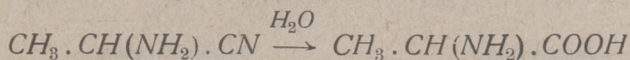
2) *Ladina* *cadaver* — laip. ↓

Amiinhapped.

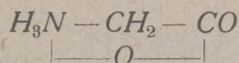
Amiinhapped on ühendid, mis sisaldavad kaht tüübilist rühma: amiin- ja karboksüülrühmi. Peale puhtkeemilise huvi, mida äratavad niisugused kahte viisi funktsioonivad ühendid, omavad amiinhapped veel suurt füsioloogilist tähendust, esinedes sageli proteiinide lõhustumissaadustena. Paljusid neist võib valmistada loodussaadustest, näit. liimi, kaseiini j. m. a. keetes hapete või leelistega. Nii saadakse peamiselt α -amiinrasvahappeid. Sünteetilisest üldmeetoditest käsitlesime juba (lk. 116) ammoniaagi toimet halogeenrasvahapetesse. Edasi võib neid valmistada ka tsüaanammooniumi või ammoniaagi ja sinihappe toimel aldehüüdidesse ja ketoonidesse:



Tekkinud amiin-nitril moondub seebistamisel amiinhappeks:



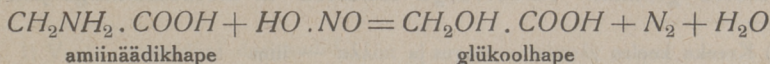
Amiinhapped osutuvad tahketeks kehadeks, enamik neist lahustub vees, paljud α -amiinhapped omavad magusat maiku. Vastavalt kahele asendajarühmale moodustavad amiinhapped soolasid hapete ja alustega. Nad avaldavad kesket reaktsiooni, sest amiinrühm ja karboksüül keskendavad teineteist samas molekulis. Väga tõenäone, et vabad amiinhapped ise osutuvad sisesooladeks, nagu arvatakse amiinäädikhappe juhul:



Tugevate hapete ja aluste mõjul katkeb sisehapnik-side ja tekib toimiva happe või aluse sool.

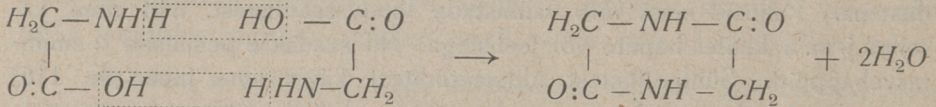
Amiinhapete estreid valmistatakse üldmeetodi järgi, s. o. küllastades gaasilise kloorvesinikuga happe ja alkoholi segu. Amiinhapete puhul tekib aga vabade estrite asemel amiinestrihüdrokloriid: amiinrühm liitub reaktsiooni vältel ühe molekuli HCl :ga. Kui ettevaatlikult madalal temperatuuril (külmas) loksutada nimetatud hüdrokloriidi leelistega, eritub kloorvesinik, ilma et ester seebistuks. Vähendatud rõhu all (osalisel vaakumis) destilleeruvad amiinhapete estrid ilma laostumata, kuna vabad happed soojuses laostuvad. Estreid võib seetõttu tagajärjekalt kasutada amiinhapete eraldamiseks proteiinide hüdrolüüsimisel tekkinud ainete segust (E. Fischeri meetod).

Salpeetrishape toimel moonduvad amiinhapped hüdroksühapeteks, näiteks:

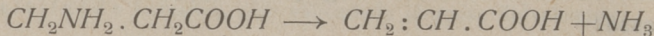


Muutused, mis esinevad amiinhapetes soojuse mõjul, on analoogsed muutustele, mis kirjeldatud hüdroksühapete puhul (lk -d 120 ja 121).

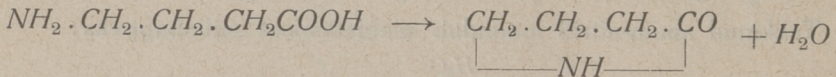
1. Kui kuumendada α -amiinhappeid, erituvad kaks veemolekuli kahest happemolekulist, — seejuures reageerib ühe molekuli amiinrühm teise molekuli karboksüüliga ja vastuoksa:



2. β -Amiinhapped eritavad kuumendamisel ammoniaaki:



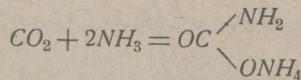
3. γ -Amiinhapped eritavad vett ja moonduvad laktoonide sarnasteks siseamiidideks, laktamiidideks:



1,4 — amiinvõihape

butüürolaktaam;
k. t 245⁰

Karbamiinhape. Amiinhapete homoloogilise rea kõige lihtsam esindaja on amiinsipelgahape, $\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$, mida nimetatakse harilikult karbamiinhappeks. Ta on püsiv ainult sooladena ja estritena. Ammooniumkarbamaati leidub tehnilises ammooniumkarbonaadis. Karbamiinhape sarnaneb aga enam happe amiididega kui amiinhapetega ja teda võib käsitleda süsihappe monoamiidina. Tema ammooniumsoola valmistatakse süsihapust gaasist ja ammoniaagist:



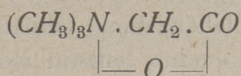
Karbamiinhappe estreid nimetatakse uretaanideks; neist osutub etülester harilikuks uretaaniks, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Ta sulab 50⁰ soojuses, lahustub vees; uretaani tarvitatakse uimastava või magamapaneva vahendina.

Glütsiin, glükokoll ehk **amiinäädikhape**, $\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, on amiinhapete tüübiline esindaja. Esmakordselt sai teda Braconnot (1820), keetes liimi lahjendatud väävelhappetega. Magusa maigu tõttu nimetatakse seda hapet sageli glükokolliks¹⁾, s. o. „magus liim“ või „liimisuhkur“. Teda leidub ka paljude proteiinide hüdrolüüsimisproduktide hulgas. Tähtsam sünteetiline valmistamisviis on kirjeldatud lk. 116. Glükokollikristallid sulavad, osalt laostudes 233⁰ temperatuuril.

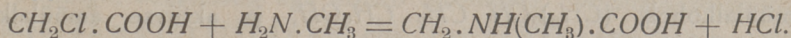
Nii hapete kui ka alustega moodustab glütsiin soolaseid, milledest isoleomustavamaid on sinine nõeljas-kristalne vasesool, $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Seda soola saadakse vasehüdroksüüdi lahustamisel glütsiinilahuses. Keetes glütsiini barüütveega lõhustub ta metüülamiiniks ja süsiha-

1) Kreeka keeles γλυκός — magus ja κόλλα — liim.

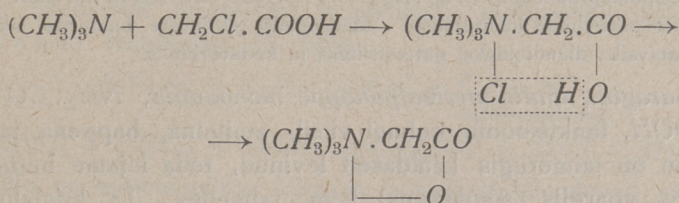
puks gaasiks. Rauakloriid värvib glütsiini punaseks. Glütsiini alküülde-rivaatidest esinevad looduslikkude produktide hulgas metüülglütsiin ehk *sarkosiin*, $CH_3NH.CH_2.COOH$, vees lahustuv kristalne aine, ja trimetüülglütsiin ehk *betaiin*,



Sarkosiini leidub lihas, teda võib saada ka kreatiinist¹⁾ ba-rüütvee toimet. Sünteetiliselt valmistatakse teda metüülamiinist ja kloor-äädikhappest:

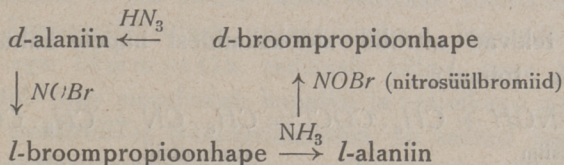


Kui metüülamiini asemel trimetüülamiiniga toimida klooräädikhap-pesse, tekib esmalt ammonium-alus, mis *HCl*-i eritades moondub be-taiiniks:



Betaiini leidub suhkrunaeris, sellest on ta saanud ka nime (ladina *beta* — naeris, peet). Ta on magusa maiguga kristalne aine, lahustub vees.

Alaniin, α -amiinpropioonhape, $CH_3.CH.NH_2.COOH$, esineb pea-aegu iga hariliku proteiini hüdrolüüsimisproduktide seas; kergesti võib teda saada siidist; magusa maiguga nõeljad kristallid. Sünteesida võib ammoniaagist ja α -kloorpropioonhappest või aldehüüdammoniaagist ja si-nihappest. Alaniin sisaldab ebasümmeetrilist süsinikuaatomit ja esineb kolmel stereoisomeersel kujul. E. Fischer teostas optilise ringprotsessi ka alaniini puhul:



Siidi hüdrolüüsimisproduktide hulgas esineb veel alaniini β -hüdrok-süderivaat, *seriin*, $HO.CH_2.CH(NH_2).COOH$; see ühend näib süsi-hüdraatidega lähedalt seotud olevat.

1) Vaata: guanidiini derivaadid.

Leutsiin, α -amiinisokaproonhape, $(CH_3)_2.CH.CH_2CH(NH_2).COOH$, leidub paljudes proteiinides, nagu kaseiinis, sarves jne. Ta osutub valkainete seedimisel alaliseks lõhustumisproduktiks (peensooles). Sünteetiliselt on teda saadud isovaleeraldehüüd-ammoniaagist ja sinihappest. Leutsiin kristallub rasvaläikega lehekestena, lahustub vees raskelt.

