

# **OKTATÁSI SEGÉDANYAG**

## **SZERVES KÉMIAI LABORATÓRIUMI GYAKORLATOK (GYÓGYSZERÉSZHALLGATÓK SZÁMÁRA)**

**Összeállította:  
Berényi Sándor és Patonay Tamás**

**változatlan kiadás**

**Debrecen, 2010**

<b>ELŐSZÓ</b> .....	<b>5</b>
<b>1. BEVEZETÉS</b> .....	<b>7</b>
1.1. A MUNKAVÉGZÉS ÁLTALÁNOS SZABÁLYAI .....	7
1.2. EGÉSZSÉG – ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI SZABÁLYOK.....	7
1.3. BALESETELHÁRÍTÁSI RENDSZABÉLYOK, ELSŐSEGÁLYNYÚJTÁS.....	8
<b>2. ELŐKÉSZÜLETEK A REAKCIÓK VÉGREHAJTÁSÁHOZ, JEGYZŐKÖNYVVEZETÉS, PREPARÁTUM BEADÁS</b> .....	<b>19</b>
<b>3. LABORATÓRIUMI MŰVELETEK ÉS KÉSZÜLÉKEK</b> .....	<b>22</b>
3.2.1. Melegítés .....	32
3.2.2. Hűtés.....	34
3.3. VÁKUUM .....	36
3.4. A REAKCIÓK VÉGREHAJTÁSA .....	38
3.5. A REAKCIÓNELÉGEK FELDOLGOZÁSA, A TERMÉKEK KINYERÉSE ÉS TISZTÍTÁSA.....	38
3.5.1. Extrakció .....	39
3.5.2. Desztilláció.....	40
3.5.2.1. Egyszerű és frakcionált desztilláció.....	40
3.5.2.2. Rektifikáció .....	41
3.5.2.3. Vákuumdesztilláció .....	43
3.5.2.4. Vízgőzdesztilláció.....	44
3.5.2.5. Azeotróp desztilláció.....	46
3.5.2.6. Kis anyagmennyiségek desztillációja .....	47
3.5.3. Szublimáció.....	48
3.5.4. Kristályosítás.....	49
3.5.4.1. Az oldószer kiválasztása .....	50
3.5.4.2. A nyerstermék oldása .....	52
3.5.4.3. Derítés.....	53
3.5.4.4. A túltelítés körülményeinek kialakítása, kristályosodás .....	53
3.5.4.5. A kristályok szűrése mosása és szárítása.....	54
3.5.4.6. Kristályosítás oldószerkeverékből.....	54
3.5.5. Szűrés.....	56
3.5.6. Szárítás .....	57
3.5.6.1. Szárítóanyagok minősítése .....	57
3.5.6.2. Szilárd anyagok szárítása .....	58
3.5.6.3. Folyékony anyagok szárítása.....	60
3.5.6.4. Gázok szárítása.....	61
3.5.6.5. Néhány szárítóanyag jellemzése .....	62
3.5.7. Kromatográfia .....	63
3.5.7.1. Oszlopkromatográfia.....	64
3.5.7.2. Flash kromatográfia .....	67
3.5.7.3. Vékonyréteg kromatográfia .....	69
3.6. MIKROLÉPTÉKŰ SZERVES PREPARATÍV MÓDSZEREK .....	72
3.7. A REAKCIÓTERMÉKEK JELLEMZÉSE ÉS AZONOSÍTÁSA .....	74
<b>4. GYAKORLATOK AZ ALAPMŰVELETEK KÖRÉBŐL</b> .....	<b>75</b>
<b>5. KÉMCSŐKISÉRLETEK</b> .....	<b>78</b>

## 5.2. SZÉNHIĐROGÉNEKKEL KAPCSOLATOS KÉMCSŐKISÉRLETEK ..... 79

5.2.1. Szénhidrogének reakciója brómmal .....	79
5.2.2. Szénhidrogének reakciója brómmal UV fény jelenlétében .....	79
5.2.3. Aromás szénhidrogének Friedel-Crafts-próbája .....	80
5.2.4. Telítetlen szénhidrogének Baeyer-próbája .....	81
5.2.5. Szénhidrogének oxidációja savas kálium-permanganát oldattal .....	81
5.3.1. Halogénszármazékok Beilstein-próbája.....	82
5.3.2. Halogénszármazékok alkoholos ezüst-nitrát-próbája .....	82
5.3.3. Kloridok és bromidok halogénkicszerélődési reakciója .....	83
5.3.4. Polihalogénszármazékok Fujiwara-reakciója .....	84
5.3.5. Kloroform bomlásának vizsgálata és a bomlástermékek kimutatása .....	84
5.4.1. Alkohokok reakciója fémnátriummal .....	86
5.4.2. Alkohokok és fenokok oldékonysági viszonyai .....	86
5.4.3. Alkohokok cérium-ammónium-nitrátos próbája .....	87
5.4.4. Alkohokok Lucas-próbája.....	87
5.4.5. Alkohokok oxidációja Jones-reagenssel.....	88
5.4.6. Alkohokok kimutatása Hager-próbával .....	90
5.4.7. Többértékű alkohokok bóraxpróbája .....	90
5.4.8. Többértékű alkohokok reakciója réz(II)-ionokkal.....	90
5.4.9. Enokok komplexképzési reakciója réz(II)-ionokkal.....	91
5.4.10. Fenokok és enokok komplexképzési reakciója vas(III)-ionokkal .....	92
5.4.11. Fenok oxidációja kálium-permanganáttal.....	92
5.4.12. Kinhidron előállítás hidrokinnon oxidációjával.....	93
5.4.13. Fenokok reakciója salétromossavval .....	93
5.4.14. Fenokok Liebermann-reakciója.....	94
5.4.15. Fenokok brómozási reakciója .....	94
5.4.16. Triaril-metán színezékek képződése fenokokból.....	95
5.4.17. 2-Alkankokok jodoform próbája.....	96
5.4.18. Alkohokok savkatalizált dehidratációja.....	96
5.5.1. Nitrovegyületek kimutatása vas(II)-hidroxidos próbával.....	97
5.5.2. $\alpha$ -Hidrogént tartalmazó nitrovegyületek lúgoldékonysága .....	98
5.5.3. $\alpha$ -Hidrogént tartalmazó nitrovegyületek oxidálhatósága .....	98
5.5.4. $\alpha$ -Hidrogént nem tartalmazó nitrovegyületek kimutatása .....	99
5.6.1. Aminokok Hinsberg-próbája.....	99
5.6.2. Primer és terciér aminokok salétromossavas reakciója.....	101
5.6.4. Alifás szekunder aminokok szén-diszulfidos-próbája .....	102
5.6.5. Terciér aminokok Sonnenschein-próbája.....	103
5.6.7. Aminokok komplexképzési reakciója réz(II)-ionokkal .....	104
5.6.9. Anilinek reakciója brómmal.....	105
5.6.10. Anilinek oxidációja.....	106
5.7.1. Oxovegyületek kimutatása (2,4-dinitrofenil)-hidrazinos próbával .....	106
5.7.2. Oxovegyületek oxidációja kálium-permanganát oldattal.....	107
5.7.3. Oxovegyületek oxidációja Jones-reagenssel.....	107
5.7.5. Aldehidek reakciója Schiff-reagenssel .....	108
5.7.6. Aldehidek Benedict-próbája.....	109
5.7.7. Metil-kekonok jodoform-próbája .....	111
5.7.8. Keconok Legal-reakciója .....	111

5.7.9. Oxovegyületek reakciója brómos vízzel .....	112
5.8.1. Savhalogenidek és savanhidridek hidrolízise .....	112
5.8.2. Észterek lúgos hidrolízise .....	113
5.8.3. Savamidok lúgos hidrolízise .....	113
5.8.4. Savszármazékok kimutatása hidroxámsavpróbával .....	114
5.8.5. Primer amidok van Slyke-próbája .....	115
5.8.6. Amidok Zwicker-próbája .....	115
5.8.7. Aszpirin hidrolízise .....	115
5.8.8. Hangyasav redukáló hatásának kimutatása .....	116
5.9.1. Szénhidrátok Molisch-reakciója .....	116
5.9.2. Mono- és diszacharidok Fehling-próbája .....	117
5.9.3. Mono- és diszacharidok Tollens-próbája .....	117
5.9.4. Mono- és diszacharidok Nylander-próbája .....	118
5.9.5. Mono- és diszacharidok Trommer-próbája .....	118
5.9.6. Mono- és diszacharidok Barföd-próbája .....	119
5.9.7. Mono- és diszacharidok Ekker-próbája .....	119
5.9.8. Mono- és diszacharidok Szelivanov-próbája .....	119
5.9.9. Mono- és diszacharidok Bial-próbája .....	120
5.10.1. Aminosavak és fehérjék komplexképzési reakciói .....	120
5.10.2. Ninhidrin-próba .....	121
5.10.3. Xantoprotein-reakció .....	122
5.10.4. Millon-reakció .....	122
5.10.5. Aromás gyűrűt tartalmazó aminosavak reakciója aldehidekkel .....	123
5.10.6. Sakaguchi-reakció .....	123
<b>6. FÉLMIKRO- ÉS MIKROLÉPTÉKŰ PREPARÁTUMOK .....</b>	<b>126</b>
6.1.1. <i>n</i> -Butil-acetát .....	126
6.1.2. (4-Metilfenil)-acetát .....	127
6.1.3. Acetil-szalicilsav .....	128
6.1.4. Benzamid .....	128
6.1.5. 4-Bróm-2-nitroanilin .....	129
6.1.6. <i>terc</i> -Butil-klorid .....	130
6.1.7. Piridinium-bromid-perbromid (PBP) .....	131
6.1.8. 1,3-Dinitrobenzol .....	131
6.1.9. 3-Nitroanilin .....	132
6.1.10. Ciklohexanon és ciklohexanon-(2,4-dinitrofenil)-hidrazon .....	133
6.1.11. 1,5-Difenil-1,4-pentadién-3-on (Dibenzilidén-aceton) .....	135
6.1.12. <i>transz</i> -1-Fenil-2-nitro-etén ( $\beta$ -Nitro-sztirol) .....	136
6.1.13. Benzoin .....	137
6.1.14. 4-Klórbenzoesav és 4-klór-benzil-alkohol .....	137
6.1.16. 2,4,5-Trifenilimidazol .....	139
6.2.1. 4-Bróm-acetanilid .....	140
6.2.2. 2,4,6-Tribrom-fenol .....	140
6.2.3. 5-Bróm-vanillin .....	141
6.2.4. 2,4,6-Tribromanilin .....	142
6.2.5. 4-Bróm-2-nitroacetanilid .....	142
6.2.6. 2,3-Dibrom-3-fenilpropionsav (fahéjsav-dibromid) .....	143
6.2.7. Ciklohexén .....	144

6.2.8. Bután-2-on.....	144
6.2.9. 9-Fluorenon.....	145
6.2.10. Benzil .....	146
6.2.11. 4-Hidroxi-3-metoxibenzoésav (vanillinsav).....	146
6.2.12. 4-Hidroxi-3-metoxi-benzil-alkohol (vanillil-alkohol).....	147
6.2.13. 9-Fluorenol .....	148
6.2.14. N-benzilidén-3-nitro-anilin és N-benzil-3-nitro-anilin .....	148
6.2.15. Jodoform.....	149
6.2.16. Benzoésav .....	150
6.2.17. 2,6-Dibenzilidén-ciklohexanon.....	150
6.2.18. Benzol.....	151
6.2.19. (4-Formil-2-metoxifenil)-acetát (vanillin-acetát) .....	152
6.2.20. Fenil-benzoát .....	152
6.2.21. Acetanilid.....	153
6.2.22. Benzanilid .....	154
6.2.23. Benzoil-glicin (hippursav).....	154
6.2.24. p-Toluol-szulfonsav-morfolinid (morfolin-tozilát).....	155
6.2.25. Benzimidazol.....	156
6.2.26. 2,3-Difenilkinoxalin .....	156
6.2.27. Tetrahidrokarbazol .....	157
6.2.28. Indigó.....	158
6.2.29. Benztriazol .....	158
6.3.1. A nikotin kinyerése dohánylevélből .....	161
6.3.2. A koffein kinyerése tealevélből.....	162
6.3.3. A mákgubó alkaloid tartalmának vizsgálata .....	163
6.3.4. A piperin izolálása feketeborsból.....	165
6.3.5. A piperin lúgos lebontása .....	166
6.3.6. A fenyőgyanta vizsgálata .....	167
6.3.7. A karvon kivonása köménymagból.....	168
6.3.8. Betulin kinyerése nyírfakéregből .....	169
6.3.9. Koleszterin kinyerése epekőből.....	170
6.3.10. Az anetol kivonása ánizsból és átalakítása ánizssavvá.....	172
6.3.11. A fahéjaldehid kivonása fahéjból és átalakítása fahéjsavvá .....	173
6.3.12. Rutin izolálása japán akácvirágból és átalakítása kvercetinné .....	175
6.3.13. A heszperidin izolálása narancshéjből és átalakítása heszperetinné .....	176
6.3.14. Az azelainsav előállítása ricinusolajból.....	177
6.3.15. A szerecsendió gliceridjének izolálása és elszappanosítása .....	178
6.3.16. Paprikaszínezékek oszlopkromatográfiás elválasztása .....	180

## Előszó

A *Szerves Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok* c. jegyzet gyógyszerészhallgatók számára készült és magába foglalja a két féléves laboratóriumi gyakorlat anyagát.

E gyakorlat célja:

- a szerves preparatív munka alapvető eszközeinek és módszereinek megismerése, alkalmazásuk begyakorlása
- az alapozó szerves kémiai előadás egyes témaköreinek kísérletekkel történő alátámasztása, az elméleti ismeretek megerősítése
- ismerkedés a szerves anyagokkal, kezelésük és az ezzel kapcsolatos egészség- és környezetvédelmi, illetve balesetmegelőzési rendszabályok elsajátítása, alkalmazása
- a természetes anyagok izolálására és tisztítására szolgáló alapvető eljárások megismerése

Ennek megfelelően a kötet első része tartalmazza a szerves kémiai laboratóriumi munkavégzés általános szabályait, a preparatív munkában alkalmazott eszközök és módszerek leírását, használati módjukat, korlátaikat, általában mindazokat a tudnivalókat, amelyek elsajátítása bevezet a szerves vegyületek előállításának alapvető fortélyaiába. Röviden összefoglaltuk a gyakorlatok végrehajtása során követendő egészség- és környezetvédelmi, illetve balesetelhárítási rendszabályokat is.

A praktikum második része a funkciós csoportok kimutatására szolgáló kémcsőkísérleteket ismerteti, ami az elméleti ismeretek gyakorlásán túl a gyógyszerészek számára nélkülözhetetlen anyagismeretet is elősegíti.

A harmadik részben a félmikro- és mikroléptékű preparátumokat, valamint a természetes anyagok izolálásával és átalakításával kapcsolatos kísérleteket foglaltuk össze.

A praktikum anyaga reményeink szerint nemcsak az eredményes szerves preparatív munkára történő felkészülést segíti elő, hanem jó alapokat szolgáltat a későbbi *gyógyszerészi kémia* és *gyógynövény és drogismeret* tárgyak laboratóriumi gyakorlataihoz is.

A praktikum összeállításakor elsősorban az alábbi könyvekre és jegyzetekre támaszkodtunk:

- Jászberényi Csaba, Lipták Andrásné, Mádi Istvánné, Somsák László: Szerves Kémiai Praktikum I., KLTE, Debrecen, 1986.
- Dr. Mádi Istvánné (szerk.): Elválasztástechnika (Kromatográfias módszerek), Tankönyvkiadó, Budapest, 1985.
- D.W. Mayo, R.M. Pike, S.S. Batchter, P.K. Trumper: *Microscale Techniques for the Organic Laboratory*, Wiley, New York, 1991.
- J. Leonard, B. Lygo, G. Procter: *Advanced Practical Organic Chemistry*, 2nd ed., Chapman & Hall, 1995.
- *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, London, 1978.
- D.W. Mayo, R.M. Pike and S.S. Butcher: *Microscale Organic Laboratory*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- L.F. Fieser: *Szerves Kémiai Laboratóriumi Praktikum*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1972.

- Organikum - Szerves Kémiai Praktikum, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967.
- R. Ikan: Natural Products: A Laboratory Guide, Academic Press, San Diego, 1996.
- Magyar Gyógyszerkönyv 7. Kiadás, Medicina Könyvkiadó RT. Budapest 1987.

Debrecen, 2010. augusztus

A szerzők

# 1. Bevezetés

## 1.1. A Munkavégzés általános szabályai

A kémiai laboratórium *veszélyes* munkahely. Ez a megállapítás különösen érvényes a hallgatói laboratóriumokra, ahol sok hallgató dolgozik egyszerre, miközben mindenki más és más feladatot hajt végre. A biztonságos és eredményes munka érdekében tartsa be az alábbi szabályokat:

- a) Készületlenül ne kezdjen a kísérlet elvégzéséhez. Gyakorlat előtt ismétlje át az elméleti anyagot, tanulmányozza a kísérlet leírását, tudjon magyarázatot adni minden egyes reakciólépés és munkafolyamat szükségességére. Ismerje a felhasznált anyagok és műveletek veszélyeit, és tudja, hogyan védekezzen a balesetek ellen, illetve hogyan hárítsa el az esetleges baleset következményeit.
- b) Mindig tiszta, száraz és sértetlen edényben dolgozzon, és a laborasztalon ne tartson füzeteket, könyveket.
- c) Csak felcímkézett edényben tároljon preparátumot és vegyszereket.
- d) Pontosan tartsa be a kémcsőkísérletek és preparátumok előíratait (anyagmennyiség, műveleti sorrend stb.), mivel a reakció sikerét döntő mértékben ez határozza meg.
- e) A kísérletek eredményét és a megfigyeléseket azonnal vezesse be a jegyzőkönyvbe.

## 1.2. Egészség – és környezetvédelmi szabályok

A kémiai laboratóriumban a munka jellegéből adódóan számos veszélyforrással kell szembenéznünk.

- a) Fizikai sérülés veszélyei:
  - üvegeszközök törésekor bekövetkező kézsérülések
  - melegítéssel összefüggő égési sérülések
  - robbanás okozta szem és bőrsérülések
  - maró és roncsoló hatású vegyi anyag okozta sérülések
- b) *Vegyszermérgezés veszélyei:*
  - mérgező vegyszer gőzeinek beszívása
  - pipettával felszívott vegyszer lenyelése
  - bőrön keresztül felszívódó vegyszer hatása
- c) *Később jelentkező egészségkárosodás veszélyei:*
  - szennyezett levegőjű laboratóriumban végzett rendszeres munka következménye

A felsorolt veszélytényezők minimálisra csökkenthetők, ha betartjuk az alábbi szabályokat:

- a) Csak az előiratban leírt módszert és csak a laboratóriumban található vegyszereket szabad használni.