Pärmiga käärimisel moonduv leutsiin isoamüülalkoholiks.

Leutsiini isomeer, *isoleutsiin*, $CH_3.CH(C_2H_5).CH(NH_2)COOH$, osutub samuti proteiinide hüdrolüüsimisproduktiks. Käärimisel moonduv ta aktiivseks amüülalkoholiks. Ehrlich väidab, et „käärimisamüülalkohol“ (isoamüülalkoholi, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$, ja aktiivse amüülalkoholi, $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2OH$, segu), mis moodustab suurema osa puskariõlist, ei teki mitte suhkrutest, vaid leutsiinist ja isoleutsiinist.

Ornitiin ehk α , δ -diamiinpolderjanihape, $NH_2(CH_2)_3.CH.NH_2.COOH$, ja *lüsiin* ehk α , ϵ -diamiinkaproonhape, $NH_2(CH_2)_4.CH.NH_2COOH$, sisaldavad kaht amiinrühma; neid saadakse proteiinide lõhustamisel. Mädanemist-tekkitavate bakterite mõjul moonduvad nad vastavaiks diamiinideks, putrestsiiniks ja kadaveriiniks.

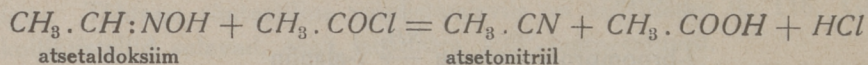
Asparagiin, amiin-merivaiguhappe monoamiid, $NH_2.CO.CH_2.CH.(NH_2)COOH$, funktsioonib kolmel viisil, amiinina, happena ja amiidina. Asparagiin on taimeriigis laialdaselt levinud, teda leiame hernestes, ubades, naeris, sparglis (*Asparagus*) j. m. taimedes. Ta kristallub veemolekuliga, lahustub kuumas vees, kuna ta alkoholis ja eetris ei lahustu. Asparagiinilahus pöörab polaaristatud valguse tasapinna p a h e m a l e. Paremale pööravat isomeeri saadakse vikist.

Seebistamisel eraldub asparagiini üks lämmastikuaatom ammoniaagina ja moodustub asparagiinhape, $HOOC.CH_2.CH(NH_2).COOH$.

Nitriilid ja isonitriilid.

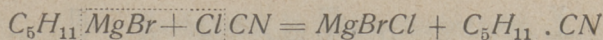
Sissejuhatavas osas käsitlesime juba nitriilifunktsiooni (lk.-d 34, 35, 38 j. t.) ja nitriilide valmistamist amiididest ning tsüaankaaliumist (lk. 39). Täienduseks neile kahele üldvalmistusviisile kirjeldame veel kaht üldmeetodit.

Esiteks tekivad nitriilid aldoksiimidest hapete anhüdriidide või atsetüülkloriidide toimel:



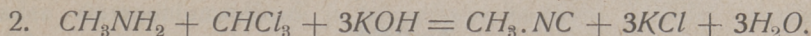
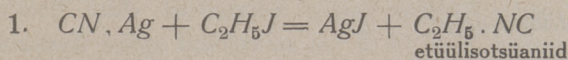
Teiseks võib nitriile saada Grignardi reaktsiooni järgi tsüaankloriidist¹⁾, $Cl.CN$ ja metallorgaanilistest ühenditest:

1) *Tsüaankloriid*, $Cl.CN$, tekib sinihappest kloori toimel: $HCN + Cl_2 = Cl.CN + HCl$. Ta on mürgine, värvitu vedelik, keeb juba toasoojuses (13.8°). Tsüaankloriid polümeerib kergesti tsüaanurkloriidiks, mis sulab 146° soojuses.



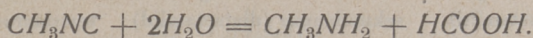
Nitriilid on keemiliselt neutraalsed, välja arvatud kõige lihtsam — formonitriil ehk sinihape (lk. 38). Madalama erikaaluga nitriilid osutuvad värvituiks vedelikeks: nad destilleeruvad laostumata ja on erikaalult veest kergemad (erikaal = 0.78—0.90). Nitriilide ehitusvalem on esitatud 42. leheküljel.

Isonitriilid. Kui toimida tsüaanhõbedaga, $CNAg$, alküüljodiidisse, tekib hõbejodiid ja lämmastikorgaaniline ühend, mis on küll isomeerne vastava nitriiliga, keemiliselt aga erineb nitriilidest. Niisuguseid ühendeid nimetatakse isonitriilideks ehk isotsüaniidideks. Vana nomenklatuuri järgi nimetati isonitriile veel karbülamiinideks, sest nad liituvad hapetega ja sarnanevad ses suhtes amiinidega, olgugi et need liitumisproduktid erinevad amiinsooladest. Isonitriilid tekivad veel primaarsetest amiinidest kloroformi ja alkohole kaaliumhüdrosüüdi toimel (Hofmanni reaktsioon, lk. 165):



Isonitriilid on mittemeeldiva lõhnaga vedelikud, lahustuvad vees raskelt; paljude isonitriilide lõhn on väljakannatamatu, otse vastik. Nad on veest kergemad. Nad on „lenduvad“, s. o. omavad madalamat keemistäppi kui vastavad nitriilid; näiteks on etüülsüaniidi keemistäpp 97°, etüülsotsüaniidil aga 79°.

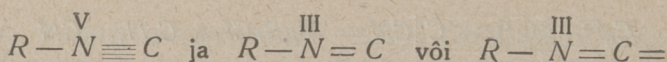
Keemiliselt erinevad isonitriilid nitriilidest tunduvalt: nad ei seebistu leeliste toimel, kuid kuum vesi ja lahjendatud happed lõhustavad isonitriile sipelgahappeks ja amiiniks:



Isonitriilid on mürgised.

Et nitriilide tsüaanrühma süsinikuaatom jääb seebistumisel alküülradikaali külge, näitab, et see aatom mõne radikaali süsinikuaatomiga on otse ühenduses. Lämmastik eritub ammoniaagina. Isonitriilide lõhustumise puhul jääb aga lämmastik radikaali külge, kuna tsüaanrühma süsinikuaatom eritub ning moodustab hapniku ja vesinikuga sipelgahappe. Seetõttu näib, et isonitriilides lämmastikuaatom on seotud radikaali süsinikuga, kuna tsüaanrühma süsinikuaatom on ühendatud radikaaliga lämmastiku kaudu. Järjekult võib isonitriilide koosseisu väljendada järgmise üldvalemiga $R - NC$.

See üldvalem ei selgita aga sideme loomust N ja C vahel. Lämmastikuaatom võib esineda kolme- ja viievalentsena ja seetõttu võib ka isonitriile kahe graafilise valemiga kujutada, näiteks:



Kolmevalentse lämmastiku puhul osutuks aga tsüaanrühma süsinikuaatom kaheväärsiks ehk „küllastumatuks“. Osutub see oletus põhjendatuks, esineb isonitriilides omapärane ühe elemendi küllastumatus, mis omane mõnele anorgaanilistele ühenditele. Tegelikult näeme, et

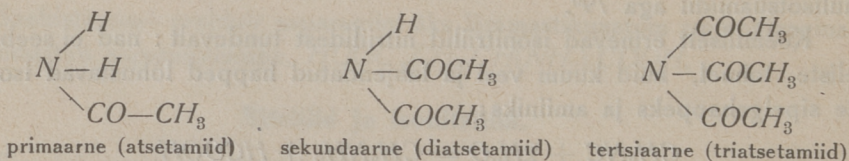
kloor ühineb isonitriilidega, tekitades liitumisprodukti: $R-\text{N}=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$;

toimides saadud ühendisse hõbedahapendiga asenduvad klooriaatomid hapnikuga ja moodustub isotsüanaat, $R-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Katseliste andmete põhjal oletabki Nef, et isotsüaniidid sisaldavad kahevalentset (küllastumata) süsinikku, samuti nagu süsinikhapend, $\text{C}=\text{O}$.

Niisuguseid ühendeid, nagu CO, isonitriilid ja trifenüülmetüül (lk. 62), milledes süsinikuaatom on kahe- või kolmevalentne, nimetatakse sageli vabadeks radikaalideks.

Amiidid.

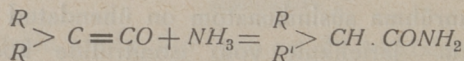
Amiide võib käsitleda nagu amiinegi ammoniaagi derivaatidena: nad on tuletatud ammoniaagist vesinikuaatomite asendamisel atsüül- ehk happeradikaaliga. Sellelt vaatekohalt eritellakse kolme amiidide tüüpi:



Sekundaarseid ja tertsiaarseid amiide on senini vähe uuritud ja meie käsitleme siinkohal ainult primaarseid amiide.

Amiidide kolm tähtsat sünteesi on esindatud tabelis V, keemiliselt sarnanevad nad atsetamiidiga (V peatükk).

Lihtsuse tõttu väärivad erilist tähelepanu Staudingeri amiidide süntees: ketendid (lk. 91) kinnistavad otseteed ammoniaak-gaasi, tekitades amiide:



Rasvahapete amiidid on värvita kristalsed ained (ainult formamiid on vedel), nad on keemiliselt kesksed ühendid, olgugi et mõned neist hapetega moodustavad ebapüsivaid liitumisühendeid.

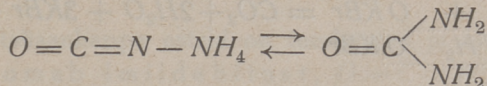
Karbamiid ja tema derivaadid.

Kahealuseliste hapete amiididest omab erilist tähendust süsihappeamiid, *karbamiid* ehk *kusiaine*, $CO(NH_2)_2$, mille leiutas Rouelle (1773) kuses; teda leidub (peale imetajate loomade) ka lindude, kalade ja roomajate kuses. Karbamiid osutub organismis lämmastik-ühendite oksüdatiivse lõhustumise lõppsaaduseks. Täiskasvanu eritab öö-päeva jooksul 20—40 grammi kusiainet, teatud haiguste puhul võib aga eritatava karbamiidi hulk tõusta kuni 70 grammini öös-päevas. Karbamiidi saadakse kusest õige lihtsalt: kust koondatakse auramise teel ja veniv jääk segatakse koondatud salpeetrihappega. Sadestunud salpeetrihapu karbamiid kristallitakse veel kord lahjendatud salpeetrihapest, et kõrvaldada värvaineid (lisandeid), ja lahustatakse vees. Süsihapu baariumi abil lõhustatakse karbamiidnitraat, lahus lastakse kuivaks aurata ja karbamiid ekstraheeritakse tahkete ainete segust kuuma alkoholiga.

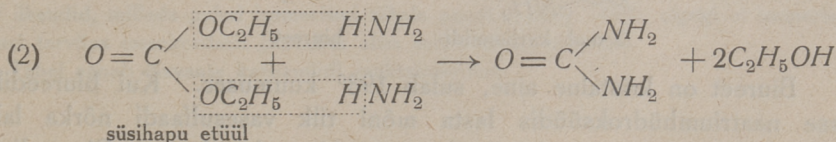
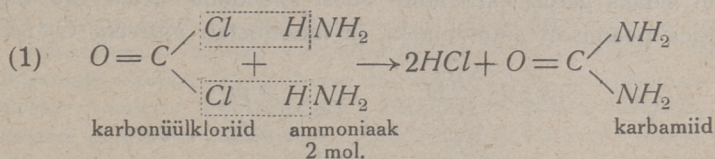
Karbamiid kristallub veest pikkade prismadena; s. t. = 132.7°.

Sünteesiliselt võib karbamiidi mitme meetodi järgi valmistada.

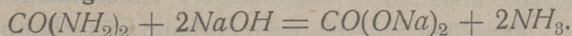
1. Ajalooliselt kõige huvitavam on Wöhleri süntees (1828). Soendades ammoniumsulfaadi ja tsüaanhapu kaaliumi ($NCOK$) vesilahuseid, tekib esmalt tsüaanhapu ammonium, mis aga kuumuses intramolekulaarse ümberasenduse tagajärjel moondub karbamiidiks:



2. Karbamiidi ehitust selgitab Natansoni süntees, milleks kasutatakse (1) ammoniaagi toimet karbonüülkloriidisse või (2) süsihappuse etüülisse:

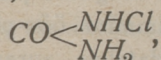


Keemiliselt sarnaneb karbamiid harilikkude amiididega ja hüdrolüüsib koondatud naatriumhüdroksüüdi-lahuse toimet süsihappuks naatriumiks ja ammoniaagiks:

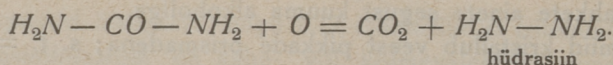


Ta moodustab soolased tugevate hapetega; sooladest kristalluvad hästi karbamiidnitraat, $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, ja oksalaat, $2CO(NH_2)_2 \cdot (COOH)_2$. Ka mõnede sooladega moodustab karbamiid kristalseid ühendeid, näiteks keedusoolaga, $CO(NH_2)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$, hõbedanitraadiga, $CO(NH_2)_2 \cdot AgNO_3$ jne.

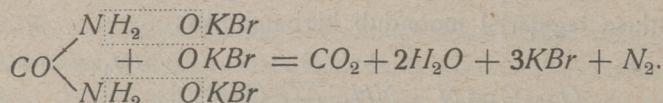
Juhtides kloori madalal temperatuuril karbamiidi vesilahusesse, tekib väga aktiivne kloorkarbamiid,



mida kasutatakse klooriva ja hapendava vahendina (B é h a l ja D e t o e u f). Ettevaatlikult hapendades karbamiidi (umbes 0° temperatuuril) naatriumhüpokloriidi leelilahusega, lõhustub ta süsihapuks gaasiks ja hüdrasiiniks (Š e s t a k o v):

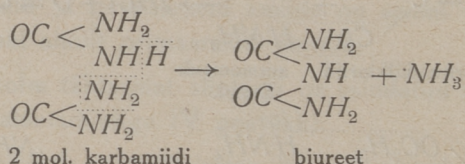


Kui aga toimida harilikul temperatuuril, küllaldase hulga hüpokloriidi või hüprobromiidi leelilahusega karbamiidis, laostub molekul veeks, süsihapuks gaasiks ja lämmastikuks (L e c o n t e):

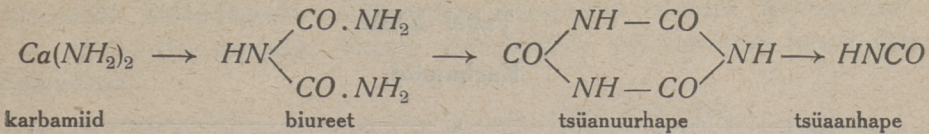


Eritatava lämmastiku hulga (ruumala) järgi võib isegi arvutada karbamiidi hulka mõnes lahuses, näit. kuses (H ü f n e r i meetod). Analoogselt laostab karbamiidi ka salpeetrishape.

Kui sulaks aetud karbamiidi edasi soendada (kuni 160° ni), laostub ta, eritades peamiselt ammoniaaki, ja moodustab biureeti, $C_2H_5O_2N_3$:



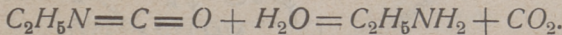
Biureet on kristalne aine, sulab 193° kuumuses. Kui biureedilahusesse naatriumhüdroksüüdis lasta mõni tilk vasesulfaadi nõrka lahust, värvub lahus punakasilillaks (biureedireaktsioon). Biureedireaktsiooni ilmutavad ka proteiinid. Jätkates biureedi kuumendamist eraldub uuesti ammoniaaki ja tekib kristalne kolmealuseline tsüaanuurhape $(CONH)_3$, mida iseloomustab lahustumata baariumsool; tõstes temperatuuri „punase kuumenduseni“, depolümeriseerub tsüaanuurhape tsüaanhappeks:



Tsüaanhape, HNCO , osutub hapu reaktsiooniga ebapüsivaks vedelikuks, mis juba 0° kõrgemas soojuses kiiresti keema hakkab ja polümeriseerub amorfseks tsüameliidiks, $(\text{CONH})_n$. Vesilahuses kinnistab tsüaanhape ühe molekuli vett ja muundub hapuks süsihapuks ammoniumiks

$\left(\text{CO} \begin{array}{l} \text{ONH}_4 \\ \text{OH} \end{array} \right)$. Tsüaanhappe soolad on püsivad. Alkoholidega moodustab tsüaanhape kaks rida estreid: normaalsed ühendid, $\text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{OR}$, ja isoühendid, $\text{O} = \text{C} = \text{NR}$.

Isotsüaanhappe estreid saadakse alküülhaliidide toimetel tsüaanhapusse hõbedasse või tsüaanhapu kaaliumi ja alküülvävelhappe soolade destilleerimisel. Isotsüaanhapu etüül, OCNC_2H_5 , on terava lõhnaga värvitu vedelik, keeb 60° soojuses. Vesi ja leelised laostavad ta süsihapuks gaasiks ja amiiniks:

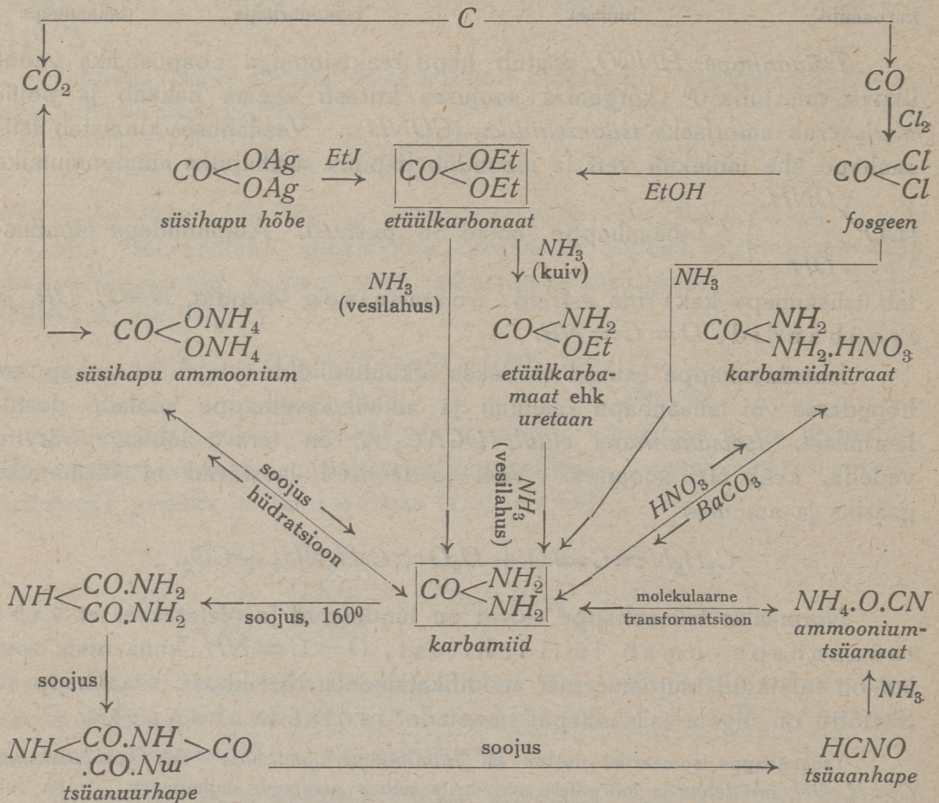


Normaalse tsüaanhappe estrid on tundmatud ja oletatakse, et vaba tsüaanhappe omab imiidehitust, $\text{O} = \text{C} = \text{NH}$, kuna tema soolad on tuletatud tautomeersesest modifikatsioonist, harilikust tsüaanhappesest. Seetõttu on õigem tsüaanhapet nimetada isotsüaanhappeks.