- b) Viseljünk a gyakorlat egész ideje alatt védőszemüveget.
- c) Tilos a laboratóriumba enni- és innivalót behozni, illetve fogyasztani. Tilos a vegyszert megkóstolni, vagy szájjal a pipettába szívni.
- d) Tűzveszélyes oldószerekkel körültekintően, lehetőleg fülke alatt dolgozzunk. Ha fokozottan tűzveszélyes anyaggal dolgozunk (éter, aceton) akkor nem éghet nyílt láng a laborban.
- e) Az illékony oldószereket zárt edényben tároljuk, hogy feleslegesen ne növeljük a levegőben levő, egészségre káros vagy robbanásveszélyes anyagok koncentrációját.
- f) Kézzel semmilyen vegyszerhez ne nyúljunk, használjunk spatulát, csipeszt és védőkesztyűt.
- g) Ne dolgozzunk hosszú hajjal, viseljünk mindig munkaköpenyt.
- h) Ne dolgozzunk egyedül a laboratóriumban.
- i) Csak ép üvegedényeket használjunk.
- j) Az anyalúgokat és a hulladék vegyszereket mindig a kijelölt tárolóedényekbe töltsük.
- k) Minden sérülést és balesetet azonnal jelentsünk a gyakorlatvezetőnek.

Az egyes műveletek ismertetése során konkrétan is utalunk a balesetveszélyre, illetve a megelőzés és elhárítás lehetőségeire. A következő részben található táblázatban (Id. 8. o.) összefoglaljuk a leggyakrabban használt vegyszerek egészségkárosító hatását, és az esetleges sérülések esetén alkalmazandó elsősegélynyújtási teendőket.

### 1.3. Balesetelhárítási rendszabályok, elsősegélynyújtás

A laborgyakorlat során használt oldószerek többsége rendkívül gyúlékony, és ezek mellett még igen sok mérgező-, izgató-, maró)- és egyéb ártalmas hatású anyaggal kell dolgozni. Eppen ezért a laboratóriumi munkánál figyelemmel kell lennünk a *tűzveszélyre*, a *vegyszerártalmakra* és az *egyéb baleseti forrásokra*. A következő fontosabb rendszabályokra hívjuk fel a figyelmet:

*A reakciókat a vegyifülkék alatt kell végrehajtani! A laborasztalokon a nyílt láng használata tilos!* Ez alól kivételt jelent a preparált kristályos anyagok olvadáspontjának megmérése az arra kijelölt helyen. Azonban ott is csak mikroégő használható!

A *használt oldószereket* és az üvegeszközök mosogatásához használt acetont a *kijelölt műanyag edényekben kell összegyűjteni!*

A **bróm** rendkívül veszélyes, mérgező anyag. Nehezen gyógyuló fekélyesedő sebeket okoz, belélegezve tüdővizenyőt vált ki. Jól húzó vegyifülkében, gumikesztyűben, védőszemüvegben szabad vele dolgozni. A gumikesztyűre vagy bőrre cseppent brómot NaHSO<sub>3</sub> oldattal mossuk le! Gőzének belélegzése esetén alkohollal átnedvesített vattát szagoltassunk! Vigyünk a sérültet friss levegőre!

**Tőmény savakkal** vagy **lúgokkal** végzett műveleteknél használjunk gumikesztyűt! Ezek okozta sérüléseknél először száraz ruhával töröljük le, majd bő vízzel mossuk le a sérült bőrfelületet. Ezután savsérülés esetén 5 %-os NaHCO<sub>3</sub> oldattal, lúgsérülés esetén 0.5 %-os vizes ecetsavval, és végül ismét vízzel való mosást alkalmazunk. Ha szembe kerül a sav, vagy lúg hosszú ideig tartó bő vizes mosással távolítsuk el a szemből, és forduljunk

orvoshoz..

**Klórszulfonsav**val való munkánál vigyázzunk, hogy az edényzet száraz legyen és vízzel ne érintkezzen az anyag, mert vízzel robbanásszerűen lép reakcióba és súlyos baleseteket okozhat. (A merőhengert sem szabad kimosni. A gyakorlat ideje alatt fürke alatt fektetve kell tartani és védőálarccal, gumikesztyűvel elmosni.)

A bőrre jutó maró, ingerlő, izgató hatású **ártalmas szerves vegyületeket** (*savak, fenolok, nitrovegyületek, aminok, halogénszármazékok*) bőséges mennyiségű tiszta alkohollal azonnal öblítsük le, majd szappannal és meleg vízzel mossuk meg a bőrfelületet!

A **szerves oldószerek** közül a benzol (gumikesztyűt használjunk hozzá), metanol, dietil-éter, etilacetát stb. gőzei belélegezve bőrdító hatásúak. Ellenszerűk a friss levegő. Gyakori belélegzésnél még kis mennyiségű **klórozott szénhidrogén** (*klorofom, széntetraklorid, stb.*), **széndiszulfid, nitrobenzol** is igen mérgező hatású. Tünetek: fejfájás, szédülés. A mérgezettet vigyük azonnal friss levegőre.

Laboratóriumban ritkán fordulnak elő **belső sérülések**, illetve mérgezések. Ha mégis gyomorba kerülnek mérgező anyagok, akkor legfontosabb feladatunk az, hogy megakadályozzuk felszívódásukat. Tehát azonnal el kell távolítanunk (hánytatással), vagy kémiaileg megkötve kell ártalmatlanná tenni a mérgező anyagot. Sav nyelése esetén MgO-víz/tej szuszpenziót, lúg nyelése esetén híg ecetsavat vagy citromsavat kell a sérülttel itatni. Maró hatású anyag lenyelésekor hánytatni tilos!

A laboratóriumokban a legtöbb balesetet az üvegekészülékek helytelen kezelése okozza. Ezek a balesetek nemcsak az eltörött üvegektől származó szilánksérülések, vágott sebek, hanem az eltörött üvegekészülékekből szétfolyt vegyi anyagok okozta égések, marások esetleg mérgezések is lehetnek. Mivel a laboratóriumi üvegeszközöket mással helyettesíteni nem lehet, ezért a velük végzett munkák során az alábbi rendszabályokat szigorúan be kell tartani!

A laboratóriumban használaton kívül álló üvegeszközöket a földön tárolni tilos!

A repedt, hibás, de javítható üvegedényeket kijelölt helyen kell összegyűjteni, majd javításra az üvegtechnikushoz kell küldeni! A javíthatatlan, hibás üvegeszközöket az erre a célra kijelölt gyűjtőben kell tárolni!

Üvegekészülékek összeszerelésénél csak parafa vagy gumibetéttel ellátott lombikfogók használhatók.

Az exszikkátorokat, a 2 liternél nagyobb űrtartalmú szívópalackokat szívátás közben, illetve az exszikkátorokat evakuált állapotban erős szövésű vászonnal vagy védőburokkal (drótháló) kell beborítani!

Öntött üvegedényeket nem szabad melegíteni, mert az üvegben melegítés hatására keletkező feszültségek miatt ezek az üvegek elrepedhetnek! Ilyen üvegedények pl. a mérőhenger, választótölcsér, szűrőpohár, exszikkátor stb.

Az egyes műveletek alatt (különösen a vákuumdesztillálásnál) gondosan át kell vizsgálni az üvegeszközöket, mert a hajszal- vagy csillagrepedésű készülékek vákuum alatt könnyen összeroppanhatnak.

A munka során **elektromos eszközökkel** (pl. keverőmotor) kell dolgozni. Ezért ügyelni kell az érintésvédelmi szabályok betartására! Sérült, repedt burkolattal vagy vezetékkel rendelkező elektromos eszközzel tilos munkát végezni. Áramütés esetén a legfontosabb teendő az adott munkaterület áramtalanítása és a sérült kimentése. Mentést azonban csak úgy végezzünk, hogy mentés során ne váljunk mi is áramütés áldozatává!

Az esetleges **tüzeket** a megfelelő tűzoltóeszközökkel olthatjuk el (tűzoltó homok, pokróc, tűzoltó készülékek, víz). A tűzoltás során vigyázni kell azonban arra, hogy a vízzel hevesen reagáló anyagok tüzeit vízzel ne oltuk, mert így még nagyobb tüzet, esetleg robbanást okozhatunk! Így savkloridok, alkálifémek (Na, K), fémhidridek (NaH, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>), elektromos eszközök (csak áramtalanítás után) tüzeit ne vízzel, hanem egyéb tűzoltóeszközzel (pl.: homok, poroltó) oltuk el!

*A balesetek és sérülések elkerülésének legfőbb biztosítéka a biztonsági és munkavédelmi rendszabályok betartása mellett az átgondolt, megfelelően előkészített és tisztán végrehajtott munka.*

**A gyakorlatvezetők felelősek a laboratóriumban folyó munkák biztonságos végrehajtásáért is, ezért az ezzel kapcsolatos utasításokat maradéktalanul és kesedelem nélkül végre kell hajtani! Valamennyi balesetet és tüzesetet azonnal jelenteni kell nekik, hogy intézkedhessenek a sérült(ek) szakszerű ellátásáról és nagyobb tűz esetén a tűzoltók riasztásáról!**

## Néhány veszélyes anyagfajta hatásai és balesetmegelőzési, illetve elsősegélynyújtási teendők

### Szervetlen anyagok

Ssz.	Anyag	Veszélyesség, hatás	Balesetelhárítás, védekezés
1.	Vízfelvonó hatású savak és sav-kloridok (cc. és füstölő H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , nitráló elegy, ClSO <sub>3</sub> H, SOCl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , foszfor-haloidok	Bőrön maró hatás, égéses sérülések. Az illékony halogén-származékok gőzei izgatják a bőrt és a nyálkahártyát, belélegezve tüdőszövetkárosítás, tüdővízenyő.	Védőeszközök, fülke! Bőrre kerülve: száraz ruhával letörölés, majd bő vízes lemosás, végül közömbösítés (5 %-os NaHCO <sub>3</sub> ). Szembe, szájba kerülve: öblítés 2 %-os borax-oldattal. Légúti sérüléseknél: nyugalom, friss levegő vagy oxigén. Mesterséges légzés TILOS! Gyomorba jutva sok tej vagy MgO szuszpenzió itatása. Hánytatás TILOS!
2.	Maró savak (cc. HNO <sub>3</sub> , HCl, HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, halogénezett ecetsavak)	Bőrön maró hatás, nyálkahártyák izgatása. Gőzeik légúti gyulladást, tüdőszövetkárosodást okoznak.	Védőeszközök, fülke! (Egyéb részleteket ld. 1.)
3.	Alkáli-hidroxidok, lúgok	Szilárd formában szembe kerülve kötőhártyasérülés, vakság. Bőrön, nyálkahártyán, gyomorban maró hatás, roncsolódás.	Védőeszközök! Oldatuk pipettázása TILOS! Sérülés esetén bő vízes lemosás, majd közömbösítés (bőr: 0,5 % ecetsav-, szem: 2 % bórsavoldat) Gyomorba jutva víz, majd olívaolaj itatása, teljes nyugalom. Hánytatás TILOS!

4.	Bróm	Bőr és nyálkahártyák erős roncsolása, bőrön át is felszívódik. Belélegezve légúti és tüdőroncsolódás, nagy mennyiségénél fulladásos halál.	Védőszemüveg, védőkesztyű, mérgepipetta, fülke! Bőrre, szembe, szájba kerülve: bő vízzel és 3 %-os NaHCO <sub>3</sub> -oldattal lemosás. Kis mennyiségű belégzésnél: alkoholos vatta szagolása. Légúti sérüléseknél: ld. 1. Bróm semlegesítése: 5 % NaHSO <sub>3</sub> -oldattal.
5.	Hidrogén-cianid és vízdékony sói	Belélegezve és gyomorba kerülve erősen mérgező. Fejfájás, zavarodottság, nagyobb mennyiségénél émelygés, hányás, nehéz légzés, ájulás, bénulásos halál (1 mg HCN/testsúly kg). Bőrön: viszketés, kiütés, nehezen gyógyuló fekélyes sebek. Bőrön át is felszívódhat.	Védőkesztyű, savnyomok távoltartása, fülke! Belégzésnél: mesterséges légzés, oxigén, amid-nitrit belélegeztetés. Gyomorba jutva: gyomormosás 5% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -, 3 % H <sub>2</sub> O, vagy 0,2 % KMnO <sub>4</sub> -oldattal. Semlegesítés: híg KMnO <sub>4</sub> -oldattal.
6.	Higany, higany-vegyületek	Idült mérgezés, központi idegrendszer, máj és vese károsodás (fogíny gyulladás, szájüreg elszíneződés, vérszegénység emésztési zavarok, izom- és idegfájdalmak, gyengeség).	Szellőztetés, belégzés megakadályozása, Hg-cseppek semlegesítése képporral. Gyomorba jutva: hányatás, fölözött tej itatása.
7.	Króm-trioxid, krómsav és sói	Nyálkahártyán nehezen gyógyuló sebei, bőrön ekcémás kiütések. Bőrön át is felszívódó erős mérge. Vesét károsítja.	Védőeszközök, kesztyűk?
8.	Alumínium-klorid	Vízzel heves, hidrogén-klorid fejlődéssel járó reakció. Nyálkahártyákon és bőrön izgató, maró hatás, gőzeik légúti károsodást okoznak. Tömény oldatban bőrön fekélyes sebek.	Nedvesség kizárása, vízzel való megbontásuk óvatosan fülke alatt történjen!

9.	Nitrózus gázok	Lassan kifejlődő roncsoló hatás a mély légutakon, tüdőgyulladás, tüdővízenyő, cianózis, fulladásos halál.	Fülke! Mérgezés esetén friss levegő, teljes nyugalom. Mesterséges légzés TILOS!
10.	Ólom és ólomsók	Gyomorba kerülve erős mérgező (5 mg Pb/testsúly kg). Idegrendszer, véregek károsítása, vérszegénység.	Kéz, arcmosás, stb. Gyomorba jutva gyomormosás, ORVOS!

### Szerves anyagok

Ssz.	Anyag	Veszélyesség, hatás	Balesetelhárítás, védekezés
11.	Acetanilid	Nagy mennyisége gyomorba kerülve cianózist, hőmérsékletcsökkenést, idegrendszeri zavarokat, halált okoz.	
12.	Acetil-szalicilsav	Nagy mennyisége gyomorba kerülve fejfájást, gyomorégést, hányást okoz.	
13.	Aceton	Tűz- és robbanásveszélyes, lobbanáspont: - 18°C. Altató, központi idegrendszert károsító hatás, akkumulálódik a szervezetben.	
14.	Alifás aminok	Mérgezőek, elsődlegesen a tüdőt támadják.	
15.	Anilin	Mérgező, gőzének belélegzése cianózist, szédülést, súlyosabb esetben hányást, izomgörcsöket, bénulást, halált okoz. (0,005 mg/l). Krónikus mérgezés: vérszegénység, emésztési zavarok.	Szellőzés biztosítása! Mérgezettel feketekávé kell itatni, alkohol fogyasztása TILOS!

16.	Aromás aminok	Mérgezőek. Vér oxigénszállítóképeség gátlása, bőrdító hatás. Egy részük karcinogén, illetve bőrön ekcémakeltő. Bőrön át jól felszívódnak. (Ld. még 15.)	Mérgezéskor nyugalom, friss levegő, légzés gyengülésénél oxigén.
17.	Aromás nitrovegyületek	Az aromás aminokhoz hasonló vérmérgek. (Ld. még 3. is.)	Gyomorba kerülésnél hányatás (szappanos víz). Mérgezésnél friss levegő, nyugalom, sok tej itatása. ORVOS!
18.	Benzaldehid	Szem, felső légutak, ornyálkahártya izgatása (0,1 mg/l).	
19.	Benzol	Tűz- és robbanásveszélyes, lobbanáspont: - 13 °C. Mérgező, gőze belélegezve szédülést, hányást, narkózist, izomgörcsöket, halált okoz. Krónikus esetben a vérképzést és a központi idegrendszert károsítja. Bőrön izgató hatású. Rákkeltő.	Szellőzés! Mérgezésnél friss levegő, mesterséges légzés vagy oxigén. Használatát kerüljük. Toluollal a legtöbb esetben helyettesíthető.
20.	Dietil-éter	Rendkívül gyúlékony, fokozottan tűz- és robbanásveszélyes. Lobbanáspont: - 41 °C. Narkotikus hatású, akut mérgezésnél álmoság, öntudatvesztés, légutak bénítása, fulladásos halál. Levegőn, fény jelenlétében robbanékony peroxidok képződhetnek – desztillációnál peroxidmentesítés!	Fülke! Nyílt láng használata TILOS, szikraképződést is meg kell akadályozni.

21.	1,3-Dihidroxi-benzol (Rezorcín)	Bőrre izgató hatású, kiütéseket okoz. Óvakodjunk porának belégzésétől!	
22.	Diklór-metán	Nem gyűjthető meg, de hő hatására (láng) ingerlő és mérgező anyagokra (többek között foszgenre) bomlik. Belélegezve kis mennyiség altató, érzéstelenítő, nagy mennyiség mérgező, kábító, idegrendszer károsító. Bőrön hosszabb idő alatt gyulladást okoz. Nátriummal nem érintkezhet, robbanásveszély!	Fülke vagy megfelelő szellőzés! Gőzeit tartsuk távol a nyílt lángtól.
23.	Dimetil-szulfát	Rendkívül erős, bőrön át is felszívódó mérgező (nyálkahártya, bőr irritáció, kötőhártya és felső légúti gyulladás, gyomorbántalmak, vakság, izom és légzésbénulás). Hosszú lappangási idejű (5-15 óra!). Kis koncentrációban krónikus mérgezést okozhat.	Fülke, gumikesztyű! A mellécseppenő anyagot ammóniás vattával fel kell törölni (csipesz!). Használt eszközökön, gumikesztyűn stb. levő szennyezés semlegesítése: híg ammónia-oldattal! Mérgezésnél a szennyezett ruházat azonnal eltávolítandó, teljes nyugalom, friss levegő vagy oxigén. Mesterséges légzés TILOS!
24.	Dioxin	Gyulékony, peroxidképződésre hajlamos (Id. 20.). Altató hatású, májra és vesére mérgező (gyulladás, elhalás).	Desztilláció előtt peroxidmentesítés!
25.	Ecetsavanhidrid	Bőrt rövid idő alatt megmarja, az ecetsavhoz (Id. 2.) hasonló, de annál erősebb hatású.	
26.	Etil-acetát	Tűz- és robbanásveszélyes, lobbanáspont: - 5 °C. Altató, gőze nyálkahártya- és kötőhártyaingerlő hatású. Bőrön idővel gyulladást, kiütést okozhat.	



27.	Etanol	Tűzveszélyes, tömény állapotban mérgező. A laboratóriumi etanol benzolt tartalmaz!	
28.	Fenil-hidrazin és nitro-fenil-hidrazinok	Bőrön maró hatású, ekcémakeltő anyagok. Mérgező, vér- és légzőrendszer károsodás.	Gumikesztyű
29.	Fenol és fenol-származékok	Mérgezőek, bőrön és nyálkahártyákon gyulladást, roncsolódást okoznak, bőrön át is felszívódnak. Protoplazma mérge, idegrendszert is megtámadja (hallási zavarok, esetleg dühöngés, izzadás, testhőmérséklet csökkenés, hányás, ájulás, halál).	Gumikesztyű, védőszemüveg! Bőrre kerülve bő vízes, majd szappanos vízes és 0,5 % NaOH-os lemosás. Gyomorba jutva hánytatás (1 %-os sós víz vagy NaHCO <sub>3</sub> -oldat) majd sok tej.
30.	Formaldehid	Plazmamérge, a szemet és a légutakat károsítja, gyulladást, hurutot okoz. Krónikus mérgezésnél máj- és tüdőgyulladást, bőrön kiütést, fekélyeket, ekcémát okoz.	
31.	2-Hidroxi-benzoésav	Pora belélegezve köhögést, torok- és hörghurutot okoz. Bőrön keresztül is felszívódik. Mérgezési tünetek: fejfájás, nehéz hallás, látászavarok. Pora levegővel keverve gyúlékony.	
32.	Jodoform	Gyomorba kerülve mérgező (beszédzavar, emlékezetkiesés, bőркиütések).	
33.	Kloroform	Belélegezve altató, érzéstelenítő, bőrön gyulladást, kiütést okoz. Nedves levegőn, fény jelenlétében foszgén képződik belőle. (Ld. még 22. is.)	Barna üvegben, fénytől védve tárolandó! (Ld. 22. is!)
34.	Metanol	Tűzveszélyes, erősen mérgező, májat, vesét és az idegrendszert (elsősorban a látóideget) károsítja. Gyomorba kerülve émelygés, hányás, cianózis, szívgörcsök, látási zavarok, halál. Belélegezve, bőrön át felszívódva is mérgez. Lappangási idő: 4-36 óra.	Mérgezésnél gyomormosás, hánytatás szappanos vízzel. Sok feketekávé itatása. Légzési zavaroknál mesterséges légzés, oxigén.