Tsüaanhappe isomeeriks osutub ka fulmiinhape, „paukhape“ ehk karbüüloksiim, $\text{C} = \text{N} \cdot \text{OH}$, mis lõhna ja mürgiliste omaduste suhtes sarnaneb sinihappesega. Vaba fulmiinhape püsib vedelana ainult madalal temperatuuril (allpool 0°), kuna ta toasoojuses spontaanselt polümeriseerub tahkeks metafulmiinhappeseks ($\text{C} = \text{NOH}$)₃. Hõbeda ja elavhõbeda fulminaate saadakse salpeetrihappe, alkoholi ja hõbeda või elavhõbeda soendamisel. Elavhõbeda fulminaat, „pauk-elavhõbe“, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, kristallub siidiläikega prismadena, soendamisest või tõukest plahvatab ta tugevajõuliselt (Howard, 1800); teda tarvitatakse padrunite kapslites detonaatorina. Tsüaan- ja fulmiinhapped on ajalooliselt esimesed ühendid, millede puhul isomerismi tähele pandi (Liebig, 1823), olgugi et isomerismi nimetust tarvitas esmakordselt Berzelius alles seitse aastat hiljemini.

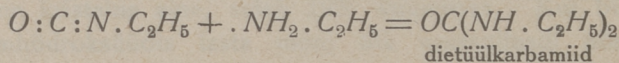
Tabel annab ülevaate karbamiidi reaktsioonidest.

Tabel XXIII.
Karbamiid.



Ureiinid ja ureiidid.

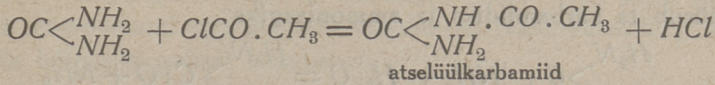
Ureiinid ehk alküleeritud karbamiidid tekivad karbamiidi vesinikuaatomite asendamisel alküülradikaalidega. Tegelikult valmistatakse neid üldmeetodite abil, mis analoogsed karbamiidi valmistamisviisidele, näiteks kas tsüaanhappe toimel amiinidesse või isotsüaanhappe estritest ja ammoniaagist (või amiinidest):



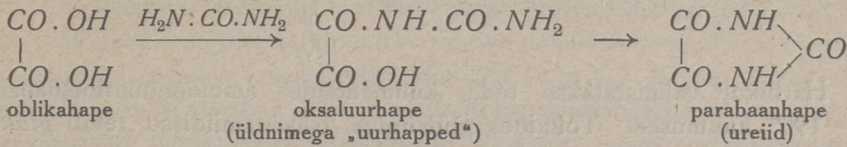
Karbamiidi derivaate võib valmistada ka hüdrasiinist. Kui toimida kaaliumtsüanaadiga hüdrasiinsulfaati ($H_2N-NH_2 \cdot H_2SO_4$), tekib ebapüsiv hüdrasiintsüanaat ($OCN \cdot NH_3 \cdot NH_2$), mis isomeriseerub tahkeks aluseliseks semikarbasiidiks, $OC \begin{matrix} < NH_2 \\ < NH . NH_2 \end{matrix}$. See ühend moodustab ketoonidega hüdra-

soonidetaolisi kristalseid kondensatsioonprodukte ja teda kasutatakse ketoonide isoleerimiseks. Üldjoontes sarnanevad ureiinid karbamiidiga.

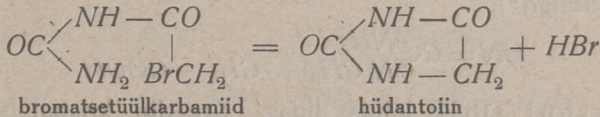
Ureide saadakse hapete anhüdriidide või kloriidide toimel karbamiidisse:



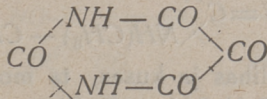
Neid ühendeid võib vaadelda diamiididena. Kahealuselised happed võivad karbamiidiga moodustada kaks rida derivaate: esiteks eritades üht molekuli vett moodustada vaba karboksüülhappe derivaati või, teiseks, eritades kaht veemolekuli, tekitada suletud ahelaga ureide. Näiteks oblikahappe puhul saadakse karbamiidist kaks derivaati:



Samuti moodustavad karbamiidiga ureide hüdrosühapped, nagu glükoolhape. Neid ureide on aga sageli kasulikum valmistada kaudsel teel, näiteks tekib glükolüülkarbamiid ehk hüdantoiin broomatsetüülkarbamiidi soendamisel ammoniaagiga:



Ureiidid on kristalsed kehad, leeliste toimel hüdrolüüsuvad nad kergesti osa-aineteks. Keemiliselt reageerivad nad hapetena, mis tingitud on kahe või enam karbonüülrühma sisaldavusest. Happesust kõvendab veel imiintrühm. Näiteks mesoksaalhappele vastav ureiid, *alloksaan*,



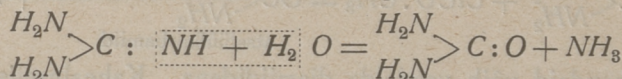
mis sisaldab nelja karbonüül- ja kaht imiidrühma, osutub tugevaks happeks. Ta värvib naha punaseks. Rauassulfaat värvib alloksaani vesilahuse siniseks. Harilikult saadakse alloksaani kusehappe hapendamisel salpeetrihappega.

Guanidiini rühm.

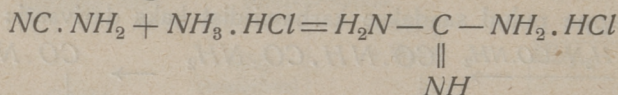
Guanidiini võib vaadelda karbamiidi imiidina: karbamiidi hapniku-atomi asendamine imiidrühmaga (NH) mõjustab tunduvalt uue ühendi omadusi: *guanidiin*, $HN = C(NH_2)_2$, osutub kristalseks, tugevaks aluseks,

ta absorbeerib õhust niiskust ja süsihaput gaasi, moodustades süsihapesid soolasid. Süsihapu guanidiin, $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2, \text{H}_2\text{CO}_3$) kristallub eriliselt ilusate sambakestena.

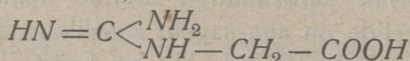
Guanidiin lahustub kergesti vees ja alkoholis. Barüütvee toimetel hüdrolüüsib ta karbamiidiks ja ammoniaagiks:



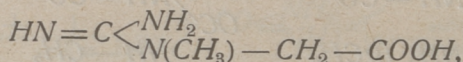
Esmakordselt sai guanidiini Strecker (1861) guanos leiduva guaniini hapendamisel. Kui soendada tsüaanamiidi¹⁾ alkohol-lahust ja ammoniumkloriidi, tekib guanidiin:



Harilikult valmistatakse teda, kuumendades ammoniumtiotsüanaati 180—190° kuumuses. Toimides glütsiiniga tsüaanamiidisse tekib glükotsüamiin,

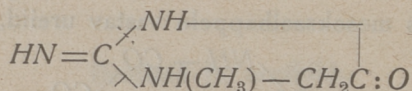


See ühend liitub nii aluste kui hapetega; tema metüülderivaat on identne kreatiiniga²⁾,



mille Chevreul (1834) leiutas lihas. Kreatiin kristallub prismadena, lahustub kuumas vees, tema maik on mõru.

Hapetega soendades eritub kreatiinist üks molekul vett ja tekib tugeva-aluseliste omadustega kreatiin,



Kreatiini leiudub lihas ja kuses, ta moodustab tsinkkloriidiga iseloomuliku kaksiksoola, $2\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}_3 + \text{ZnCl}_2$.

Puriini rühm.