35.	2-Naftol	Hatása fenoléhoz hasonló (idegrendszeri tünetek, eszméletvesztés, vesegyulladás). (Ld. 29. is.) Krónikus mérgezésnél hólyagrák.	Ld. 29.
36.	Nitrobenzol	Tűzveszélyes, lobbanáspont: 90 °C. Erős mérég, fejfájás, émelygés, légzési nehézségek, szorongás, öntudatvesztés, bénulás, izomgörcsök. Belélegezve vagy bőrön át is felszívódik, gyomorba jutva 1-2 csepp is halálos lehet.	Fülke, kesztyű! Gyomorba kerüléskor gyomormosás, csontszén és szervesetlen hashajtók adagolása.
37.	Pentanol	Mérgező, bőrön és nyálkahártyákon ingerlő, belélegezve bódító.	
38.	Pikrinsav	Mérgező (gyomorégés, hányás), nyálkahártya izgató. Tűz- és robbanásveszélyes, hirtelen hevítve fellobban és elég.	
39.	Piridin	Tűzveszélyes, lobbanáspont: 20 °C. Mérgező (étvágytalanság, emésztési zavarok, gyomorgörcsök), a központi idegrendszert, májat és vesét károsítja, csökkenti a vér hemoglobintartalmát. Nyálkahártya ingerlő, bőrön ekcémát okoz.	Megfelelő szellőzés, fülke! Terhes nők nem foglalkozhatnak vele!
40.	Propanol	Az etanolhoz hasonló, de fokozottabb hatás. Ld. 27.	
41.	Szén-diszulfid	Fokozottan tűz- és robbanásveszélyes, lobbanáspont: 43°C. Erősen mérgező, narkotizáló (fejfájás, látási és hallási zavarok, eszméletlenség, súlyos izgalmi állapot), idegrendszert, vesét és májat károsító. Krónikus mérgezésnél szervi idegkárosodás.	Fülke, védőeszközök! Nyílt láng használata TILOS, szikraképződés megakadályozandó. Mérgezéskor gyomormosás, mesterséges légzés. Koffein vagy kámfor adagolás.
42.	Szén-tetraklorid	A kloroformhoz és diklór-metánhoz hasonló (Ld. 22, 33.) Altató hatás < CHCl <sub>3</sub> , vese és májkárosítás, hatását az alkohol fokozza.	Ld. 22.
43.	Toluol	Tűz- és robbanásveszélyes, lobbanáspont: 6 °C. Mérgező, a benzolhoz hasonló hatású, de vérképzésre kevésbé, idegrendszerre erősebben hat. Nyálkahártya izgató.	Ld. 19.



## 2. Előkészületek a reakciók végrehajtásához, jegyzőkönyvvezetés, preparátum beadás

A "Szerves kémiai laboratóriumi gyakorlat" elsősorban preparatív jellegű munka. A laboratóriumi alpműveletek és eszközhasználat elsajátítása és begyakorlása szerves vegyületek készítésén keresztül történik.

A laboratóriumi munka mindig **irodalmazással** kezdődik. Áttekintjük az adott vegyület előállítására ajánlott eljárást, továbbá a vonatkozó elméleti anyag átismétlésével más módszereknek is utánanézzünk. Tanulmányozzuk a reakció mechanizmusát.

Abban az esetben, ha nem áll rendelkezésünkre megfelelő előirat egy adott vegyület előállításához, tájékozódniuk kell az irodalomban ismertetett módszerekről. Ennek megkönnyítését szolgálja a kémiai információkról szóló fejezet.

Ha elégséges áttekintést szereztünk az ismert eljárásokról, esetleg analóg szintézisekről, kiválasztjuk a számunkra **optimális szintézisutat**. Ennek során figyelemmel kell lennünk a meglévő vagy hozzáférhető kiindulási anyagokra, a reakciólépések számára és nehézségi fokára, az egyes lépések hozamára és a kapott termék tisztaságára, többlépéses reakciósorban a bruttó kitermelésre, az esetleges elválasztástechnikai problémákra, a felhasználandó reagensek, oldószerek költségeire stb.

Az előállítás körülményeinek alapos vizsgálata után **megtervezzük a készüléket**, melyben a reakciót kivitelezük.

A laboratóriumi munkának fontos velejárója a jegyzőkönyv vezetése. A jegyzőkönyv alapján meg kell tudni ismételni a végzett kísérleteket. Ez a követelmény arra ösztönöz, hogy a reakcióval kapcsolatos minden megfigyelésünket pontosan rögzítsük.

A laboratóriumi jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a következő adatokat:

- a munka végzésének idejét
- a kísérlet címét
- a leírás (recept) előfordulási helyét
- a reakció típusát
- a reakcióegyenleteket szerkezeti képletekkel. A képletek alatt meg kell adnunk az összegképletet, a molekulatömeget, a reakciópartnerek mólszámát, a kiindulási- és végtermékek fizikai állandóit (olvadáspont, forráspont, sűrűség)
- a reakció mechanizmusát
- a receptet pontosan írjuk le a jegyzőkönyvbe, a kiindulási anyagok mennyiségét g-ban és mól-ban, az oldószereket cm<sup>3</sup>-ben
- a készülékkel kapcsolatos megjegyzéseket, esetleg vázlatos készülékrajzot
- a reakció lefolytatása során észlelt tapasztalatainkat (színváltozás, gőzfejlődés, felmelegedés, csapadék kiválása, oldódás, stb.)
- izolálást és tisztítást
- fizikai állandókat és spektroszkópiai adatokat.

Minden új vegyület jegyzőkönyvét egy páros oldal tetején kezdjük el.

Például:

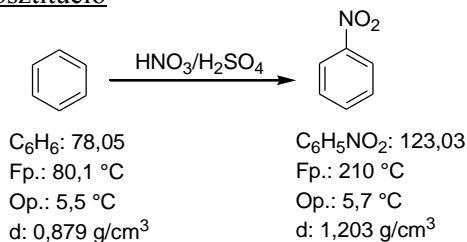
### Nitrobenzol

1995. nov.

25.

Bognár R.: Szerves kémiai preparátumok, 68. o.

### Aromás elektrofil szubsztitúció



### Szükséges anyagok:

benzol	50 g = 57 cm <sup>3</sup> (0,64 mól)
tömény salétromsav (d = 1,4 g/cm <sup>3</sup> )	80 g = 55 cm <sup>3</sup> (0,78 mól)
tömény kénsav	120 g = 65 cm <sup>3</sup> (0,81 mól)

### A recept leírása:

A páratlan oldalon szerepelni kell *minden cselekvésnek, megfigyelésnek, leírástól eltérő észleletnek*. Fel kell tüntetni a *nyerstermék tömegét, az átkristályosításához felhasznált oldószer térfogatát*. A jegyzőkönyvben szerepelni kell még az elkészített anyagok *észlelt fizikai állandóinak, vékonyréteg kromatogramjának és a százalékosan megadott termelési hányadnak*.

Pl.:

A szerves fázis lúgos és vizes mosása után sűrű emulzió keletkezik. Víztmentes CaCl<sub>2</sub>-dal forró vízfürdő hőmérsékletén történő szárítással tiszta oldatot kapunk.

A frakcionált desztilláció során a 207-210 °C-os tartományban szedett párlat tömege: 58 g.

Hozamszámítás:

A nitrobenzol várható mennyisége  $123,11 \times 0,64 = 78,8$  g

$$\begin{array}{r} 78,8 \text{ g} \qquad \qquad 100 \% \\ 58 \text{ g} \qquad \qquad \qquad x \\ \hline x = 73,6 \% \end{array}$$

A nitrobenzol hozama: 58 g (74 %).

A bevezető részben említett általános szabályokon kívül legyen figyelemmel a következőkre is:

- a) Kémcsőreakciók esetén tilos a lépték növelése, ugyanis kémcsőben csak a receptben leírt mennyiségből lehet biztonságosan dolgozni.
- b) A preparátumot mindenkinek egyénileg kell elkészíteni.
- c) A kész preparátum tisztaságát és azonosságát minden esetben ellenőrizni kell. Szilárd anyagok esetén mérje meg az olvadáspontot, folyadék esetében a forráspontot. Vékonyrétegekromatográfiás módszerrel, vagy ha lehetőség van rá, jellemző kémcsőreakcióval is győződjön meg a kiindulási anyag átalakulásáról.
- d) A folyadék halmazállapotú preparátumot lezárt és felcímkézett kémcsőben, míg a szilárd terméket papírcsónakban kell beadni, melyen fel kell tüntetni a név mellett a termék nevét, tömegét, kitermelését és olvadáspont, illetve forráspont adatát. *A preparátumot csak a kész jegyzőkönyvvel együtt lehet beadni.*

### 3. Laboratóriumi műveletek és készülékek

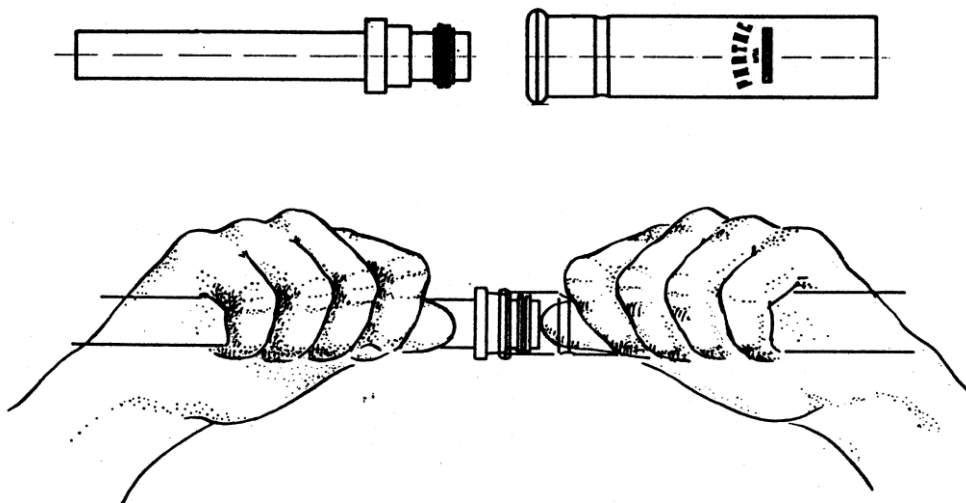
#### 3.1. A SZERVES PREPARATÍV LABORATÓRIUM ALAPKÉSZÜLÉKEI

A szintetikus munkák többsége a különböző eszközök kombinálásával összeállított alapkészülékek segítségével elvégezhető. Az adott reakció kivitelezéséhez szükséges készülék készségszintű kiválasztása, működőképes, esztétikus és nem utolsósorban a balesetmentes munkavégzést biztosító összeszerelése alapkövetelmény.

A következőkben rajzok segítségével mutatjuk be a legfontosabb alapkészülékeket és módosításait. A készülékek részegységeinek csatlakoztatása normálcsiszolatok és/vagy csavarmentes műanyag idomok és tömítések segítségével történik. A gyakorlaton használt "PANTAL" márkanévű üvegeszközök illesztését mutatja be az ábra a következő oldalon.

A rajzokon látható számok a készülékek összeszerelésének célszerű sorrendjét adják meg. A sötét nyilak ( $\rightarrow\leftarrow$ ) a készülék rögzítéséhez szükséges fogók elhelyezését jelölik, míg az üres nyilak ( $\Rightarrow\Leftarrow$ ) az esetleg szükségessé váló külön alátámasztás vagy rögzítés helyét mutatják.

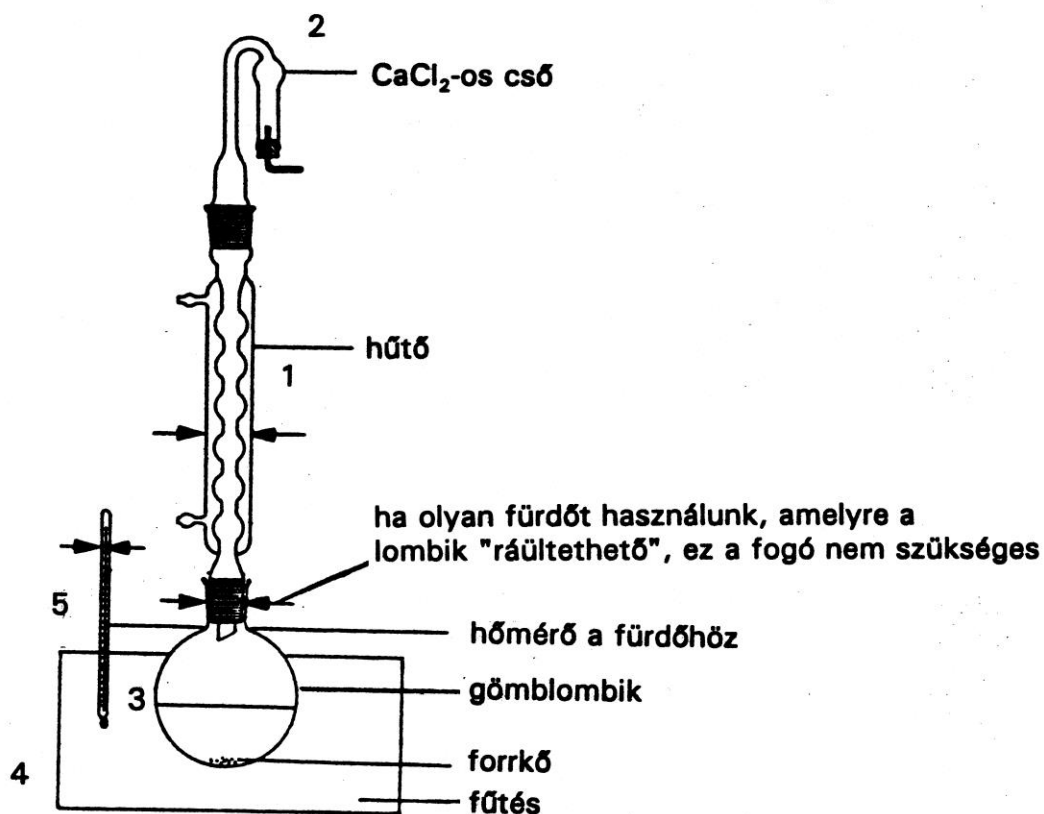
A bemutatott készülékek csak a szerves kémiai alagyakorlat tematikájához kapcsolódnak, és félmikro mennyiségekig alkalmazhatók.



PANTAL-készülék csatlakozó elemei, és csatlakoztatásuk

A bonyolultabb metodikákhoz (pl.: inert atmoszférás technikák, vákuumrendszerek, nyomás alatt végzett műveletek, preparatív elektrokémiai- és fotokémiai reakciók stb.) szükséges apparatúrákat illetően a megadott irodalomra utalunk. Nem tárgyaljuk a készülékekkel elvégezhető műveletek fizikai-kémiai

alapjait, csak utalunk az ott elsajátított ismeretekre. Szintén nem taglaljuk részletesen a laboratóriumok általános felszerelését, e vonatkozásban az általános kémia gyakorlatok ismeretanyagára hivatkozunk.

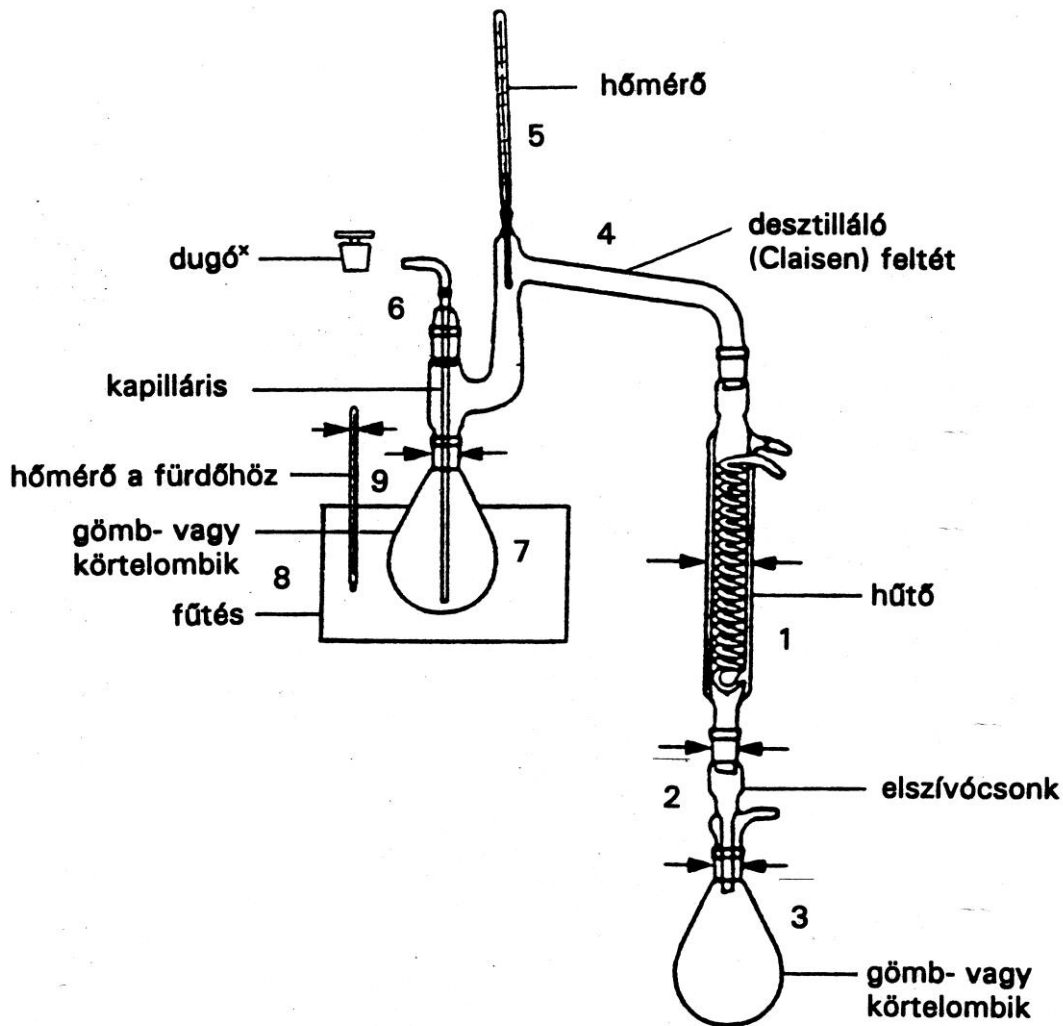


#### "A" készülék

Végrehajtható műveletek: Forralás visszafolyó hűtő alatt a légnedvesség kizárásával (refluxolás).