Peale harilikkude ureiidide leidub looduslike saaduste seas veel „diureide“, — ühendeid, millede molekulis esinevad kaks kusiaine jääki. Diureiididest on füsioloogiliselt huvitavamaid kusehape, mille esmakord-

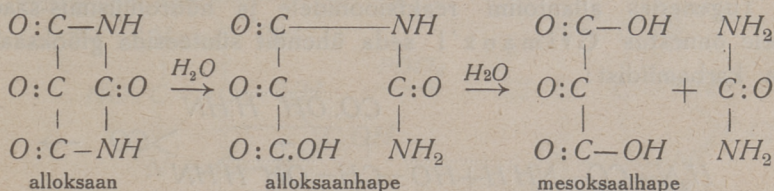
1) Tsüaanamiid, $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$, on hügrooskoobiline, kristalne aine. Teda saadakse ammoniaagi ja kloortsüaani reageerimisel: $\text{CN} \cdot \text{Cl} + 2\text{NH}_3 = \text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

2) Kreeka k. κρεας (kreas) = liha.

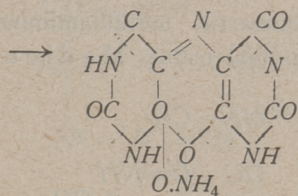
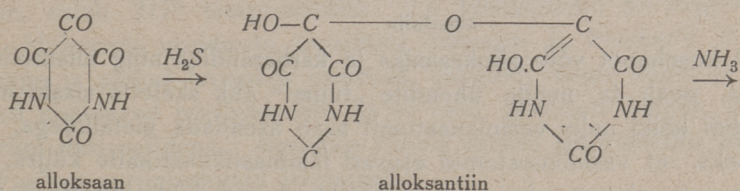
selt isoleeris kusest S c h e e l e a. 1776. Inimese normaalses kuses ei leidu teda palju, kuid mõnede patoloogiliste protsesside puhul tekib teda suuremal määral ja siis sadestub ta kusepõies „põiekivina“. Õige rohkesti sisaldab kusehapet lindude ja roomajate kusi, eriti palju sisaldavad kusehaput ammooniumi aga madude väljaheidet (ekskremendid), milledest võib saada hõlpsasti puhast kusehapet.

Kusehape, (*acidum uricum*), $C_5H_4O_3N_4$, on valge, maiguta ja lõhnata pulber, ta lahustub vees raskesti. Ta osutub nõrgaks kahealuseliseks happeks, moodustab kaht liiki soolaid, milledest püsivamad on hapud soolad. Kesksed ehk normaalsoolad lahustuvad vees kergemini kui hapud soolad. Kusehape ei moodusta estreid.

Kusehappe struktuuri uurimist alustati hapendamisega ja hüdrolüüsiga. Kui mõõduka kangusega salpeetrihappesse puistata ettevaatlikult kusehapet, lahustub ta laostudes: kusehappest erituvad CO_2 ja N_2 . Jahtumisel sadestuvad salpeetrihappest alloksaani-kristallid (alloksaanikristallid sisaldavad $3H_2O$ -d). Soendamisel barüütveega hüdrolüüsib alloksaan esmalt *alloksaanhappeks*, $C_4H_4O_5N_2$, — vees lahustuvaks kristalseks massiks, lõplikult aga mesoksaalhappeks ja karbamiidiks (või ammoniaagiks ja süsihapuks gaasiks):



Seega osutub alloksaan mesoksaalhappe ureiidiks. Väävelvesinik taandab alloksaani *alloksantiiniks*, $C_8H_4O_7N_4$, raskesti lahustuvaks kristalseks aineks, mille ammoniaak moodab purpurpunaseks mureksiidiks:

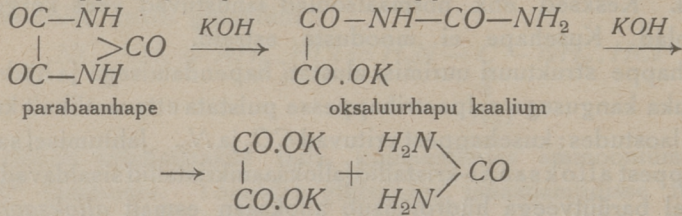


mureksiid ehk purpurhapu ammoonium

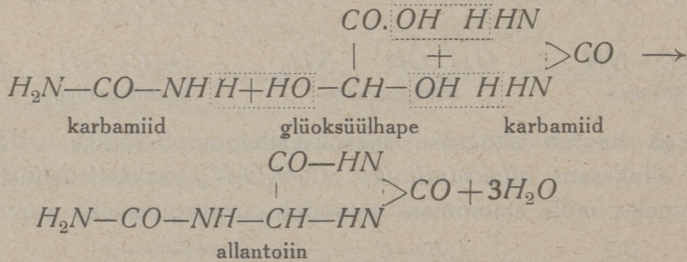
Mureksiidi reaktsioon: kusehappe ja lahjendatud salpeetrihappe segu aurutatakse kuivaks, tekkinud kollane sade värvub niisutades ammoniaagiga punaseks. Reaktsiooni kasutatakse kusehappe leidmiseks.

Keetes alloksaani lahjendatud salpeetrihappega moodustub uus hapendumisprodukt — *parabaanhape*, (valem lk. 181). See osutub lahustuvaks kristalseks aineks ja reageerib kahealuselise happena. Tema soolad pole püsivad, vaid liitudes veega moonduvad oksaluurhappe sooladeks.

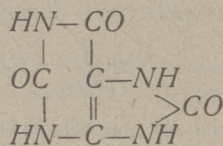
Kui parabaanhapet keeta leelistega, hüdrolüüsib ta astmeliselt esmalt oksaluurhappeks ja lõplikult oblikahappeks ja kusiaineks:



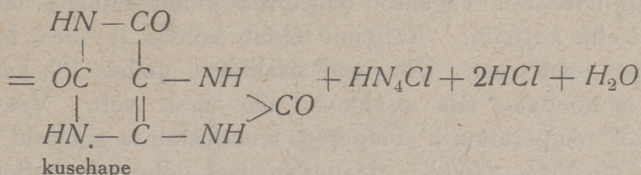
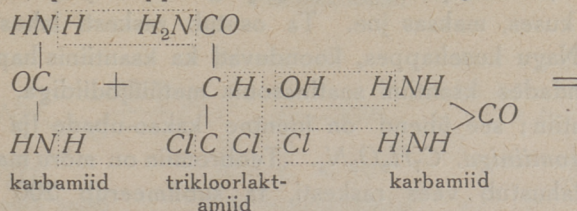
Hapendades kusehapet kaaliumpermanganaadiga (leelises lahuses), tekib *allantoiin*, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$; kristalne aine. Allantoiini leidub vasikate kuses. Tugenedes allantoiini reaktsioonidele ja hüdrolüüsimis-saaduste loomusele õnnestus Grimaux' l seda ühendit sünteesida glüoksaalhappest ja karbamiidist:



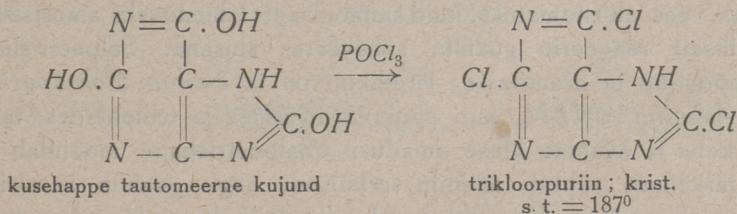
Et kusehapet võib alloksaaniks ja karbamiidiks ning allantoiiniks hapendada, peab ta nende ühendite „tuumi“ ehk skelette sisaldama ja et karbamiidi kõiki nelja vesinikuaatomit saab asendada metallidega, osutub tõenäoseks, et vesinikuaatomid asuvad lämmastikuaatomite küljes. Katse kinnitab seda oletust: kui tetrametüülkusehapet hüdrolüüsida koondatud soolahappega, eraldub lämmastik metüülamiinina, mitte aga ammoniaagina. Analüüsi andmete põhjal esitas Medicus kusehappe jaoks järgmise ehitusvalemi:



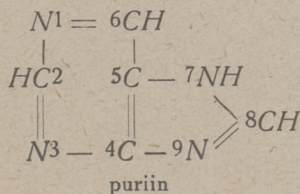
Medicuse õnneliku oletust tõestati hiljemini paljude sünteesidega, milledest kirjeldame H o r b a c z e w s k i (1882) sünteesi. H o r b a c z e w s k i soendas trikloorpiimahappe amiidi küllaldase hulga karbamiidiga :



Mõnedes reaktsioonides ei toimi kusehape kooskõlas esindatud valemiga, vaid selle tautomeerse konfiguratsioonina. Näiteks, soendades kusehapet fosforoksükloriidiga, POCl_3 , 160° kuumuses, asenduvad just kusehappe tautomeeri hüdroksüülid klooriga ja tekib trikloorpuriin :



Jood-vesinikhappe toimele taandub trikloorpuriin dijoodpuriiniks, mida tsinktollmuga võib taandada puriiniks. Puriin ¹⁾ (Fischer, 1897) on kristalne aine, sulab 217° temperatuuril. Ta funktsioonib nii happena kui alusena. Hiilgavate uurimuste tagajärjel õnnestus E. Fischer'il tõestada, et kusehappe ja paljud looduses esinevad ühendid, nagu kohvi ja kakao mõjuained sisaldavad puriiniskeletti ja et neid ühendeid hõlpus on käsitleda puriini derivaatidena. Asendaja rühma asendi märkimiseks nummerdas E. Fischer puriiniaatomid järgmiselt :



1) Ladina k. *purum uricum*

Kusehappe osutub seega 2, 6, 8-trioksupuriiniks. Tähtsamad puriini derivaadid on veel ksantiin, teobromiin, kaffeiin, adeniin, guaniin ja sarkiin. *Ksantiin*, 2,6-dioksupuriin, $C_5H_4O_2N_4$, esineb paljudes organismi kudedes, leidub kuses, maksas jne. Ta osutub raskesti lahustuvaks valgeks pulbriks. Nagu kusehappes, koonduvad ka ksantiinis happe ja aluse omadused. Soendades ksantiini seatinasoola metüüljodiidiga, moodustub 3,7-dimetüülksantiin; see ühend on identne kakao-ubade (ja šokolaadi) mõjuainega, *teobromiiniga*, $C_7H_8O_2N_4$. Teobromiin on mõru maiguga valge kristalne aine, lahustub vees raskesti, ta sublimeerub 200° kuumuses. Teobromiini hõbesool reageerub omakorda joodmetüüluga, tekitades 1,3,7-ksantiini ehk *kaffeini*. Kaffeini leidub kohvis ja tees, harilikult ekstraheeritakse teda teest. Kohvioad sisaldavad umbes 1% kaffeini. Veest kristallub ta nõeltena, mis sisaldavad ühe mol. vett. Veevaba kaffeini sulab 234.5° temperatuuril. Hapetega moodustab ta soolasid, näit. kaffein-nitrat, $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot HNO_3$. Hapendumisel lõhustub kaffein dimetüülalloksaaniks ja metüülkarbamiidiks.