Alkalmazási terület: Reakciók végrehajtása. Átkristályosítás.



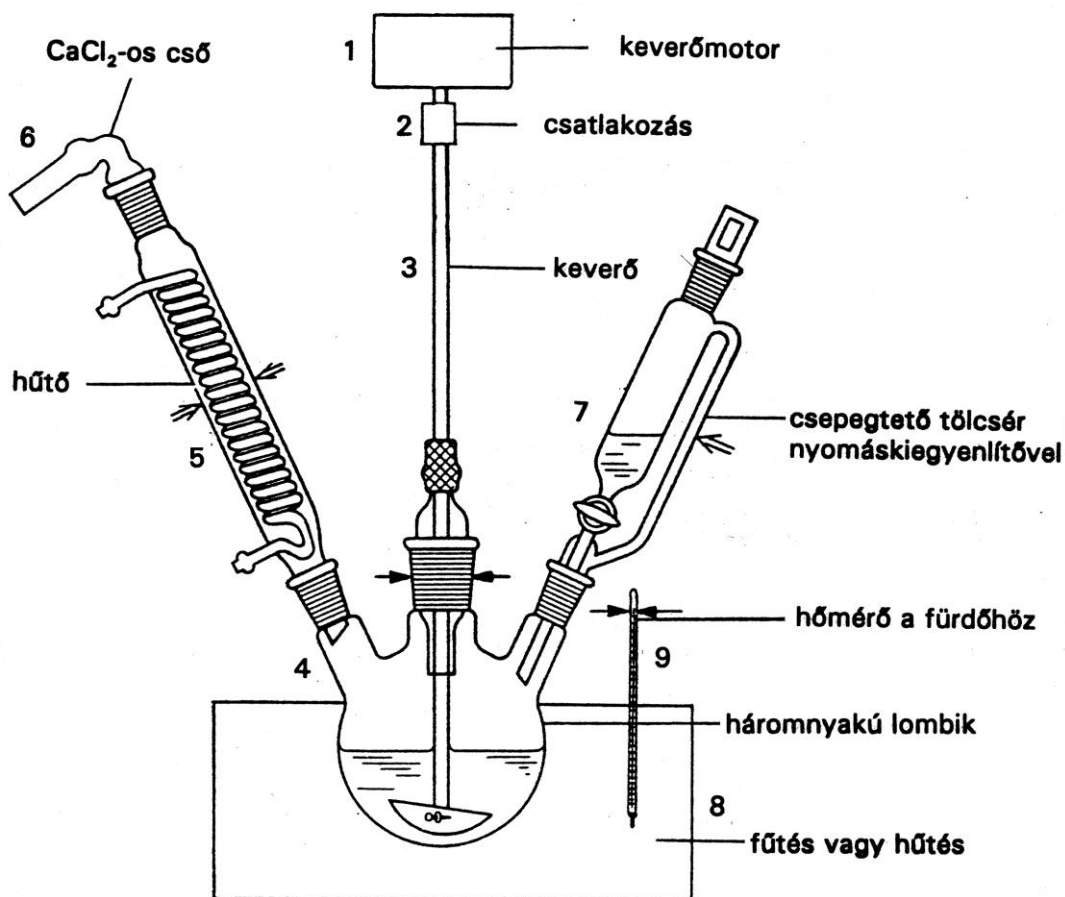


\*A dugót normál nyomáson végzett műveleteknél alkalmazzuk. EKKOR FORRKŐ SZÜKSÉGES!!!

### "B" készülék

Végrehajtható műveletek: Desztilláció normál nyomáson vagy vákuumban, levegőn vagy tetszőleges (inert) atmoszférában.

Alkalmazási terület: Folyadékok tisztítása. Oldatok betöményítése. Oldószer eltávolítása.



**"C" készülék**

Végrehajtható műveletek: Oldat vagy folyadék adagolása a reakcióelegyhez keverés és fűtés vagy hűtés közben a légnedvesség kizárásával.

Alkalmazási terület: Reakciók végrehajtása.

### **Az alapkészülékek módosításai**

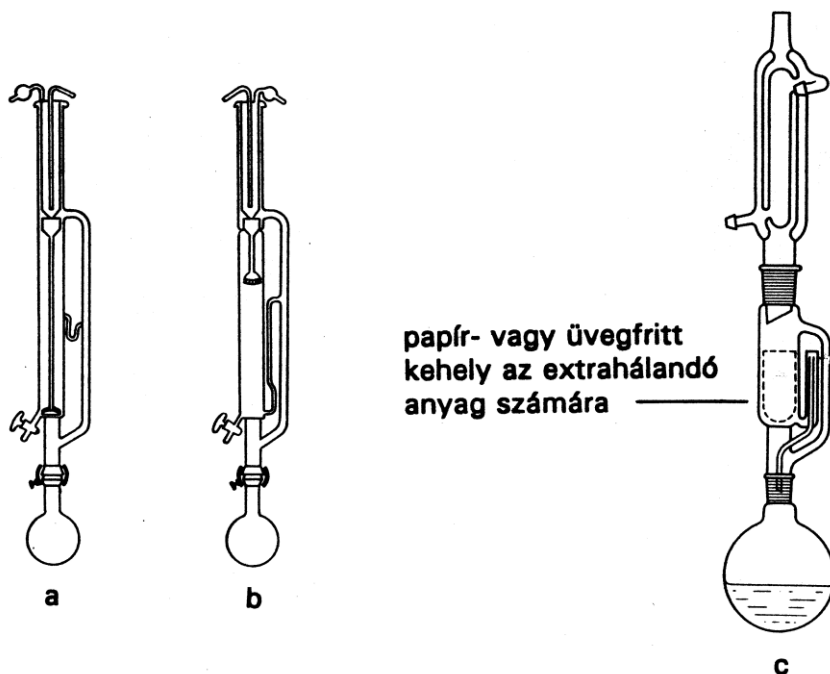
#### **Az "A" készülék módosításai**

Két- (vagy három) nyakú lombik, vagy Anschütz-feltét alkalmazásával csepegtetőtölcsér, szilárd anyag adagoló a légnedvességre érzékeny anyagokhoz, hőmérő vagy gázbevezető cső építhető be a készülékbe szükség szerint.

Vízleválasztók beiktatásával a készülékkel azeotróp desztilláció valósítható

meg (Id. 3.5.2.5. fejezetben).

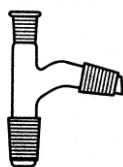
Különböző extrakciós feltétek közbeiktatásával kioldási műveletek végezhetőek el (Id. a következő oldalon). A Soxhlet-feltét szilárd anyagok folyamatos extrakcióját valósítja meg. Vizes oldatok víznél könnyebb, illetve víznél nehezebb szerves oldószerrel melegen történő folyamatos extrakciójához (perforációjához) perforátorok alkalmazhatók.



Perforátorok víznél könnyebb (a), víznél nehezebb (b) szerves oldószerhez; Soxhlet-extraktor (c)

### A "B" készülék módosításai

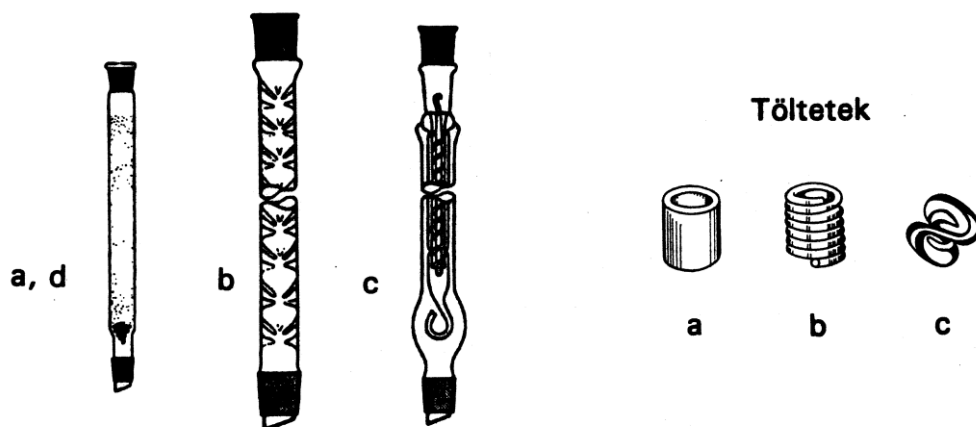
Légköri nyomáson végzett desztillációhoz elegendő az ábrán bemutatott feltét is.



A készülék szerelhető hűtő nélkül azokban az esetekben, ha igen magas forráspontú anyagot kívánunk desztillálni.

A desztillálandó anyagot tartalmazó gömblombik és a desztilláló feltét közé különböző típusú kolonnákat illeszthetünk olyan anyagok szétválasztására, amelyek

forráspontjának különbsége kicsi (rektifikáció). Még finomabb elválasztást érhetünk el kolonnafaj alkalmazásával, (Id. a 3.5.2.2. fejezetben).



Néhány kolonnatípus

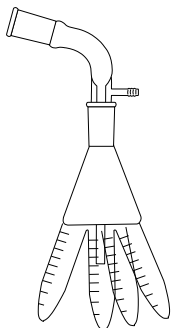
a: ürescső kolonna; b: Vigreux-kolonna; c: Widmer-kolonna; d: töltetes kolonnák (töltet: pl. Raschig-gyűrűk (a), Braunschweigi csigák (b), nyeregtestek (c), üveggyöngy stb.)

Abban az esetben, ha kolonnán keresztül vákuumban kívánunk desztillálni, a desztillálandó anyagot kétnyakú lombikba tesszük, amelynek egyik nyakához a kolonnát csatlakoztatjuk, a másikon pedig a kapillárist vezetjük be (készülékabra a 3.5.2.2. fejezetben).

A kapilláris (illetve a dugó) helyére csepegtetőtölcsért is helyezhetünk, ha folyadék vagy oldat beadagolása közben egy másik folyadékot folyamatosan desztillálunk. Ez a művelet vákuumban is elvégezhető, ilyen esetben azonban kizárólag nyomáskiegyenlítővel ellátott csepegtetőtölcsér alkalmazható. Ha a beadagolandó folyadék tenziója a lombikban uralkodó hőmérsékleten várhatóan magas, célszerű a csepegtetőtölcsér szárát a folyadék szintje alá meghosszabbítani.

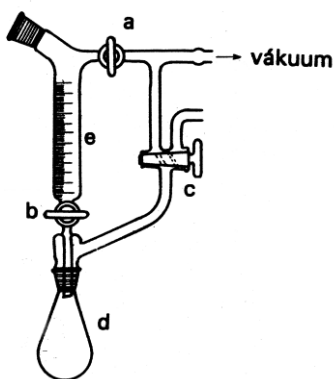
A készülékkel vízgőzdesztilláció végezhető úgy, hogy a kapilláris helyére vízgőz-bevezető csövet helyezünk. A vízgőzt külön kazánban állítjuk elő, (Id. a 3.5.2.4. fejezetben).

A szedőcsere megkönnyítésére különböző eszközök használatosak. Ezek alkalmazása különösen vákuumdesztillációnál praktikus, ugyanis nem kell a készülékben a vákuumot megszüntetni. A tőgy egyszerű elfordításával új szedőlombikba csepeg a desztillátum. A tőgy csak korlátozott számú frakció szedését teszi lehetővé.



Szedőcsere megkönnyítő tőgy

Tetszőleges számú frakció szedhető az Anschütz-Thiele előtét segítségével.



Anschütz-Thiele előtét

Normál nyomáson végzett desztilláció esetén **a** zárva van, **c** állása közömbös (természetesen zárt nem lehet a rendszer!), **b**-t pedig a szedőcsere idejére zárjuk el, egyébként nyitva van.

Vákuumdesztilláció esetén a művelet indításakor **a** és **b** nyitva van, **c** a vákuumforrással kapcsolja össze a rendszert (az ábrán látható állásban). Szedőcserenél **a**-t és **b**-t elzárjuk (ezáltal a készülékben a vákuum fennmarad), **c** 180°-os elfordításával pedig fellevegőztetjük a szedőt, amit ezután kicserélhetünk. A **c**-t visszafordítva megvárjuk, amíg a vákuum kívánt értéke beáll, majd **a** és **b** kinyitásával folytatjuk a desztillációt.

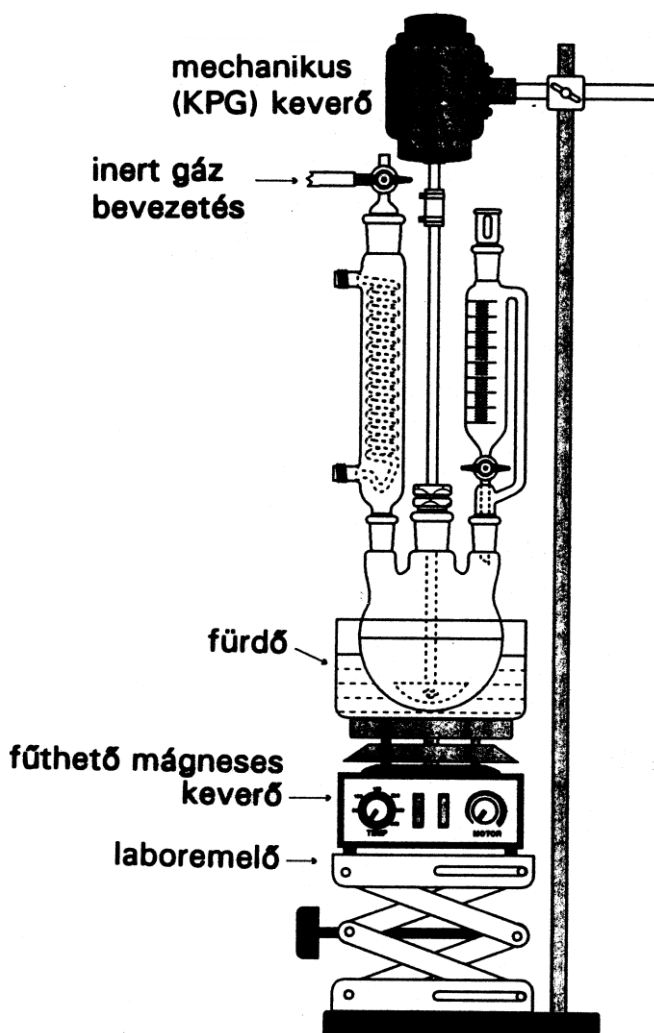
A szedő az említett (vagy más) előtét alkalmazása nélkül is cserélhető, ilyen esetben azonban a fűtést (és magától értetődően a vákuumot) a szedőcsere idejére meg kell szüntetni.

## A "C" készülék módosításai

KPG keverő helyett mágneses keverőt használhatunk (főleg kisebb anyagmennyiségeknél).

A csepegtető tölsér helyett szilárd anyag adagolót is alkalmazhatunk, illetve bizonyos esetekben (pl. ha a légnedvesség kizárása nem szükséges) a hűtőn keresztül is beadagolhatunk folyadékot. Szilárd anyagot kis részletekben portölcséren át is beadhatunk.

Háromnál több nyakú lombik vagy Anschütz feltét alkalmazásával szükség szerint belső hőmérőt, gázbevezető csövet szerelhetünk a készülékre.



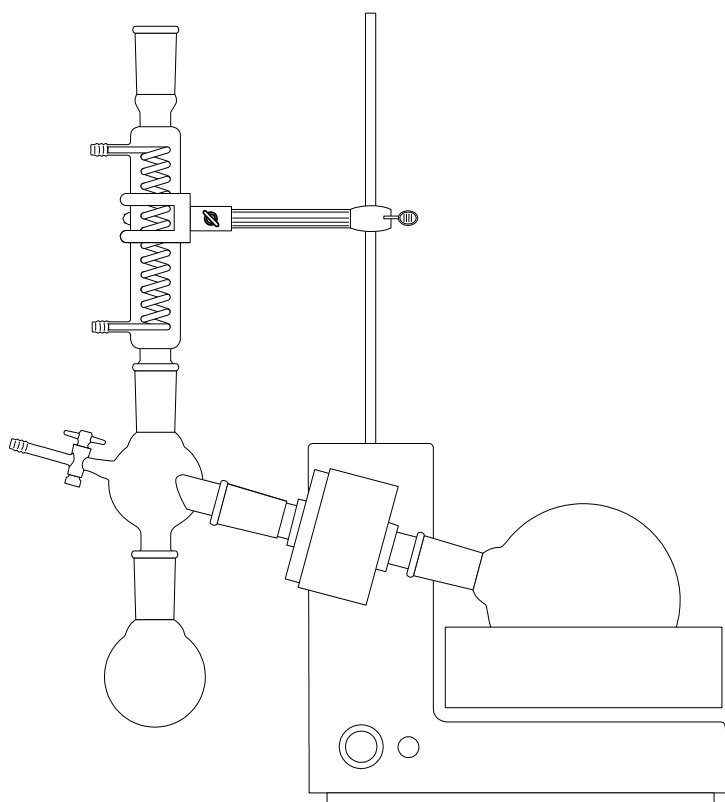
Fűthető mágneses keverő alkalmazása laboremelő segítségével (A KPG keverő elhagyható különösen kisebb anyagmennyiségeknél. Ilyenkor teflon burkolati

mágneses keverőmaggal kevertetünk.)

### Rotációs bepárló

Az oldószerek kíméletes és gyors eltávolítására olyan gyakran van szükség, hogy erre Wilton készülék szolgál: a rotációs filmbepárló. Ezzel megtakaríthatjuk a desztillálóberendezés sokszorosán ismétlődő összeszerelését. Egy tipikus elrendezést mutat be az ábra a következő oldalon.

Fontos tudnivaló, hogy csak akkor indítsuk el a forgató motort, miután meggyőződünk arról, hogy a rendszer vákuum alatt áll. A desztilláló lombikot csak akkor merítsük bele a fürdőbe, amikor a vákuum már stabilizálódott, mivel ellenkező esetben az anyagunk áthabzik. A desztilláció végén pedig a motor leállítása után fogjuk meg kézzel a lombikot, majd ezt követően levegőztessük fel a rendszert. A melegítést elektromosan fűtött, lehetőleg szabályozott hőfokú vízfürdővel oldjuk meg. Fontos a szedőlombik időnkénti kiürítése, mert az összegyűlt alacsony forráspontú hulladék oldószerek párolgása rontja a vákuumrendszer hűtésfokát, és lassítja a vákuumbepárlást.