Ksantiiniga koos esineb organismis (lihas, maksas j. m.) 6-oksüpuriiin ehk *sarkiin* (hüpoksantiin), mis keemiliselt sarnaneb ksantiiniga.

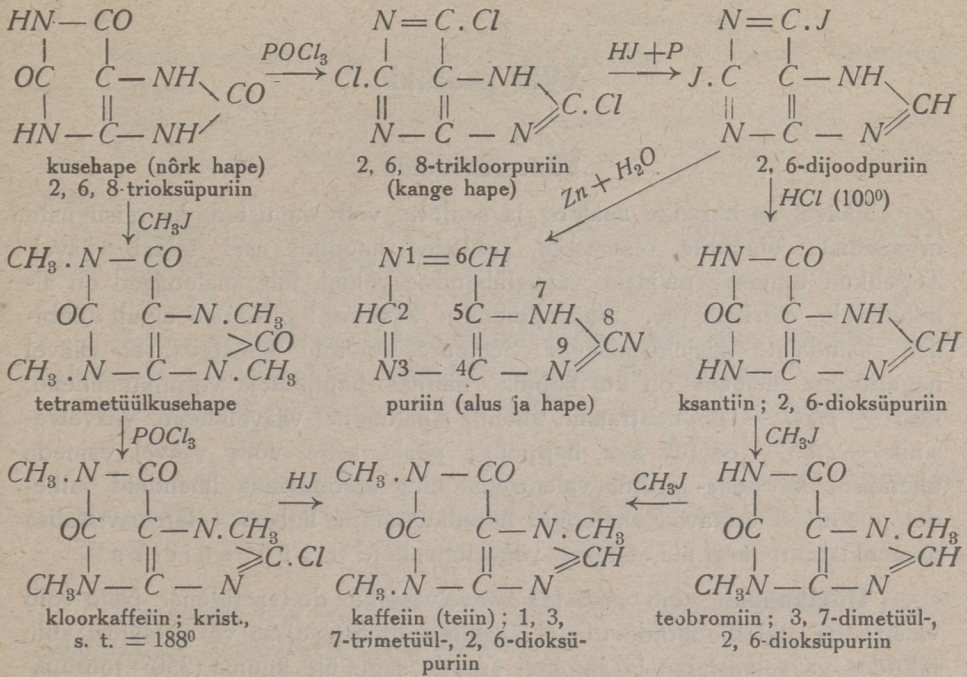
Guaanos leidub rohkesti *guaniini*, $C_5H_5N_5O$. See ühend osutub valgeks, vees lahustumatuks, kuid ammoniaagis lahustuvaks amorfseks aineks. Keemiliselt reageerib guaniin kaheväärsel alusena. Salpeetrishappe toimel moondub ta ksantiiniks; järjekult on ta 2-amiin-6-oksüpuriiin.

Adeniini, $C_5H_5N_5$, leiti pankreas-näärmes ja teelehtedes, ta on kristalne keha ja avaldab aluse omadusi. Salpeetrishape moondab ta sarkiiniks, järjekult suhtub adeniin sarkiinisse nagu guaniin ksantiinisse: ta on 6-amiin-puriin. Guaniini ja adeniini leiti ka nukleiinhapete lõhustumisproduktide hulgas.

XXIV tabel annab ülevaate mõnede puriinirühma ühendite reaktsioonidest.

Tabel XXIV.

Puriinirühm.

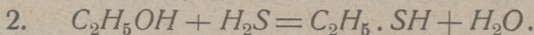
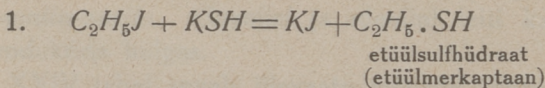


XVIII peatükk.

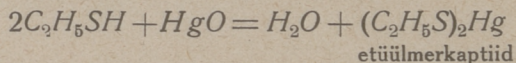
Väävelühendid.

Väävel on hapniku analoog ja seetõttu võib ennustada ka niisuguste orgaaniliste ühendite olemasolu, milledes hapniku aset täidab väävel. Tegelikult tuntakse paljusid väävelühendite rühmi, mis analoogsed on alkoholidele, eetritele jne. Väävelühendite käsitlusel piirdume ainult tüübiliste esindajate kirjeldamisega. Seejuures ei tohi unustada, et väävel negatiivsem element on kui hapnik, näiteks hapniku ja vesiniku ühend, vesi — H_2O — on neutraalne ühend, analoogne väävelühend, väävelvesinik — H_2S — osutub aga happeks; peale selle võib väävel esineda ühendites ka nelja- ja kuuevalentsena ning moodustada ühendeid, millel puuduvad vastavad analoogid hapnikühendite hulgas. Rahvusvahelise nomenklatuuri järgi nimetatakse väävelühendeid tioühenditeks¹⁾.

Tioalkohole võib vaadelda väävelvesiniku derivaatidena. Neid võib valmistada alküüljodiidide toimetel kaaliumsulfhüdraadis või katalüüsi abil, juhtides väävelvesiniku ja alkoholi aurude segu üle kuuma (350^0) tooriumhapendi:



Tioalkoholid ehk tiolid on alkoholide analoogid. Nad moodustavad estreid, eetreid, ja nende vesinikuaatomit võib asendada metalliga. Eriti kergesti tekivad elavhõbeda derivaadid, tioli toimetel elavhõbedahapendisse.

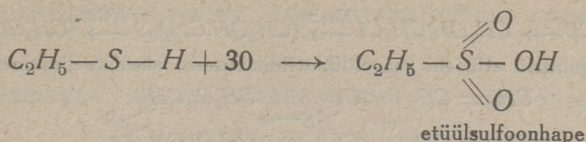


Selle omaduse tõttu nimetatakse tioalkohole ka merkaptaanideks²⁾ ja ta näitab, et tioalkoholid avaldavad happe funktsiooni.

Salpeetrihappe toimetel hapenduvad merkaptaanid ja tekivad sulfoonhapped; vääveli valents muutub seejuures kahest kuueni:

1) Kreeka k.: *τιον* (tion) = väävel.

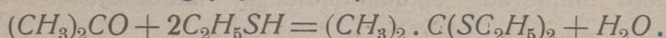
2) Ladina k.: *mercurius* — elavhõbe, *aptus* — kalduvustega.



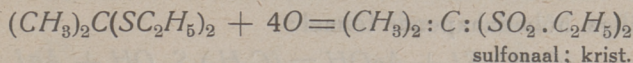
Tioalkoholid on väga ebameeldiva lõhnaga vedelikud, lahustuvad vees raskesti.

Etüülmerkaptaan, C_2H_5SH , on äärmiselt vastiku lõhnaga vedelik, keeb 35° soojuses. Teda tarvitatakse arstimis — sulfonaali — valmistamiseks.

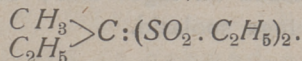
Toimides kloorvesinikuga etüülmerkaptaaniga ja atsetooni segusse, tekib kondensatsiooni tagajärjel *merkaptool*:



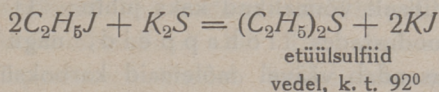
Kui merkaptooli hapendada kaaliumpermanganaadiga, muudab väävel valentsi ja merkaptool muutub disulfooniks, *sulfonaaliks*:



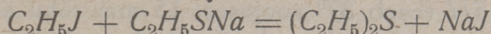
Sulfonaali tarvitatakse unerohuna. Kui samu reaktsioone toimetada metüületüülketooniga (atsetooni asemel), tekib *trionaal*:



Tioetreid ehk **sulfiide** võib valmistada kaaliumsulfiidist ja alküülhaliidist või alküülväävelhappe soolast:



Samuti saadakse neid alküüljodiidi toimel naatriummerkaptiidisse:



Sulfiidid osutuvad vedelikeks, paljusid neist iseloomustab ebameeldiv lõhn.