Rotációs bepárló

Az alapkészülékek és felsorolt módosításaik - bár gyakorlatilag szinte

valamennyi egyszerűbb preparatív feladat elvégzését lehetővé teszik - elsősorban példának tekintendők. Előfordulhatnak olyan munkák, amelyeknek elvégzésére az eddigiektől eltérő készüléket kell összeállítani. Az alábbiakban *néhány általános szabályt* sorolunk fel, amelyek bármilyen készülék összeszerelésénél alkalmazhatók:

- *Zárt rendszerben ne dolgozzunk!*
- *A készüléket feszülésmentesen szereljük össze!* (A helytelen szerelésből adódó feszülések működés közben is törésekhez, repedésekhez, ezáltal a reakcióelegy kifolyásához, rosszabb esetben balesethez is vezethetnek, pl. vákuum alatt levő készülék így felrobbanhat, a kifolyó oldószer meggyulladhat, stb.) A feszülésmentes összeállítás egyszerűen megvalósítható a szerelési sorrend helyes megválasztásával (lásd a készülékábrákon).
- *A csatlakozások jól zárjanak* (ennek hiányában oldószergőzők, gázok távozhatnak a készülékből a légtérbe, ami szintén baleseti forrás lehet). A megfelelő zárást csiszolatok esetén különböző zsírok alkalmazásával is elősegíthetjük. KPG keverők hengercsiszolatát kizárólag glicerinnel vagy paraffinolajjal szabad kenni, mivel az ezeknél nagyobb viszkozitású kenőanyagok akadályoznák a keverő forgását. Ez a motor túlmelegedését, esetleg leégését is okozhatja, ami újabb baleset forrása.
- *Csak annyi fogót használjunk a készülék rögzítéséhez, amennyi feltétlenül szükséges!* Ennél nagyobb számú fogóval történő rögzítés feszülésekhez és törésekhez vezethet.
- *A fűtő-, illetve hűtőfűrdőket úgy helyezzük a készülékek megfelelő része alá, hogy szükség szerint emelhetők vagy süllyeszthetők, illetve cserélhetők legyenek!* (Pl. egy reakció megszabadása esetén a fűtést hűtésre célszerű cserélni.) Ez legkönnyebben az ún. laboremelő használatával oldható meg.
- *A készülékeket olyan magasságba szereljük, hogy bármelyik részükhöz kényelmesen hozzáférjünk (szedőcsere!), illetve az alkalmazott hőmérőket, manométereket, stb. könnyen leolvashassuk!*
- *A reakciók, illetve a különböző műveletek végrehajtásához a lombikokat úgy válasszuk meg, hogy normál nyomáson végzett munkánál az anyagunk maximum 2/3 részig, vákuumban végzett műveletnél maximum 1/2 részig töltse meg.* A várhatóan erős habzással (pl. gázfejlődéssel) járó reakcióknál normál nyomáson sem célszerű a lombikot a felénél jobban megtölteni. A méret kiválasztásakor a beadagolandó anyagok térfogatát is számításba kell venni!
- *A vegyszerek adagolása, és a műveletek megkezdése előtt ellenőrizzük a készüléket:* Nem zárt-e a rendszer? A keverő akadálytalanul működik-e? A csiszolatok és egyéb csatlakozások jól zárnak-e? A csapok nincsenek-e eltömődve? A hűtővíz (ha szükséges) áramlik-e? Nem feszül-e a készülék valahol? A CaCl<sub>2</sub>-os cső nem tömődött-e el (zárt rendszer!)?

Az eddigiekben ismertetett készülékeken túl számos céleszköz segíti a preparatív munkát. Ezen eszközök és használatuk leírása a megfelelő fejezetekben található.



## 3.2. Hőátadás

A hőközlés, illetve a hőelvonás a kémiai reakciók végrehajtása, a termékek tisztítása során szinte minden esetben alkalmazott művelet.

Preparatív szempontból a *hőmérséklettől függő sajátságok* közül a legfontosabb a *reakciósebesség* és az *oldhatóság*, valamint a reakciótermékek tisztítása szempontjából a *halmazállapotváltozások* (lásd desztilláció, szublimáció, kifagyasztás).

A melegítés, illetve hűtés módját, eszközét, energiaforrását mindig a végzett reakcióban alkalmazott anyagok sajátságainak megfelelően kell megválasztani, ezzel egyben megteremtve a biztonságos munkavégzés feltételeit is. Emellett a reakció kézbe tartásához minden esetben szükséges a hőmérséklet mérése, esetenként szabályozása is.

### 3.2.1. MELEGÍTÉS

A hőközlés energiaforrásai laboratóriumokban leggyakrabban a gáz és az elektromosság, ritkábban a gőz.

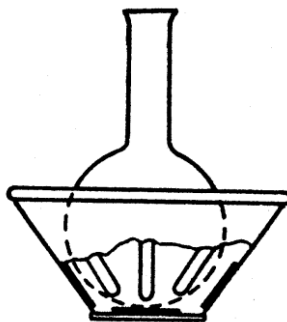
A **gázt** megfelelő kiképzésű égőben elégetve gyorsan, nagy hőmennyiséget lehet átadni. A láng méretének és hőmérsékletének (gáz/levegő arány) változtatásával hozzávetőleges hőmérséklet-szabályozás is megvalósítható. Gondosan kell ügyelni a csatlakozások gáztömörtségére, nehogy az esetleg szivárgó gáz begyulladjon, vagy robbanó keveréket hozzon létre. **Illékony, tűzveszélyes oldószerek** (pl.: *éter, benzol, alacsony forráspontú alkohol stb.*) **gázzal való melegítése TILOS!**

Az **elektromos melegítést** fűtőlappok vagy a lombik méretéhez igazodó méretű és alakú fűtőkосarak, bizonyos esetekben pedig merülőforraló segítségével végezzük. Futószalagokkal csövek (pl. kolonnák) melegítése is megoldható. Az elektromosság biztonságos, jól szabályozható energiaforrás. Könnyen gyulladó anyagokat, illékony, tűzveszélyes oldószereket elektromos fűtőlappal csak közvetetten (fürdő közbeiktatásával) szabad melegíteni.

A **gőzzel való melegítés** előnye, hogy nem tűzveszélyes. Általában ott alkalmazzák, ahol központi gőzvezeték rendelkezésre áll, egyéb esetben helyben fejleszthető gőz (lásd a vízgőzdesztilláló kazánját a 3.5.2.4. fejezetben). Vizes oldatokba a gőzt közvetlenül is bevezethetjük (hígulás!), egyéb esetben a lombikot körülfogó vagy az oldatba bemerülő csőkiágán vezetjük át a gőzt.

A **hőközlést** leggyakrabban közvetetten, **fürdők alkalmazásával** valósíthatjuk meg. Ezzel elkerülhetők a helyi túlmelegedésből származó baleseti források (pl. folyadék túlhevüléséből eredő robbanásszerű forrás, az üvegedényzet elrepedése stb.).

Legegyszerűbb fürdő a **légfürdő**, amit egy azbeszthálón keresztül gázlánggal történő melegítéssel valósíthatunk meg. A melegítendő lombik nem érhet a háléhoz. Szinten légfürdő a Babo-tölcséren át gázzal való melegítés.



Babo-tölcsér

Hengeres fémköpenybe szerelt infralámpával is összeállítható légfürdő. Ez esetben ügyelni kell arra, hogy a felhevült lámpatestre ne csöpphenjen folyadék (pl. a visszafolyó hűtőből a lombik elvételekor), mert az égő felrobbanhat.

Legelőnyösebb a **folyadékfürdő** alkalmazása. Közel 100 °C-os hőmérséklet érhető el **vízfürdő**vel, amely legegyszerűbb formájában egy vízzel töltött fazék. Az elpárolgó vizet pótolni kell. A párolgás megakadályozható a víz felszínére szórt paraffindarabkákkal, amelyek a fürdő hőmérsékletén megolvadva összefüggő réteget képeznek.

A gyári vízfürdőket a legtöbbször úgy használjuk, hogy a megfelelő méretű fedőkarikát levéve a lombikot a nyílásra ültetjük. Ekkor csak a gőzök melegítik a lombikot. Az elpárolgó víz túlfolyóval biztosított táplálással folyamatosan pótolható.

Az **olaj-**, illetve **paraffinfürdők** alkalmazásával kb. 200-210 °C hőmérséklet érhető el. Gondosan ügyelni kell arra, hogy víz ne kerüljön beléjük, mert ez nagyobb sűrűsége miatt a fürdő alján gyűlik össze, és melegítéskor (lévén a forráspontja alacsonyabb) sercegést, habzást, fröcskölést, a fürdőfolyadék kifutását okozhatja. A vizes olajfürdőt állandó kevergetés közben kb. 105 °C-on tartva kiforrálhatjuk. A további melegítést is célszerű óvatosan végezni. Olajfürdővel lehetőleg jól szivó fülke alatt dolgozzunk, mert kellemetlen szagot, esetenként gőzöket is áraszthat. Ezeket a fürdőket nem szabad a lobbanáspontjukhoz (általában kb. 250 °C) közeli hőmérsékletre melegíteni, mert meggyulladhatnak. Igen jól használható fürdőfolyadék a szilikonolaj, amelyet kb. 300 °C-ig lehet melegíteni.

A **homokfürdő** elsősorban veszélytelensége és tetszőleges hevíthetősége miatt előnyös.

A **fémfürdők** segítségével az eddigieknél is magasabb hőmérséklet érhető el (Wood-fém: 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd, op. 60 °C; Rose-fém: 50% Bi, 25 % Pb, 25% Sn, op. 94 °C). Ezek gyorsan melegíthetők, szagtalanok. Hátrányuk, hogy súlyosak és kicsi a hőkapacitásuk. A melegített lombikot a fürdő megdermedése előtt ki kell emelni az olvadékból, a falára ragadt fémet pedig éles szerszámmal le kell kaparni (az ötvözet ugyanis drága).

#### A fürdők használatának általános szabályai:

- a fürdő hőmérsékletet mindig mérni kell
- a fürdőfolyadék szintje kb. 1 cm-rel magasabb legyen, mint a lombikban lévő

folyadékszint

- a lombik belső hőmérséklete általában kb. 20 °C-kal alacsonyabb a fürdő hőmérsékleténél, így ennek figyelembevételével célszerű a fürdő megválasztani (pl. 90 °C körüli hőmérséklet eléréséhez és tartásához előnyösebb olajfürdőt alkalmazni).

Bizonyos esetekben gázlánggal közvetlenül is melegíthetünk. Erre általában magas (~200 °C) forráspontú anyagok desztillációjakor van szükség. Ilyenkor puha lánggal, lassú, körkörös mozdulatokkal a lombiknak a folyadékkal érintkező teljes felületét (de csak azt!) melegítjük. **Nem szabad az égőt a lombik alá állítani úgy, hogy a láng csak egyetlen pontot melegítsen! Nem szabad szúrólánggal melegíteni! Vákuum alatt lévő készüléket közvetlenül gázlánggal melegíteni TILOS!**

A hőmérséklet mérését és szabályozását illetően az általános és a fizikai-kémiai gyakorlatokon szerzett ismeretekre utalunk.

### 3.2.2. HŰTÉS

A preparatív munka szinte valamennyi fázisában (reakciók végrehajtása, anyagok elválasztása, tisztítása) alkalmazzuk a hőelvonást gőzök kondenzáltatására (desztilláció, extrakció, refluxolás) vagy reakciókeverékek, oldatok hőmérsékletének csökkentésére (exoterm reakciók hőjének elvezetése, kristályosodás elősegítése).

**Hűtőközegként** laboratóriumban leggyakrabban **levegőt, vizet**, alacsonyabb hőmérséklet eléréséhez apróra **tört jeget** (jeges vizet, télen havat is), illetve **hűtőkeverékeket**, esetenként **cseppfolyós nitrogént vagy levegőt** alkalmazunk.

A **konyhasó-jég keverékkel** kb. –20 °C-ig hűthetünk. Készítése: apróra tört jeget 1/3 súlyrész sóval összekeverünk.

A **szilárd szén-dioxid** (szárazjég, szénsavhó) és megfelelő **oldószer** (éter, metanol, aceton stb.) **keverékével** kb. –80 °C-ig hűthetünk.

A szárazjég szén-dioxid palackból nyerhető az alábbiak szerint:

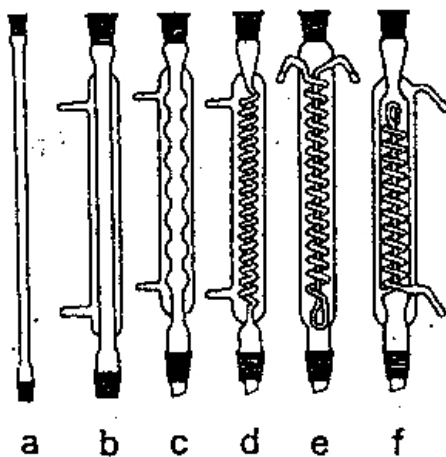
A palackot alkalmasan kiképzett palackfordító segítségével szelepével lefelé fordítjuk (merülőcsöves palack esetén erre nincs szükség). A nyílásra szarvasbőr zsákok vagy sűrű szövésű vászonzsákok erősítünk. A szelepet teljesen kinyitjuk. A kiáramló szén-dioxid a hirtelen kiterjedés miatt annyira lehűl, hogy egy része megszilárdul, és a zsákban visszamarad. A zsákokat célszerű folyamatosan ütögetni, hogy a pórusok ne tömődjenek el. (A kiáramló gáznak erős, némelyek számára ijesztő hangja van!) A szárazjeget kézzel megfogni nem szabad, mert égési sérülésekhez hasonló sebeket okozhat.

A hűtőkeveréket úgy készítjük, hogy Dewar-edényben levő szárazjéghez hozzáadjuk az oldószert, miközben rossz hővezető anyagból (célszerűen fából) készült eszközzel kevergetjük. Az adagolás elején erős habzás lép fel, ez a hőmérséklet csökkenésével alábbhagy.

Más hűtőkeverékek összetételét és készítésük módját illetően a megadott kézikönyvekre hivatkozunk.

**Gőzök kondenzáltatására** különböző típusú hűtők szolgálnak (lásd a "Hűtőtípusok" ábrát). A hűtés hatékonysága annál jobb, minél nagyobb a hőátadó felület, és minél nagyobb a hűtendő anyag és a hűtőközeg hőmérsékletének különbsége. Ez utóbbi gőzök kondenzáltatásakor az üvegeszközök kémelése céljából általában nem haladhatja meg a 80-100 °C-ot.

Az ábrán látható hűtőtípusok fordulnak elő leggyakrabban a preparatív laboratóriumban, de természetesen más típusokkal is, vagy ezek kombinációjával is találkozhatunk. A spirálhűtőt (d) visszafolyó üzemmódban nem szabad alkalmazni, mert a lefolyó kondenzátum elzárhatja a hűtőspirált (zárt rendszer!).



Hűtőtípusok

a: hűtőcső, b: Liebig-hűtő, c: golyós hűtő, d: spirelhűtő,  
e: Dimroth-hűtő, f: duplafalú hűrő (Lansiedel hűtő).

A c és d hűtőket desztillációnál csak leszálló hűtőként (többnyire függőleges helyzetben) szabad alkalmazni; a dőlés olyan mértékű lehet, hogy ne gyűljön fel a folyadék a golyókban, illetve a spirál kanyarulataiban.

Gyakorlatilag valamennyi hűtőtípus valamennyi hűtőközeggel alkalmazható, leggyakoribb azonban a léghűtés és az álló, illetve áramló vízhűtés. Sós-jeges hűtőkeverék alkalmazásakor a keveréket tartalmazó edényt összekötjük a hűtővel úgy, hogy a sólé feltöltse a hűtőköpenyt. Szárazjeges hűtőkeveréknél szükség van egy közvetítő folyadékra (pl. alacsony fagyáspontú alkohol), amelyet az előbbi módon vezethetünk a hűtőköpenybe, miközben a hűtőkeverékkel állandóan hűtjük. Mindkét esetben hatásosabb a hűtés, ha áramoltatjuk a hűtőfolyadékot (pl. a rendszerbe épített görgős szivattyú segítségével). Ilyenkor természetesen gondoskodni kell a hűtőfolyadéknak a tároló edénybe való visszavezetéséről.

**Reakcióelegyek, oldatok hűtését** a hűtőközegek fürdőként való alkalmazásával végezzük. Ennek legegyszerűbb formája az, amikor egy fazékban levő vízzel hűtünk (a vizet szükség szerint cserélhetjük). Hatásosabb a hűtés, ha a vizet folyamatosan ráfolyatjuk az edényre, és megfelelő elvezetésről gondoskodunk (pl. alul egy tölcseért helyezünk el, melynek szárát a lefolyóba vezetjük).

A **hűtőszekrény** a laboratóriumok normál berendezési tárgyai közé tartozik.

Használatuk legfontosabb szabályai:

- csak szobahőmérsékletű anyagot helyezünk el benne
- az edényt jól be kell dugaszolni, és egyértelmű felirattal kell ellátni
- korróziót vagy robbanást okozó anyagot hűtőszekrénybe ne tegyünk.

### 3.3.Vákuum

A preparatív munka során számos olyan műveletet kell végeznünk, amelyhez csökkentett nyomás szükséges (pl. desztilláció, szárítás, szűrés stb.).

A **laboratóriumi vákuumelőállítás** leggyakrabban használt eszközei a vízsugárszivattyú és a rotációs szivattyú. A vízsugárszivattyú elérhető maximális végvákuuma a víz adott hőmérsékletre vonatkozó tenziója, ennél azonban konstrukciós okok miatt többnyire rosszabb (általában 10-20 Hgmm = 1333,2 - 2666,4 Pa).

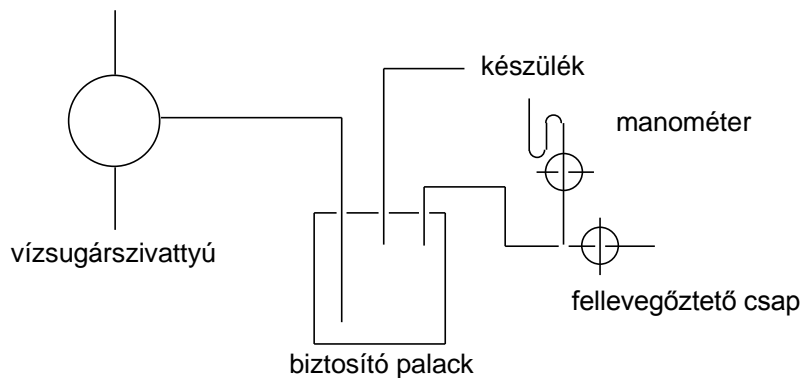
A rotációs szivattyúk végvákuuma az alkalmazott zárófolyadék (olaj) minőségétől nagymértékben függ (általában 0,1 Hgmm = 13,3 Pa). Két sorba kapcsolt rotációs szivattyúval egy, esetleg két nagyságrenddel nagyobb vákuumot is elérhetünk.

Nagyvákuum ( $< 103^{-3}$  Hgmm = 0,133 Pa) előállítására olaj- vagy higanydiffúziós szivattyúkat használnak. Ezek alkalmazását, valamint a szivattyúk működési elvét illetően a megadott kézikönyvre hivatkozunk.

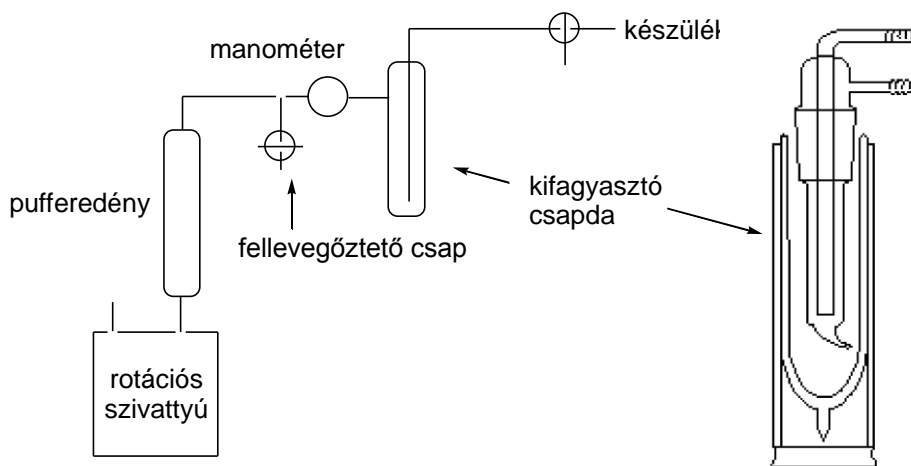
Az egyszerű vákuumrendszerek felépítését ábrákon foglaltuk össze.