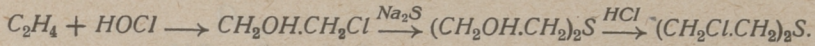
Sulfiididest on enam tuntud *allüülsulfiid*, $(CH_2 = CH \cdot CH_2)_2S$, teda leidub „küüslaugu-õlis“ (*Allium sativum*'i õlis); sünteesida võib teda alküüljodiidist ja kaaliumsulfiidist. Allüülsulfiid keeb 140° temperatuuril.

Salpeetrihape muundab etüülsulfiidi *etüülsulfoksüüdiks*, $(C_2H_5)_2SO$, ning hapendaja kestval toimel tekib *sulfoon*, $(C_2H_5)_2SO_2$.

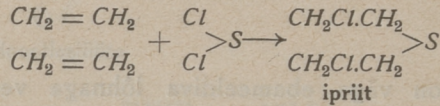
Tähtsamaid ja hävitavaid sõjagaase oli β - β' -diklooretüülsulfiid, $\begin{matrix} CH_2Cl \cdot CH_2 \\ CH_2Cl \cdot CH_2 \end{matrix} > S$.

Prantslased nimetasid teda *yperite*, Ypre järgi, kus tarvitati seda ainet esmakordselt. Inglased nimetasid teda H. S. (Hunstuff), kuid sõdurid nimetasid ipriiti harilikult „sinepigaasiks“, sest selle sulfiidi lõhn sarnaneb sinepi lõhnaga.

Ipriiti võib valmistada mitme meetodi järgi. Sakslased tarvitasid järgmisi reaktsioone:



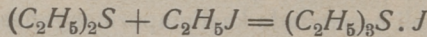
Prantslased juhtisid etüleeni vääveldikloriidilahusesse süsinikneljaskloriidis:



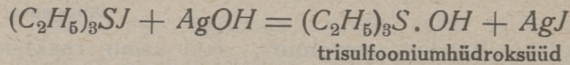
Olgugi et β - β' -diklooretüülsulfiidi sõja-„gaasina“ tarvitati, osutub ta tegelikult vedelikuks, keeb 216° temperatuuril, külmub 13.5° soojuses. See sulfiid oli mürgisemaid „gaase“, mida ilmasõjas tarvitati, pealegi tekitab ta nahaga kokku puutudes valusaid („põletavaid“) haavu.

Tema kahjutukstegemiseks väljas ja hooneis kasutati kloorlupja ja haavade puhul vesiniku ülihapendit.

Sulfiidid ühinevad alküüljodiididega, moodustades *sulfoonium-aluse* sooli:



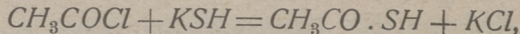
Nagu ammonium-alustes nii asendub ka sulfoonium-alustes halogeen hüdroksüüliga hõbedahapendi toimel:



Trisulfooniumhüdroksüüd on tugev alus; absorbeerib õhust süsihaput gaasi ja tekitab hapetega soolaid.

Tiohapped. Nagu alkoholide ja eetrite puhul, nii võib väävel ka hapetes asendada hapnikku. Et aga karboksüül sisaldab kaht hapniku-aatomit, on teoreetiliselt võimalikud kaks juhtu: 1) väävel asendab üht hapniku-aatomit, moodustades *tiohappeid*, nagu tio-äädikhape, $CH_3.CO.SH$, või 2) asendab väävel mõlemaid karboksüülhapniku aatomeid, tekitades *ditiohappeid* ehk *karbitiohappeid*, näit. metüülkarbitiohape, $CH_3.CS.SH$ (keeb 37° soojuses, 15 mm rõhu all).

Tiohappeid saadakse kas kaaliumhüdroksüüdi toimel hapete kloriididesse:



või destilleerides happeid fosforpentasulfiidiga. Tiohapped on paha lõhnaga vedelikud.

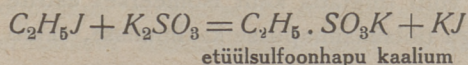
Tioäädikhape, $CH_3.CO.SH$, värvitu vedelik, keeb umbes 100° soojuses. Vesi lõhubast hõlpsasti äädikhappeks ja väävelvesinikuks.

Tioaldehüüde ja **tiokeetone** on raske saada puhtalt. Kui väävelvesinikku juhtida aldehüüdi vesilahusesse, tekib esmalt liitumisprodukt, oksümerkaptan [$R.CH(OH)SH$], lõplikult aga õlikasvedel tioaldehüüdi ja tema polümeeri, tritioaldehüüdi, $(CH_3CHS)_3$ segu.

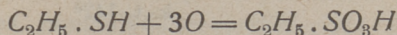
Puhas väävelvesinik keetonidega ei reageeru, vaid polümeersed tiokeetoonid tekivad ainult kondenseerivate reaktiivide kaasmõjul, näiteks,

kui ketoonile soolahapet juurde lisada ja siis toimida segusse väävelvesinikuga.

Sulfoonhapped tekivad alküüljodiidist ja väävlis- ja väävelvesinikust:

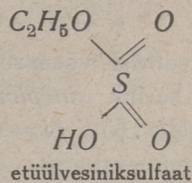
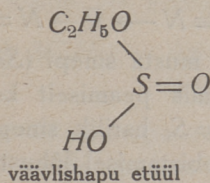
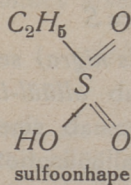


ning hapendades tioalkohole salpeetrihappega:



Fosforpentakloriid moonstab sulfohapped kloriidideks.

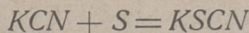
Sulfoonhappete tekkimisreaktsioonidest selgub, et neis väävel on seotud alküülradikaaliga, kuna väävlis- ja väävelhappete estrites väävel on seotud hapniku kaudu alküülradikaaliga:



Etüülsulfoonhappe, $C_2H_5 \cdot SO_3H$, on vees lahustuv tugev ühealuseline hape, mida kuumad leelised ja happed ei seebista. Moodustab hügroσκοopseid, kristalseid soolasid.

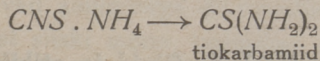
Tiotsüaan-, sulfotsüaan- ehk rodäänvesinikhape, $HSCN$, saadakse tema kaaliumsoolast kaaliumbisulfaadi abil. Ta osutub omapärase lõhnaga gaasiks, mis -40° temperatuuril tiheneb kristallideks (s. t. = 5°). Tiotsüaanhappe püsib ainult lahjades vesilahustes või külmetus-segus; harilikul temperatuuril polümeriseerub ta kollaseks nõeljas-kristalseks massiks.

Kui soendada sinihapu kaaliumi vesilahust kollase väävelammooniumiga, tekib *kaaliumtiotsüaanaat*:

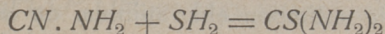


Valades kaalium- (või ammonium-) tiotsüaanaadi lahust kolmevalentse rauasoola lahusesse, värvub lahus veripunaseks ¹⁾ *ferritiotsüaanaadi*, $Fe(CNS)_3$ tekkimise tagajärjel.

Rodaanammoonium (NH_4SCN) moonduv kuumuses *tiokarbamiidiks*:

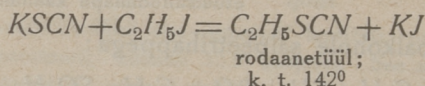


Tiokarbamiidi võib valmistada veel tsüaanamiidist ja väävelvesinikust:



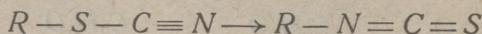
1) Sellest värvusest ka happe nimetus *-rodään*: kreeka k. $\rho\acute{o}\delta\omicron\nu$ = roos.

Tiokarbamiid sulab 182° temperatuuril, sarnaneb keemiliselt karbamiidiga, ta seebistub kergesti süsihpuks gaasiks, väävelvesinikuks ja ammoniaagiks. Kül m kaaliumpermanganaadi-lahus moondab ta kusiaineks. Tiotsüaanhappest võib tuletada kaht isomeerset estrite rühma: 1) kui toimida alküüljodiidiga tiotsüaanhapusse kaaliumisse, tekib *rodaanhappe ester*:

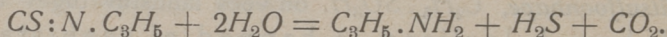


Need estrid seebistuvad normaalselt (kaaliumhüdrosüüdi-alkohol-lahuse toimet) alkoholiks ja rodaankaaliumiks. Taandamisel moonduvad nad merkaptaanideks.

Soendades tiotsüaanhappe estreid isomeriseeruvad nad *isotiotsüaanhappe estriteks*:

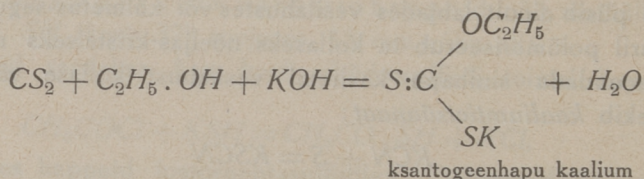


Destilleerides veeauruga musta sinepi (*Sinapis nigra*) seemneid, lendub auruga harilik *sinepiõli*, mis peamiselt koostub *allüül-isotiotsüaanadist*, $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot N = C = S$, harilik sinepiõli omab sinepi lõhna, ta keeb 151° temperatuuril. Seebistamisel lõhustub allüülisotiotsüaanat primaarseks amiiniks, süsihpuks gaasiks ja väävelvesinikuks:



Reaktsioonist selgub, et alküülradikaal on seotud lämmastikuga.