**Vízsugárszivattyú** alkalmazása esetén mindig *biztosítópalackot* kell a készülék elé szerelni annak megakadályozására, hogy esetleges visszaszívás (amit a nyomás csökkenése okozhat) eseten víz jusson a készülékbe. (Ez komoly baleseti forrás lehet, ha vízzel hevesen reagáló anyag, pl. savklorid van a lombikban, vagy vákuumexszikkátorban foszfor-pentoxid szárítószer stb.). Ezért *a vákuumot megszüntetni csakis a rendszer fellevegőztetésével szabad, nem pedig a vízcsap elzárásával!*

**Rotációs szivattyúval** működő vákuumrendszerbe mindig be kell iktatni egy kifagyasztócsapdát és egy szárító tornyot. Ezekre a szivattyú zárófolyadékának megóvása végett van szükség, ugyanis az olajba jutó illékony anyagok megnövelik a zárófolyadék tenzióját, ezáltal rontják az elérhető végvákuumot.



Vákuumrendszerek I.



Vákuumrendszerek II.

A *kifagyasztócsapda* általában egy széles belső csövű, szétszedhető gázmosó, melyben a cső jóval az edény alja felett végződik (az esetleges szilárd kiválás okozta eltömődés elkerülésére). Célszerű minél alacsonyabb hőmérsékleten tartani (cseppfolyós levegő, de legalább szárazjég-aceton). A szárítótorony töltete lehet KOH, szilikagél, aktívszén stb.

*Az aktuális nyomást minden vákuumrendszerben mérni kell!* Az erre szolgáló módszereket és eszközöket illetően az általános és a fizikai-kémiai gyakorlatokra utalunk. A konstans vákuum tartására szolgáló manostátok működése és használatuk módja a megadott irodalomban megtalálható.

### 3.4. A reakciók végrehajtása

Az előkészületek elvégzése után sor kerülhet a reakciók végrehajtására. Ennek első lépése *a megfelelő készülék összeszerelése*. Az előiratok egy része tartalmazza a pontos készülékleírást, más része csak utal a szükséges műveletre (pl. adjunk hozzá kevertetés és forralás közben ...), vagy esetleg még ennyit sem tartalmaz, csak a reakcióban résztvevő anyagok mennyiségi viszonyait adja meg, és néhány általános utasítást a végrehajtás és a feldolgozás módjára.

A megfelelő méretű, működésképeség és balesetmegelőzés szempontjából átvizsgált készülékben ezután *az előírtak szerint elvégezzük a reakciót*. A szükséges adatokat és megfigyeléseket rögzítjük a jegyzőkönyvben. *Célszerű a reakció lefutását követni*. Erre a legáltalánosabban alkalmazható módszer a vékonyrétegkromatográfia (VRK), de más vizsgálatok is használhatók (pl. oldhatósági próbák, pH mérés, tesztreakciók, stb.). Ha a reakciót menet közben nem követtük, akkor is célszerű megbizonyosodni arról, hogy az átalakulás teljes-e (azaz nem szabad kizárólag a megadott reakcióidőre hagyatkozni), mielőtt a reakcióelegy feldolgozását megkezdjük.

### 3.5. A reakcióelegyek feldolgozása, a termékek kinyerése és tisztítása

A szerves kémiai reakciók *termékét* a legtöbb esetben *csak elválasztási, tisztítási* műveletek elvégzése után kapjuk meg *egységes, tiszta anyagként*. E műveletek összességét nevezzük a reakcióelegy feldolgozásának. Az eljárást az teszi szükségessé, hogy a reakció elvégzése után kapott elegy (keverék) rendszerint több komponensből áll. Pl. oldószer(ek), reagens(ek) fölöslege, szerves- és szervetlen melléktermékek stb. A reakcióelegyek gyakran igen bonyolultak is lehetnek, ezért a *feldolgozást gondosan meg kell tervezni*, és a műveleteket pontosan el kell végezni annak érdekében, hogy a terméket a lehetséges legnagyobb kitermeléssel (hozammal) nyerjük ki. Általános tapasztalat, hogy a hibás feldolgozás az egyik leggyakoribb oka a rossz kitermelésnek.

A **feldolgozási módszerek kiválasztásakor** elsősorban a kívánt reakciótermék sajátjaiból célszerű kiindulni, de természetesen a reakcióelegyben jelenlévő valamennyi komponens befolyásolja a célravezető eljárás kiválasztását. Az alábbiak figyelembevételére ajánlatos:

- illékonyság (fontos pl. az oldószer lepárlásánál)
- polaritás (fontos az extrakciós műveleteknél, kromatográfiás elválasztásánál)
- sav-bázis sajátosságok (feldolgozható-e az elegy sav, illetve lúg hozzáadásával; extrakciós műveleteknél melyik fázisba kerül az anyag)
- stabilitás hőhatásokkal, oxigénnel szemben (fontos a desztillációs tisztítás módjának kiválasztásakor; inert atmoszféra szükségessége; szárítási mód kiválasztása)
- fényérzékenység.

Az előiratok általában részletes utasításokat tartalmaznak a feldolgozásra

vonatkozóan. Ha nem, akkor a kísérlettervezés fontos része a feldolgozás megtervezése. Minden esetben érvényes az a szabály, hogy a *feldolgozás során visszamaradt egyetlen anyagot, oldatot stb. sem célszerű eldobni addig, amíg a terméket a várt hozamban nem izoláltuk, és nem azonosítottuk.*

A következőkben részletesen tárgyaljuk az egyes elválasztási és tisztítási módszereket.

### 3.5.1. EXTRAKCIÓ

Az *extrakció* az az alapvető elválasztási és tisztítási művelet, amelynek *során egy szilárd- vagy folyadékfázisból egy anyagot egy másik folyadékfázisba viszünk át.* Fizikai-kémiai alapja a megoszlás.

A szerves preparatív gyakorlatban talán a leggyakoribb az extrakciónak az az esete, amikor egy semleges szerves vegyületet vizes oldatból vagy szuszpenzióból szerves oldószerbe oldunk át. Az **extraháló oldószer** leggyakrabban *éter, benzol, kloroform, diklór-metán, petroléter vagy etil-acetát.* Nem célszerű esztrahálószerként magas forráspontú oldószert választani, mert később csak nehezen szabadulhatunk meg tőle. Bizonyos esetek kivételével (lásd alább) szintén nem kívánatos az extrahálószer és az anyag közötti kémiai reakció.

A **folyadék-folyadék extrakciót** a legegyszerűbben az ún. kirázással egy **választótölcsérben** valósíthatjuk meg. Ennek használatakor a csiszolatok jó zárásán kívül elsősorban arra kell ügyelnünk, hogy *ne lépjen fel benne túlnyomás* (egymással nem elegyedő, így függetlenül párolgó folyadékok tenziója + a légnyomás adja a belső nyomást). Ezért különösen az első mozdulatok után, de később is *gyakran fel kell levegőztetni* a tölcserét a csapján keresztül. Az összerázás után a tölcserét függőleges helyzetbe állítjuk, és dugóját kivéve a fázisokat szétválasztjuk. Előfordulhat, hogy az összerázás során emulzió képződik, amely igen nehezen válik szét két fázisra. A szétválást elősegíti, ha a tölcserét hossz tengelye körül megpörgetjük, vagy az emulzió-folyadék határfelületre pipettával néhány csepp alkoholt juttatunk. Eredményes lehet valamilyen elektrolit (pl. konyhasó) hozzáadása is. Sók hozzáadása a vizes fázishoz a kirázás előtt is történhet, ami az emulzióképződés megelőzésén túl azért is előnyös, mert csökkentve a szerves vegyület vízoldhatóságát (kiszózás) növeli az extrakció hatásfokát. Stabil emulziók esetenként megbonthatók üvegszűrőn történő átszűréssel, illetve centrifugálással is.

A megoszlási törvények alapján könnyen belátható, hogy egy adott mennyiségű extrahálószer több részletben alkalmazva nagyobb mennyiségű anyagot képes átoldani. Ezért a *kirázást mindig a tiszta oldószer több, kisebb részletével végezzük el* (általában háromszor, de esetenként többször is).

A reakció nyersteleméke sok esetben tartalmaz savas, bázisos vagy neutrális komponenseket egymás mellett. Ilyen esetekben az **extrakciót kémiailag aktív oldószerrel** végezve a komponenseket elválaszthatjuk egymástól. Savas vegyületeket nátrium-hidroxid vagy nátrium-karbonát oldatával a vizes fázisba vihetünk át só formájában. Savnyomok eltávolítását *nátrium-hidrogénkarbonát oldattal* végzett kirázással oldhatjuk meg. Ilyenkor *fokozottan kell ügyelni a fellevegőztetésre*, mert a gázfejlődés miatt olyan nagy lehet a túlnyomás, hogy a tölcser fel is robbanhat.



Bázisos vegyületeket híg sósavval vagy kénsavval oldhatunk át a vizes fázisba. A neutrális komponensek természetesen a szerves fázisban maradnak a fenti kezelések során. Ha a savas vagy bázisos vegyületre szükségünk van, a vizes oldat pH-jának megfelelő beállításával (sav esetén erős savanyítással, bázis esetén erős lúgosítással) és ismételt extrakcióval nyerhetjük a kívánt anyagot.

Ha a kirázással végzett szakaszos extrakció nem biztosítja a kívánt anyag megfelelő hozamú kinyerését, folyamatos extrakciót végzünk. Erre a célra a folyadék-folyadék extrakciós feltételek (perforátorok) szolgálnak (lásd a készülékeknél). Szilárd anyag folyamatos extrakciója Soxhlet-feltéttel valósítható meg.

Az extraktumok további feldolgozása során az oldatot a víznyomoktól alkalmas módon megszáritjuk, az oldószert lepároljuk, a maradékot az anyag sajátosságainak megfelelően tisztítjuk (desztillációval, kristályosítással, szublimációval, kromatográfiával).

### 3.5.2. DESZTILLÁCIÓ

A *desztilláció* folyékony anyagok, folyadékelegyek, oldatok alkotórészeinek legfontosabb elválasztási módja. Ennek *során a folyadékot melegítéssel forrásba hozzuk, majd a gőzöket elvezetve hűtéssel kondenzáljuk*. Egyszerűbb esetben egyenáramú, bonyolultabb elegyek esetében ellenáramú desztillációt (rektifikáció kolonnákon) alkalmazunk.

**Egyszerű desztilláció** például egy oldószer tisztítása, vagy valamely oldat bepárlása: a feloldott anyagról részben vagy egészben eltávolítjuk az oldószert.

**Frakcionált desztillációt** többnyire folyadékelegyek esetében alkalmazunk a különböző forráspontú komponensek elválasztására, míg a **rektifikációra** különösen közeli forráspontú anyagok desztillációja esetén van szükség. Az a tapasztalat, hogy amennyiben az elválasztandó folyadékok forráspont-különbsége 60-80 °C-nál kisebb, az egyenáramú desztilláció már nem biztosít kielégítő eredményt, ilyenkor már célszerű kolonnák alkalmazása, rektifikáció.

Mivel a szerves vegyületek jelentős része hőérzékeny, ezért sok esetben célszerű a desztilláció hőfokát és a hőbehatás időtartamát csökkenteni. Ezt **vákuumdesztillációval** érhetjük el. Egyes esetekben célszerű a **vízgőz-desztilláció** alkalmazása is. Erre akkor kerül sor célszerűen, ha az így desztillálható anyag vízben nem oldódik, de vízgőzzel illékony. Ez lehet a kinyerni kívánt anyag vagy akár az eltávolítandó szennyezés is.

Speciális esetekben szükség lehet **azeotróp desztilláció** alkalmazására is. Tipikus példa valamely rendszerben jelenlevő, vagy reakcióban keletkező víz azeotrop desztillációval történő eltávolítása. Erre a célra többnyire benzolt használunk.

Nagy móltömegű anyagok esetén használjuk az ún. **molekuláris desztillációt** is.

#### 3.5.2.1. EGYSZERŰ ÉS FRAKCIONÁLT DESZTILLÁCIÓ

Egyszerű desztillációt akkor használunk, ha valamely oldott, nem illékony

anyagot ki akarunk nyerni (bepárlás), vagy ilyen szennyezéstől meg akarunk szabadulni. Ugyancsak használjuk abban az esetben is, ha a tisztítandó és a szennyező folyadékok forráspontja jelentősen eltér egymástól.

Az **egyszerű desztilláció megalósításához** a már ismertett **"B" készüléket** használjuk. (A legtöbb esetben valamilyen *hőközlő fürdőt* (víz, gőz, lég, homok, fém) alkalmazunk, mert ezzel jelentősen *csökkenthető a balesetveszély.*)

Fontos, hogy valamilyen alkalmas módon elősegítsük a forrás megindulását. Erre a célra szolgál legtöbb esetben a forrkő, bár más módszerek (üvegbot, üvegcső, kapilláris, üveggyapot, Pt-háló, stb.) is alkalmasak. *A forrkövet mindig a hideg folyadékhoz kell adni*, mert a forrkő nélkül felhevített folyadékba bedobott forrkövek igen heves forrást idézhetnek elő, amelynek eredménye tűzzel és égési sérülésekkel járó baleset lehet. Fontos, hogy a valamilyen okból megszakított desztilláció folytatása előtt kellő elővigyázatossággal friss forrkövet alkalmazunk. Ha a melegített folyadék erősen habzik, azt néhány csepp oktanol vagy szilikonolaj beadásával csökkenteni lehet.

Általában 40 °C-nál magasabb és 150 °C-ot meg nem haladó forráspontú anyagokat desztillálunk légköri nyomáson egyszerű desztillációval, mivel ennél magasabb hőfokon sok szerves vegyület már jelentősen bomlik.

40 °C alatti forráspontú anyagok desztillációja esetén speciális hatású eljárásokat kell alkalmazni (Id. 3.2.2.). Ezekkel elérhető, hogy a gőzök jelentős része kondenzáljon, kicsi legyen a veszteség. Ilyenkor a szedőlombikot is hűtjük alkalmas hűtőkeverékkel.

A desztilláció megkezdésekor a hőmérő higanyszála addig emelkedik, míg az anyag forráshőmérsékletét el nem érjük. A közben szedett folyadék az *előpárlat*, amely többnyire többkomponensű. A hőmérőn mutatott érték állandósulása után szedőlombikot cserélünk (célszerű előre megmérni és tömegét felírni), és a *főpárlatot* szedjük szűk (néhány fokos) hőmérsékleti intervallumban. Célszerű, ha a desztilláció nem túl gyors (1 csepp/sec). Ezt követően, ha a hőmérséklet tovább emelkedik, mar az *utópárlat* desztillál át.

A **frakcionált desztilláció** során - melynek végrehajtásához az előbbieket irányadók - több elő- és főpárlatot szedünk a folyadékelegy komponenseinek száma szerint.

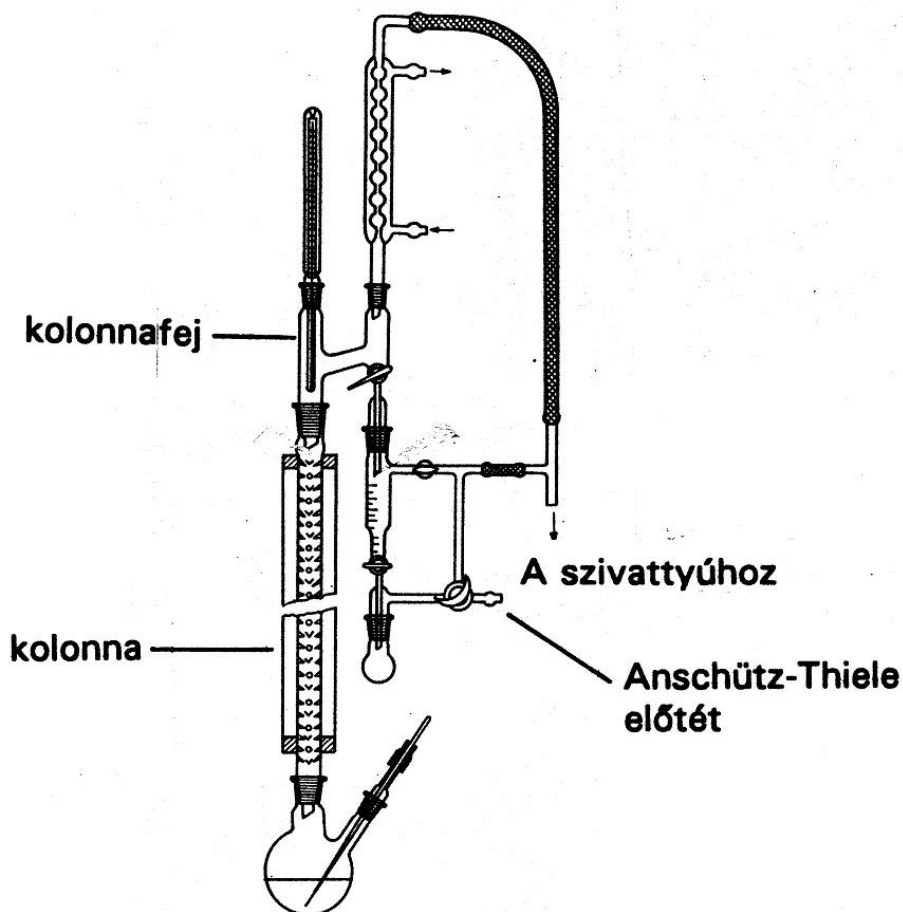
Általános szabály, hogy *kerülendő a szárazra párlás*, mivel az az esetleges maradék felrobbanását, a lombik károsodását vonhatja maga után. Hagyjunk tehát célszerűen a lombik alján kevés folyékony párlási (desztillációs) maradékot.

Tűzveszélyes és mérgező anyagok desztillációja alkalmával az elszívócsokra gumicsövet húzunk, melyet a fülke elszívó nyílásába vagy a vízcsap lefolyóba vezetünk. Ha a folyadék nedvességre érzékeny, akkor kivezetésnél  $\text{CaCl}_2$ -os csövet iktatunk közbe. A fürdő melegítését tűzveszélyes anyagok desztillációja során célszerű elektromos úton megoldani (lásd a melegítés módjait 3.2.1.). Gondosan ügyelni kell arra, hogy mások se használjanak nyílt lángot közelünkben (pl. ugyanabban a fülkében) amikor tűzveszélyes anyagot desztillálunk.

### 3.5.2.2. REKTIFIKÁCIÓ

rektifikálás a frakcionált desztilláció végrehajtása desztillációs oszlop (kolonna) felhasználásával. Többnyire közeli forráspontú oldószerek elegyeinek desztillációs úton történő szétválasztására szolgál. Olyan esetekben van rá szükség, ha a komponensek forráspontjai közötti különbség kisebb mint  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A fizikai alapelveket ismertnek tekintjük.

Egy tipikus rektifikáló berendezést láthatunk a következő oldalon. A kolonna kiválasztása több tényező függvénye. Így függ a mennyiségtől, az elválasztási problémától és a szükséges nyomástartománytól. A desztillálásnál fellépő elválasztási probléma függ az elérni kívánt tisztaságtól, a kiindulási koncentrációktól és a relatív illékonyságtól is.