Süsihappe väävelderivaatidest on tähtsamaid *ksantogeenhappe* soolad, mis moodustuvad väävelsüsinikust, alkoholist ja leelisest. Näiteks etüülalkoholi ja kaaliumhüdrosüüdi puhul tekib *kaaliumksantogenaat* (ehk *ksantaat*):



Ksantogeenhapu kaalium moodustab ilusaid vees lahustuvaid kristalle, — väävelhapu vask annab tema lahusega kollase sademe (siit ka nimi). Tselluloos-ksantogenaati tarvitatakse viskoossiidi valmistamiseks. Viskoosi kasutatakse ka paberitööstuses.

Arsiinid, fosfiinid ja stibiinid.

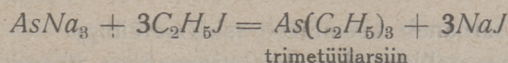
Arseen, fosfor ja antimoon ehk stiibium on lämmastiku analoogid ja moodustavad ammoniaaktüüpi vesinikühendeid: AsH_3 , PH_3 ja SbH_3 , järjekulult võib oletada, et nad orgaaniliste radikaalidega moodustavad ka

amiintüüpi ühendeid. Selliseid arseeni, fosfori või stiibiumi sisaldavaid amiinide analooge nimetatakse elemendi kohaselt arsiinideks, fosfiinideks või stibiinideks.

Arseen moodustab primaarseid, sekundaarseid ja tertsiarseid arsiine ning kvaternaarseid fosfooniumühendeid. Võrreldes lämmastiku ja fosforiga on arseen „positiivse“ ehk metalse iseloomuga. Seetõttu püüavad kloor ja hapnik primaarseis ja sekundaarseis arsiines asendada vaba vesinikku, tekitades monoalküülarseendikloriide ja dialküülarseenkloriide.

Arsiinid ja stibiinid ei ühine hapetega, kuid tetra-alküülarsooniumhüdrosüüdid, näiteks $(C_2H_5)_4As.OH$, osutuvad alusteks ja moodustavad hapetega soolasiid.

Hõlpus on valmistada tertsiarseid arsiine (samuti ka fosfiine ja stiibiine), toimides arseen- (fosfor- või stiibium-) naatriumiga alküüljodiidisse:

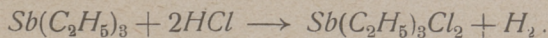


Arsiinid on värvita lækastamapaneva lõhnaga vedelikud. Nad hapenduvad kergesti. Radikaalide õpetuse ajajärgul leiutati ka arsiin-*kakodüül*, $[(CH_3)_2As]_2$: destilleerides arseentrioksoüüdi ja äädikhapu kaaliumi saadi kakodüülihapend, $[(CH_3)_2As]_2O$, mille soolahape moonstab kloriidiks, $(CH_3)_2AsCl$; tsiingi toimel kloriidisse tekibki kakodüül. See on värvitu, vees lahustumata väga vastiku, oksendamapaneva lõhnaga¹⁾ vedelik; k. t. = 170°.

Kakodüül süütub õhus spontaanselt põlema, aeglasel hapendumisel moonduv ta aga kakodüülihapendiks.

Etüüldikloorarsiini, $C_2H_5AsCl_2$, tarvitavad sakslased sõjas mürkgaasina. Arsiiniks osutub ka ameeriklaste sõjagaas „*lewisite*“ ehk „surmakaste“, $Cl.CH=CHAsCl_2$. Teda valmistati atsetüleenist ja arseentrikloriidist, (alumiiniumkloriid oli katalüsaatoriks). Ljuisiit on raske vedelik, keeb 93° temperatuuril 26 mm rõhu all.

Tertsiarsed stibiinid, nagu *trietüülstibiin*, $Sb(C_2H_5)_3$, omavad metalli iseloomu ja asendavad vesinikku soolahappes:



Trietüülstibiin on sibulalõhnaga spontaanselt põlemasüütuv vedelik.

Fosfiinid sarnanevad amiinidega nii omadusilt kui ka valmistusviisilt, kuid erinevad amiinidest siiski mõne keemilise omaduse poolest: nad on nõrgemad alused kui amiinid ja hapenduvad kergesti. Tetraetüülfosfooniumhüdrosüüd, $(C_2H_5)_4P.OH$, on nagu arsooniumhüdrosüüdki tugev alus.

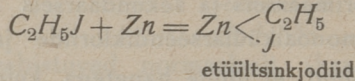
1) Kreeka k. *κακώδηο* (*kakódīs*) = haisev.

Metallorgaanilised ühendid.

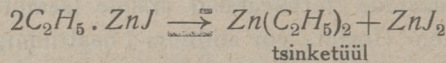
Alküülradikaalid ei liitu üksnes metalloidega, vaid ka metallidega; niisuguseid ühendeid, kus metall on seotud süsivesinik-radikaaliga, nimetatakse metallorgaanilisteks ühenditeks.

Metallorgaanilisi ühendeid võib valmistada:

- 1) soendades metalli (või amalgaami) alküüljodiidiga (v. lk. 47 ja 55):

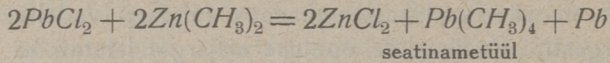


Etüütsinkjodiid on kristalne aine, laostub vee toimel, eritades etaani (võrdl. lk. 47). Kuumuses eraldub etüütsinkjodiidist tsinkjodiid ja tekib tsinketüül:



See ühend sarnaneb keemiliselt tsinkmetüüliga.

- 2) Toimides metallkloriidiga tsinkorgaanilisse ühendisse:



Seatinametüül ehk plumb-tetrametüül ei muutu õhus, seatina on tas neljavalentne.

Metallorgaaniliste ühendite keemia rajaja Frankland leidis, et metallid alküülradikaalidega ühinemise suhtes üksteisest tunduvalt erinevad; selle nähtuse lähem uurimine aitas selgitada paljude metallide valentsi. Metallorgaanilised ühendid omavad suurt tähendust sünteetilises orgaanilises keemias, nagu juba kirjeldatud mitmel puhul (lk. 47, 55, 74, 81 ja 87).

Esimese osa lõpp.

Järelsõna.

Paljudel põhjustel on käesoleva raamatu ilmumine tublisti viibinud ja tema ulatus vähe suuremaks paisunud kui esialgu kavatsatud. Seetõttu jagatigi aine kahte ossa: alifaatsed ja aromaatsed ühendid.

Trükkimise ajal ilmusid Ühendriikide Uurimisnõukogu väljaandel *International Critical Tables*, mille järgi kõik konstandid parandatud, välja arvatud esimesed poognad. Paaris esimeses poognas on konstandid võetud Beilsteini „Handbuch d. organischen Chemie“ järgi, mis tingib väikese lahkumineku teksti ja mõnede tabelite arvudes.

Peale kaalutlemist hra lektor J. V. Veskiga loobuti mõnel puhul nominatiivsest liitumisest, näiteks soolahape soolahappe asemel jne.

Neid tehnilisi puudusi palub autor lahkelt vabandada.

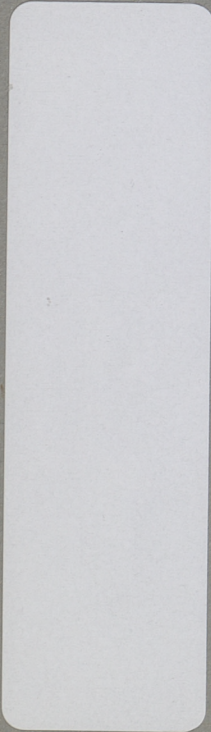
Esimese osa sisu:

	Lk-d
Eessõna	3
Sissejuhatus	5
I peatükk:	
Orgaaniliste ühendite puhastamine ja nende analüüs	7
II peatükk:	
Alkoholi keemiline loomus	14
III peatükk:	
Alkoholi oksüdeerimine	20
Esterifikatsioon	25
IV peatükk:	
Mõned lihtsamad alkoholid ja happed	28
Homoloogia ja isomerism	31
V peatükk:	
Atsetamiid ja etüülamiin	33
VI peatükk:	
Tsüaniidsüntees ja molekulide ehitus	38
VII peatükk:	
Orgaaniliste ühendite tähtsamad tüübid	45
VIII peatükk:	
Küllastatud süsivesinikud	47
IX peatükk:	
Küllastatud süsivesinikkude halogeenderivaadid	54
X peatükk:	
Küllastumata süsivesinikud	59
XI peatükk:	
Süsivesinikkude lihtsamad hapnikuderivaadid	70
XII peatükk:	
Aldehüüdid ja ketoonid :	78
XIII peatükk:	
Rasvahapped	93
XIV peatükk:	
Kahe- ja mitmevalentsed alkoholid	98
Kahe- ja mitmealuselised happed	105
Kahealuselised küllastumata happed	111
XV peatükk:	
Halogeenrasvahapped	115
Hüdroksühapped	119
Stereoisomerism	124
Aldehüüd- ja ketohapped	137
XVI peatükk: Suhkrud	142
Monoosid	143
Disahhariidid	156
Polüsahhariidid	159
XVII peatükk:	
Amiinid	164
Aminhapped	171
Nitriidid ja isonitriidid	174
Amiidid	176
Karbamiid ja tema derivaadid	177
Puriini rühm	182
XVIII peatükk:	
Väävelühendid	188
Arsiinid, fosfiinid, stibiinid	192
Metallorgaanilised üendid	194

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00002843 5



33

98-151

HIND 800 MARKA