Rektifikáló berendezés (vákuumban is működtethető)

A kolonnafej kettős feladatot lát el. Egyrészt a kondenzálást, másrészt a reflux-arány beállítását. A reflux-arány az időegység alatt visszavezetett reflux és a rendszerből távozó kondenzátum mennyiségének aránya. Ez az arány szabja meg az elválasztás élességét, a desztilláció idejét (és költségét).

A kolonnán történő desztilláció kezdetekor intenzív fűtést alkalmazva

elárasztjuk a kolonnát, hogy beállíthassuk az egyensúlyt. Teljes reflux alkalmazásával beállítjuk a fejhőmérsékletet, majd ezt követően kezdjük meg a tényleges desztillációt.

### 3.5.2.3. VÁKUUMDESZTILLÁCIÓ

A vákuumban történő desztilláció előnyösen *csökkenti a desztillálandó folyadék forráshőmérsékletét*. Gyakorlati szabály, hogy a nyomást felére csökkentve mintegy 15 °C-kal csökken az adott folyadék forráspontja. Így ha nem is pontosan, de jó közelítéssel megadható az adott nyomáson közelítőleg várható forráshőmérséklet. Ez a csökkent forráshőmérséklet természetesen kíméletesebb desztillációt jelent, hiszen a nem kívánatos bomlási reakciók, polimerizáció, pirolízis elkerülhetők. Ez a desztillációs módszer igen magas hőfokon forró folyadékok desztillációját is kényelmesebbé teszi. Olyan elegyek szétválasztására is igen alkalmas a vákuumdesztilláció, amelyek komponensei azeotrópot képeznek, hiszen csökkenő nyomáson az azeotróp elegy illékonyabb komponensben gazdagabb lesz. Természetesen használható kristályosítással csak problematikusán, vagy nagy veszteséggel tisztítható szilárd anyagok tisztítására is.

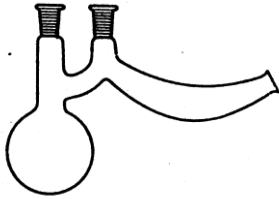
A vákuumdesztillációhoz *forráskönnyítőként* nem forrkövet, hanem *vékonyra kihúzott üvegapillár*ist használunk. Ezt kihúzás után éterbe vagy acetona mártva átfújással lehet kipróbálni. Megfelelően szűk keresztmetszet szükséges, mert a túlon túl nagy átmérő a vákuum romlását eredményezi. Oxidálható anyag desztillációjakor a kapillárison át inert gázt is be lehet vezetni. Kapilláris helyett a desztilláló lombik alá helyezett mágneses keverő is alkalmazható: ilyenkor a teflon keverőmaggal állandó mozgásban tartjuk a desztillálandó folyadékot.

Fontos szabály, hogy vákuumdesztillációnál kerüljük a nyílt lánggal történő melegítést, használjunk valamilyen fürdőt. *Először* az elérhető *vákuumot állítsuk be* (a vákuumrendszerek felépítését és működését lásd a 3.3. fejezetben) és csak *ezt követően kezdjük el a fürdővel a melegítést*. Ellenkező esetben a desztillálandó folyadékelegy könnyen áthabozhat a hűtőbe és a szedőbe.

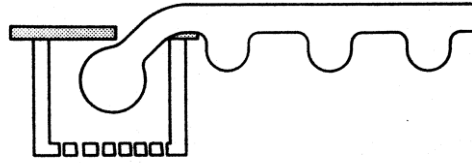
Ha a desztillálandó folyadék erősen habzik, és ezt az oktanol vagy szilikonolaj alkalmazása sem csökkenti, használhatjuk a 2 kapillárisal ellátott feltétet. Ebben az esetben a hőmérő helyén elhelyezett kapillárison bejutó levegő (vagy inert gáz) széttördeli a fölfelé haladó habot.

Szobahőmérsékleten könnyen megszilárduló anyagok desztillációjára használható a kardlombik, azonban hátránya, hogy itt csak egy frakció fogható fel, ami használatát kényelmetlenné teszi.

Kötelező a vákuumdesztilláció során *a védőálarc használata*, mert a készülék esetleges felrobbanása súlyos sérüléseket okozhat. Fontos az is, hogy mindig hibátlan üvegeszközöket használjunk. *Csillagrepedéses vagy karcolt üvegedényzet használata különösen balesetveszélyes, ezért TILOS!*



Kardslombik



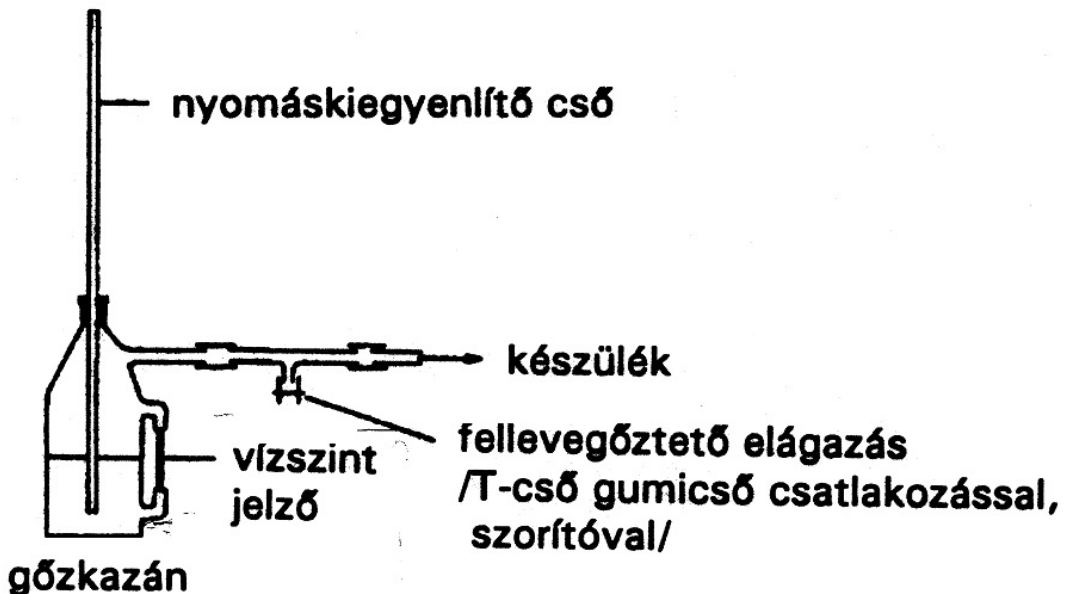
Kugelrohr desztilláló

Magas forráspontú anyagok vákuumdesztillációjára használatos a sajátos elrendezésű Kugelrohr ("bulb-to-bulb") desztilláló is.

### 3.5.2.4. VÍZGŐZDESZTILLÁCIÓ

Míg a Raoult-törvény értelmében két, egymásban oldódó folyadék elegye fölött a gőznyomás a komponensek gőznyomásából adódik össze, egymásban nem oldódó anyagok esetén a gőznyomás a két anyag esetén egymástól független. Minden komponens úgy alakul gőzzé, mintha csak egymaga lenne jelen. Az ilyen rendszer gőznyomása alacsonyabb hőfokon lesz egyenlő a külső nyomással, hiszen a heterogén elegy fölötti gőztér összenyomása a komponensek gőznyomás-összegéből alakul ki. Ezek következtében az ilyen elegyek forráspontja alacsonyabb, mint a legalacsonyabb forráspontú elegy-alkotó komponens forráspontja.

Ezt a jelenséget hasznosítja a *vízgőzdesztilláció*, amelyet célszerűen felhasználhatunk hőérzékeny (forráspontján bomló) szilárd vagy folyékony anyagok tisztítására, illetve vízgőzzel nem illó szennyezéseitől, izomerjeitől való elkülönítésére. Ez a módszer így *lehetővé teszi magas forráspontú anyagok kíméletes desztillációs úton történő tisztítását*.

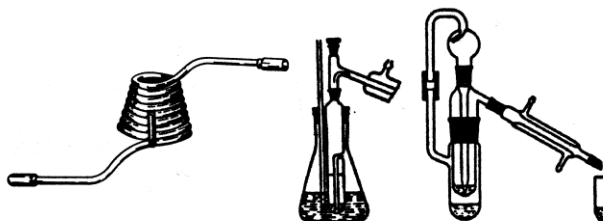


Vízgőzfejlesztő kazán

Kivitelezésére a **"B" készülék** vízgőzfejlesztő kazánal kiegészített változatát használjuk. A fémből készült kazánt maximum 2/3 részig megtöltjük vízzel (desztillált víz!) és forrásig melegítjük.

A nyomáskiegyenlítő cső a túlnyomást biztosítja, valamint biztonsági célokat szolgál (eltömődés okozta robbanás elkerülése). A kazán fellevegőztetését szolgáló szorítót csak az intenzív forrás beindulásakor (amikor a nyitott T-csővön már kiáramlik a gőz) zárjuk el. A desztilláló lombikba ekkor bejut a gőz, és áthalad a heterogén elegyen, megkezdődik a felmelegedés, majd a tényleges vízgőzdesztilláció. Célszerűbb úgy eljárni, hogy ezt a folyadékelegyet előzetesen felmelegítjük, mert ezzel a túlzott mértékű kondenzáció elkerülhető. Ez is indokolja, hogy a desztilláció kezdetén ezt a lombikot ne töltsük meg jobban, mint 1/3-részig. Célszerű a desztilláló lombikot alátámasztani, mivel így elkerülhető az esetleges lombik-törés. A gőzök a hűtőben kondenzálnak, és a szedőbe jut a kondenzátum.

A desztilláló lombik enyhe melegítését a vízgőzdesztilláció során is folytathatjuk. Ha az anyagunk 100 °C közelében csak csekély mértékben illékony vízgőzzel, az ábrán bemutatott vízgőz-túlhevítőt is alkalmazhatjuk. Ezt a gőzvezetékbe kötjük be a kazán és a desztilláló lombik közé. Ilyen esetben a desztilláló lombikot a gőz hőfokánál 10 °C-kal magasabb hőfokú fürdőbe merítjük. Mérgező anyagok vízgőzdesztillációjakor az elszívó csonkra gumicsövet erősítünk – fülkébe vagy lefolyóba vezetve. Ha a hűtőben a szilárd anyag kiválik, a hűtővíz átmeneti elzárásával ezt a dugulási veszélyt meg tudjuk szüntetni. Ha a desztillátum már tisztán kondenzál a hűtőben (víz), a desztillálást befejezzük.



Ekkor a kazán fűtését megszüntetjük, a gőzvezető T-cső szorítóját pedig megnyitjuk a visszaszívás elkerülése végett. Ezt követően a desztillátumból a terméket szűrővel vagy extrakcióval nyerjük ki.

Kis anyagmennyiségek esetén az ábrán látható vízgőzdesztillálók valamelyikét használjuk. Ezeknél a gőzt magában a lombikban állítjuk elő.

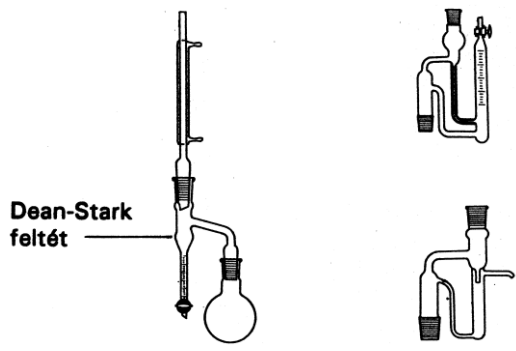
### 3.5.2.5. AZEOTRÓP DESZTILLICÍÓ

Igen sok olyan folyadékelegyet ismerünk, amelynek forráspont-maximuma vagy forráspont-minimuma van. Ezek nem feltétlenül csak két komponensből állnak, hiszen számos terner azeotróp elegy is ismeretes. Azeotróp összetételű elegy esetén a folyadék és gőzfázisban az elegy komponenseinek koncentrációja azonos. Azeotróp elegyeket és jellemzőiket mutatja a táblázat.

Gyakran előforduló azeotróp elegyek

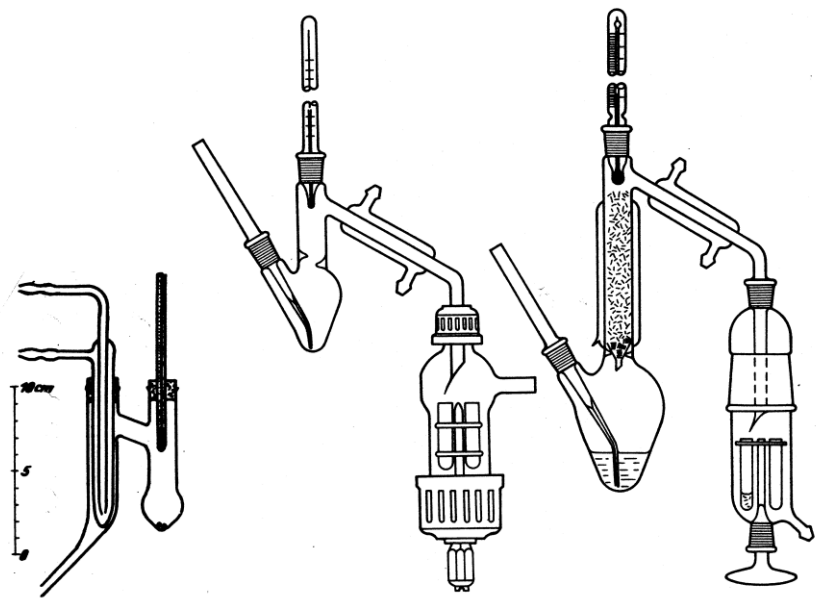
Azeotróp elegy	Az alkotórészek forráspontja, °C			Azeotróp összetétel, s%	Azeotróp forráspont, °C	
Víz - etanol	100	78,3	5	95	78,15	
Víz - etil-acetát	100	78	9	91	70	
Víz - hangyasav	100	100,7	23	77	107,3	
Víz - dioxán	100	101,3	20	80	87	
Víz - szén-tetraklorid	100	77	4	96	66	
Víz - benzol	100	80,6	9	91	69,2	
Víz - toluol	100	110,6	20	80	84,1	
Etanol - etil-acetát	78,3	78	30	70	72	
Etanol - benzol	78,3	80,6	32	68	68,2	
Etanol - kloroform	78,3	61,2	7	93	59,4	
Etanol - szén-tetraklorid	78,3	77	16	84	64,9	
Etil-acetát-szén-tetraklorid	78	77	43	57	75	
Metanol - szén-tetraklorid	64,7	77	21	79	55,7	
Metanol - benzol	64,6	80,6	39	61	48,3	
Kloroform - aceton	61,2	56,4	80	20	64,7	
Toluol - esetsav	110,6	118,5	72	28	105,4	
Etanol - benzol - víz	78,3	80,6	100	19	74,7	64,9

Laboratóriumi körülmények között legtöbb esetben *kis mennyiségű* (reakcióban keletkező) *víz eltávolítása* történik *azeotróp desztillációval*. Erre a célra az ábrán látható feltételek valamelyike használatos. Ezek kalibrált változatai lehetővé teszik az elkülönülő víz mennyiségének mérését is.



### 3.5.2.6. KIS ANYAGMENNYISÉGEK DESZTILLÁCIÓJA

Folyékony halmazállapotú, kis térfogatú elegyek komponenseinek kinyerése nem egyszerű. Sok esetben nem is a desztilláció, hanem az oszlopkromatográfia vagy a preparatív gáz- vagy folyadék-kromatográfia a célravezető. Ha mégis desztillálnunk kell, akkor valamilyen mikro-desztilláló berendezés összeállítása jelenthet megoldást. Legtöbbször a kísérőanyagok eltávolítása történik egyszerű desztillációval. Ilyen megoldásokat mutat be az ábra.



Kis anyagmennyiségek desztillációjára és rektifikációjára szolgáló készülékek



### 3.5.3. SZUBLIMÁCIÓ

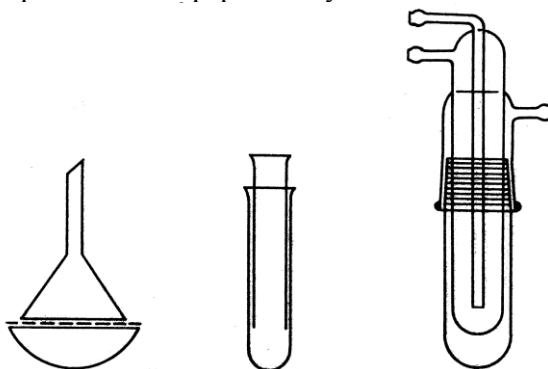
*Szublimáció az a jelenség, melynek során egy szilárd anyag melegítés hatására gőzzé alakul úgy, hogy közben nem olvad meg. Az ilyen gőzök hűtésre szilárd alakban kondenzálódnak. Ezt a folyamatot fel lehet használni egyes reagensek és reakciótermékek tisztítására.*

A szublimációs pont az a hőmérsékleti érték, amelyen a szilárd anyag gőznyomása megegyezik az aktuális külső nyomással. Abban az esetben, ha egy vegyület szublimációs hármaspontjához tartozó egyensúlyi gőznyomása alacsony, célszerű vákuumszublimációt alkalmazni. Ez kíméletesebb eljárás, így lehetővé válik hőérzékeny anyagok szublimálása is. Növelhető a szublimáció határfoka úgy is, hogy a gőzöket levegő vagy inert gáz bevezetéssel (átvezetéssel) hígítjuk.

Előnye, hogy kis anyagmennyiség is kis veszteséggel tisztítható ezzel az eljárással és nagy tisztaság érhető el.

Légköri nyomáson könnyen szublimál a kámfor, különféle kinonok, ftálimid, míg vákuumban a naftalin és néhány származéka, antracén, alizarin, indigó és a benzoésav is.

Több, egyszerűen összeállítható szublimálókészülék ismeretes. Így két óraüveg között is végezhetünk szublimálást. A két óraüveg közé célszerű a visszahullás megakadályozására perforált szűrőpapírt elhelyezni.



Légköri nyomáson, illetve vákuumban működtethető szublimáló berendezések

Fontos, hogy a szublimálandó anyagot a felület megnövelése céljából igen gondosan porítsuk el. A határfok és tisztítási hatékonyság növelése céljából rövid szublimációs utat és viszonylag alacsony hőmérsékletet válasszunk. Ha ez a módszer alkalmazható, akkor nem ritkán célszerűbb, mint a kristályosítás.

### Néhány szerves anyag szublimációjára vonatkozó adatok

Vegyület	Op. (°C)	Szublimációs hőmérséklet (°C)	
		760 Torr (1010 kPa)	0.5-1 Torr (66.5-133 kPa)
Naftalin	79	36-38	25
Jodoform	119	43-45	30-34
Teobromin	348	146-149	110-114
Benzoésav	120	43-45	25
$\beta$ -Naftol	122	43-45	33-35
Szacharin	224	84-86	59-63
Acetanilid	113	56-58	34-36
Fahejsav	132	58-60	52-56
dl-Alanin	295	135-137	59-63
Ftalsavanhidrid	129	50-52	27-30
Kumarin	68	40-42	30-33
Karbamid	132	59-61	49-52
Antracén	215	77-79	28-31
Koleszterin	145	nem szublimálható	38-40
Acetilszalicilsav	135	77-80	52-55

### 3.5.4. KRISTÁLYOSÍTÁS

A szerves kémiai reakciók *szilárd halmazállapota termékeinek* szennyezéstől történő *megtisztítására* a leggyakrabban *alkalmazott művelet a(z át)kristályosítás.*

*Kristályosításkor* a tisztítandó anyagból - megfelelő oldószerben való feloldás útján - *forrón telített oldatot készítünk.* Ha az oldat színes, a *forró oldatot derítjük,* majd a derítőanyagot redős szűrőn *kiszűrjük.* A tisztára szűrt oldatból *lehűtéskor a szilárd anyag kristályos formában válik ki.* A kristályosodás befejeződése után a *terméket* szívatással *szűrjük,* kevés hideg oldószerrel *mossuk,* majd *szárítjuk.*

A kristályosítást többször megismételve a végtermék tisztasága növelhető. Ez esetben *átkristályosításról* beszélünk.

A **kristályosítás** vagy átkristályosítás **részfolyamatai:**

- az oldószer kiválasztása
- a nyersanyag oldása
- derítés
- a túltelítés körülményeinek kialakítása, kristályosodás
- a kristályok szűrése, mosása és szárítása.

### 3.5.4.1. AZ OLDÓSZER KIVÁLASZTÁSA

A kristályosítás sikere nagymértékben függ attól, hogy az oldószert helyesen választottuk-e meg.

Az átkristályosítás során alkalmazott oldószer:

- nem léphet reakcióba a kristályosítandó anyaggal
- az adott oldószerben az adott anyag hőmérséklet-oldékonyság gradiense meredek legyen
- tiszta és ismert összetételű legyen
- forráspontja lehetőleg 10-15 °C-kal legyen alacsonyabb a kristályosítandó anyag olvadáspontjánál.

Az oldhatóságra vonatkozóan több régi, általánosnak mondható szabály ismeretes:

- minden oldószer az önmagához hasonló jellegű vegyületeket képes oldani, vagyis poláris oldószerek a poláris vegyületek oldására, az apoláris oldószerek az apoláris vegyületek oldására alkalmasak,
- az izomer anyagok közül a legalacsonyabban olvadó oldódik legjobban,
- az izomer vegyületek oldékonysági rendje minden oldószerben ugyanaz, és
- két izomer relatív oldékonysága közel állandó és független az oldószer természetétől.

Az **oldószerek kiválasztása** az elméleti megfontolások után **előkísérletek segítségével** történik. A tisztítandó anyagból kb. 0,1 g-ot kémcsövekbe helyezünk, és 0,5 cm<sup>3</sup>-t adunk hozzá az előzetesen kiválasztott oldószerekből. Megfigyeljük, történik-e jelentős oldódás szobahőfokon. A tiszta oldatokat félretesszük, és a szuszpenziót tartalmazó kémcsövek tartalmát az oldószer forráspontjáig melegítjük. Az oldószer forráshőmérsékletén tiszta oldatokat lassan hagyjuk lehűlni és figyeljük a kristályosodási folyamatot.

Ha 0,5 cm<sup>3</sup> oldószerben melegen sem oldódik az anyag, adjunk hozzá további 0,5 cm<sup>3</sup>-es részleteket, és próbáljuk melegen oldani. (Ha 2,5 cm<sup>3</sup> oldószerben sem oldódik az anyag, akkor tekintsük oldhatatlannak az átkristályosítás szempontjából.)

#### A gyakrabban használt oldószerek adatai

Oldószer	Forráspont t °C/760 Hgmm	Mól- tömeg	Sűrűség 20 °C-on	Lobbaná s- pont (°C)	Egészségüg yi határkonc. (ppm)*
Dietil-éter	35	74	0.71	-45	400
Pentán	36	72	0.63	-40	500
Diklórmetán	40	85	1.33	-	250
Széndiszulfid	46	76	1.26	-30	20
Aceton	56	58	0.79	-18	1000
Kloroform	61	119	1.49	-	25
Metanol	65	32	0.79	12	200

Tetrahydrofuran	66	72	0.89	-14	200
Hexán	69	86	0.66	-26	500
Trifluorecetsav	72	114	1.49	-	-
Széntetraklorid	77	154	1.59	-	10
Etil-acetát	77	88	0.90	-4	400
Etanol	78	46	0.79	13	1000
Ciklohexán	81	84	0.78	-17	300
Benzol	80	78	0.88	-11	25
Metil-etil-ke-ton	80	72	0.80	-1	200
Acetonitril	82	41	0.78	6	40
Propán-2-ol	82	60	0.79	12	-
t-Butanol	82	74	0.78 (30 °C)	11	100
Etilénglikol-dimetil-éter	83	90	0.86	1	-
Trietilamine	90	101	0.73	-7	25
Propán-1-ol	97	60	0.80	25	200
Víz	100	18	1.00	-	-
Metilciklohexán	101	98	0.77	-6	500
Hangyasav	101	46	1.22	-	5
Nitrometán	101	61	1.14	-41	100
1,4-Dioxán	101	88	1.03	12	50
Toluol	111	92	0.87	4	100
Piridin	115	79	0.98	23	5
Bután-1-ol	118	74	0.81	29	100
Acetic acid	118	60	1.05	40	10
Etilénglikol-monometil-éter	125	76	0.96	42	25
Morfolin	129	87	1.00	38	20
Klorobenzene	132	113	1.11	29	75
Ecetsav-anhidrid	140	102	1.08	53	5
Xilol (keverék)	138-142	106	0.86	17	100
Dibutil-éter	142	130	0.77	38	-
sym-Tetraklóretán	146	168	1.59	-	5
Anizole	154	108	0.99	-	-
Dimethylformamide	153	73	0.95	67	10
Dietilénglikol-dimetil-éter	160 (dec.)	134	0.94	63	-
Mezitolén	165	120	0.87	-	-
Dimetil-szulfoxid	189	78	1.10	95	-
Dietilénglicol-monometil-éter	194	120	1.02	93	-
Etilénglicol	197	62	1.11	116	100
N-Metyl-2-pirrolidon	202	99	1.03	96	-

Nitrobenzol	211	123	1.20	88	1
Formamid	210 (dec.)	45	1.13	154	20
Hexametilfoszforisav triamid	233	179	1.03	–	–
Kinolin	237	129	1.09	–	–
Dietilénglikol	245	106	1.11	143	–
Difeniléter	258	170	1.07	205	–
Trietilénglikol	288	150	1.12	166	–
Szulfolán	287 (dec.)	120	1.26 (30 °C)	177	–
Glicerín	290	92	1.26	177	–
Trietanolamin	335	149	1.12 (25 °C)	179	–
Dibutil-ftalát	340	278	1.05	171	5 (mg/M <sup>3</sup> )

\*ppm (parts per million) milliomod resz

A lehűtött oldatból kivált kristályokat szűrjük, megmérjük a tömegüket, és ellenőrizzük tisztaságukat.

Összehasonlítva a nyerstermék és az átkristályosított termék tisztaságát, azt az oldószert alkalmazzuk, melyből a termék egységesen, a szennyezések oldatban maradása mellett a legnagyobb mennyiségben vált ki.

### 3.5.4.2. A NYERSTERMÉK OLDÁSA

Az oldat készítésénél igen fontos, hogy az oldás gyorsan történjen. Ezért a *lemért tömegű kristályosítandó anyagot* elporítjuk, és portölcsér segítségével gömblombikba tesszük. Először csak kevés *ismert mennyiségű oldószert* öntünk rá, és a gömblombikra visszafolyó hűtőt szerelve forrásig melegítjük.

A hőközlést valamilyen fürdő segítségével végezzük. Ennek kiválasztását az alkalmazott oldószert forráspontja határozza meg. A melegítendő folyadékba a melegítés megkezdése előtt forrkövet kell tennünk, ami a folyadék egyenletes forrását biztosítja, késleltetett forrását így el tudjuk kerülni. *Forrpont körüli hőmérsékleten levő folyadékba szigorúan tilos forrkövet dobni, mert a hirtelen meginduló forrás robbanáshoz vezethet!*

Ha az oldódás nem következik be, a hűtőn keresztül kis, *mért részletekben* adagoljuk tovább az oldószert az anyag teljes oldódásáig. Az oldószert adagolásakor - alacsony forrpontú, erősen illékony és tűzveszélyes oldószert alkalmazása esetén - minden lángot el kell oltani, meg kell várni, míg az oldószert néhány fokkal forráspontja alá lehűl. Csak ekkor szabad újabb oldószermennyiséget adagolni, és újabb forrkő bedobása után folytathatjuk a melegítést.

Ha az oldószertől a szennyezések is kristályosíthatók, az oldószert mennyiségét úgy szabályozzuk, hogy a szennyezés ne oldódjék benne, vagy igen jól oldódjék, és hűtéskor maradjon oldatban.

Kristályosodás szempontjából forrón telített oldat készítése kedvező, azonban

ha az anyag oldhatósága a forrpon közelében meredeken változik - vagyis néhány fokkal az oldószer forráspontja alá hűtve az oldatot már megindul a kristályosodás - az oldószer mennyiségét célszerű ~10 %-kal növelni. Ezzel megelőzhetjük, hogy szűréskor a tölcserbe váljon az anyag.

### 3.5.4.3. DERÍTÉS

Mivel a szennyezések nagy része lassítja vagy gátolja a kristályosodást, azok eltávolítása igen fontos. Az oldatlan szennyezések eltávolítása szűréssel, az oldottaké pedig adszorpciós úton történik (derítés).

A *szennyezéseket* adszorpciós úton leggyakrabban a feloldott anyag 1/20 - 1/40 részének megfelelő mennyiségű *adszorbenssel* (csontszén, kovaföld, cellulóz, szilikagél) *távolítjuk el*.

Az adszorbenst óvatosan kell az oldathoz adnunk. A derítőanyag hozzáadása előtt az oldatot néhány fokkal forrponja alá kell hűteni, mivel a felületén adszorbeálódott nagy mennyiségű levegő hatására az oldat heves forrásba jöhet. A derítőanyaggal még 2-3 percig forraljuk az oldatot, majd az oldószerrel megnedvesített redős szűrőn szűrjük. A szűrletet Erlenmeyer lombikban fogjuk fel.

Ha az anyag kristályosodása már a szűrőn megindul, a szűrést melegvizet tölcser segítségével végezzük. A célszerűen kiképzett melegvítöltcsérben levő vizet gázlánggal felforraljuk, a szűrőtöltcsért és a szűrőpapírt behelyezzük, eloltjuk a gázlángot (a melegvítöltcsér alatt és a környezetünkben lévő), és a forró oldatot részletekben a szűrőre visszük.

### 3.5.4.4. A TÚTELÍTÉS KÖRÜLMÉNYEINEK KIALAKÍTÁSA, KRISTÁLYOSODÁS

A forrón telített oldatból hűtés közben tútelített oldat keletkezik, s a gócképződés ebben a tútelített oldatban indul meg. A tútelítést hűtésen kívül az oldat óvatos bepárolásával, valamint oldószer kicseréléssel is elérhetjük. (Ez utóbbi módszerek részletes ismertetésre kerültek az "Általános kémiai gyakorlat" keretében.) Ha a tútelítettség állapotában a kristálygócképződés nem indul meg azonnal önmagától, akkor egy ideig - 1-2 óra hosszát, esetleg 1-2 napot - várhatunk a kristályosodás megindulására.

#### **A kristályosodás megindulását elősegíthetjük:**

- beoltással (a tiszta anyag néhány kristályának hozzáadásával)
- az oldat rázogatóásával
- az edény belső falának üvegbottal történő dörzsölésével
- ultrahanggal.

Ha a kristályképződés megindult, akkor a kristálykiválás addig folytatódik, amíg az oldat tútelített.

A kiváló kristályszemcsék nagysága attól függ, hogy milyen a gócképződés sebessége: ha nagy (gyors lehűtés, gyors tútelítés), akkor sok apró kristály keletkezik, ha viszont a kristály növekedési sebessége nagyobb (lassú lehűtés, lassú tútelítés),

akkor néhány nagy kristály képződik.

Gyakran előfordul, hogy az átkristályosítás eredményeként olajos anyagot nyerünk. Ilyenkor megpróbáljuk az olajat kapargatással vagy beoltással kristályosodásra bírni. Ha ez nem vezet eredményre, az olajat tartalmazó oldatot még egyszer forrásig melegítjük és hígítjuk, majd igen lassan hűtjük le.

#### 3.5.4.5. A KRISTÁLYOK SZŰRÉSE MOSÁSA ÉS SZÁRÍTÁSA

A kristályos anyag anyalúgtól való elválasztása szűréssel történik. (A szűrés módjait és a különféle szűrőtípusokat lásd a 3.5.5. fejezetben.)

A **szűrést** minden esetben szívatással végezzük. Kis részletekben felöntjük az anyalúgot a szűrőre, majd a kristályokat is. A lombikot kevés anyalúggal átöblítjük, és az oldatot szűrőre visszük. Erősen leszívátjuk, és lapított végű üvegbottal jól lenyomkodjuk a kristálytömeget. Ezzel egyrészt tömörítjük a szűrőn lévő anyagréteget, ami javítja a vákuumot, másrészt a kristályok összetörésével kiszabadítjuk a zárványokban esetlegesen megrekedt oldószert.

A **mosást** mindig hideg oldószerral végezzük, kis mennyiséggel, többször. A vákuumot kikapcsolva a szüredéket szuszpendáljuk a hideg oldószertben, majd a vákuumot rákapcsolva ismét lenyomkodjuk. Kis mennyiséggel végzett ismételt mosás hatásosabb, mint egyszeri mosás ugyanolyan összetérfogatú oldószerral.

Ezután a kristályokat megfelelő módon **szárítjuk** (lásd 3.5.6. fejezet), majd tisztaságukat és azonosságukat ellenőrizzük (op, VRK, spektroszkópiai módszerek).

Az anyalúgok feldolgozását a bennük oldott anyag mennyisége teheti indokolttá. Az anyalúgot bepárlással vagy a már ismertetett eljárások valamelyikével ismét forrón telítette tesszük. A második kiválás során nyert kristályos anyag tisztasága eltérő az elsőtől a szennyezés mennyiségétől és oldhatóságától függően.

#### 3.5.4.6. KRISTÁLYOSÍTÁS OLDÓSZERKEVERÉKBŐL

Gyakori eset, hogy adott anyag kristályosításakor egyetlen oldószert alkalmazása sem vezet célhoz. A vegyület az egyik oldószertben túlságosan jól, a másikban viszont túlságosan rosszul oldódik. Ilyenkor két, egymással elegyedő, de oldó hatásában szélsőségesen különböző oldószert megfelelő arányú keverékében végezzük a kristályosítást.

##### **A leggyakoribb oldószertípusok:**

- víz alkohol, jégecet, aceton
- petroléter, hexán éter, aceton, benzol, kloroform, etilacetát
- etilalkohol benzol, etilacetát, kloroform
- piridin víz, éter, alkohol

A nyersterméket abban az oldószertben oldjuk, melyben nagyobb az anyag oldhatósága melegen. Az anyag teljes oldódása után, ha szükséges, derítjük, és a szűrt oldathoz adagoljuk a másik oldószert cseppenként mindaddig, míg maradandó

zavarosodás lép fel. Ekkor az első oldószer egy cseppjével a zavarosodást megszüntetjük, és az oldatot hűlni hagyjuk. A kivált kristályokat szűrjük, mossuk a rosszabbul oldó oldószerrel, szárítjuk.

A keverék oldószerből történő kristályosítás hőre érzékeny anyagok esetén szobahőmérsékleten is elvégezhető.

Esetenként célravezető lehet a fordított eljárás is, amikor a rosszabbul oldó oldószerrel készült szuszpenzióhoz adagoljuk a jobban oldó oldószert.



### 3.5.5. SZÜRÉS

A szűrés az a folyamat, amikor egy *folyadékot* a benne levő *szilárd anyagtól* valamilyen *szűrőfelületen elválasztunk*. Pl. szárítószer szűrése az oldószerből vagy oldatból, kristályok szűrése az anyalúgból, derítésnél a derítőanyag szűrése, stb.

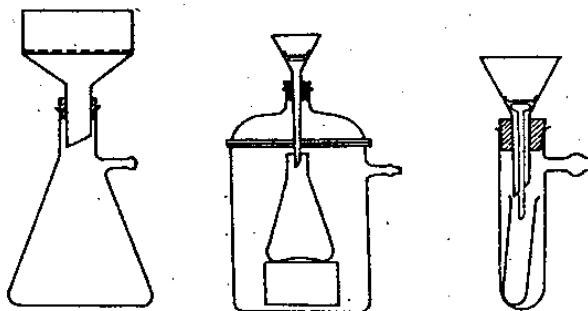
A szűrési módszereket többféleképpen osztályozhatjuk. A szűrésnél használt erő alapján való csoportosításnál megkülönböztetünk gravitációs, és csökkentett-, illetve túlnyomással való szűrést. A laboratóriumi gyakorlatban az első kettőt használjuk leggyakrabban.

**Gravitációs szűrést** alkalmazunk pl. oldatok szárításánál a szárítószer, szénnel történő derítésnél a szén szűrésére. A gravitációs szűrés alapelemeiről - tölcsér, szűrőpapír kialakítása, a szűrlet felfogására szolgáló edény, stb. - az "Általános kémia laboratóriumi gyakorlat" keretében szerezték ismereteket, így ezeket nem részletezzük.

A **csökkentett nyomással való szűrési** módot alkalmazzuk pl. kristályosításnál a lehűtött oldatból kivált kristályoknak az anyalúgtól való elválasztására.

A **szűrőfelület** speciálisan előállított *papírt* (szűrőpapír) vagy *zsugorított üveg*. A **szűrő** lehet: *Büchner-tölcsér* (üveg vagy porcelán), üvegtölcsérbe helyezett *Witt-lemez* vagy *dipolder*. **Szűrőedény**ként *szívatópalackot*, *Witt-féle szűrőberendezést*, dipolderrel való szűrés esetén *szívócsövet* használunk. A szűrőedénybe gumikónusz vagy gumidugó segítségével helyezzük a különböző szűrőket.

**Büchner-tölcsér** használata esetén a szűrőpapír korong olyan nagy legyen, hogy a tölcsér perforált lapját teljesen elfedje, de ne hajoljon fel a függőleges fal mellett. A szűrőpapírt az alkalmazott oldószerrel megnedvesítjük, majd a vákuum segítségével a tölcsér aljára szívátjuk. Ezután rávisszük a szűrőedényt.



**Witt-lemezzel** való szűrésnél a szűrőfelület egy szűrőpapír korong, mely 1-2 mm-el nagyobb mint a Witt-lap (ez egy perforált, krónikus oldalkiképzésű porcelán korong). A Witt-lapot behelyezzük a tölcsérbe, a szűrőpapírt ráhelyezzük és az alkalmazott oldószerrel megnedvesítjük. Ezután enyhén megszívátjuk, miáltal a szűrőpapír korong a Witt-laphoz idomul, a széle körben a tölcsér falához tapad. A megfelelő zárás érdekében spatulával vagy csipesszel megigazítjuk, lesimítjük.

**Dipoldert** kis anyagmennyiség szűrése esetén használunk. Lényege, hogy a tölcsérbe egy lapított végű vékony üvegbotot helyezünk, amelynek vége a tölcsér

szárából kb. 5 mm-re kiáll. Az üvegbot lapított végére olyan szűrőpapír korongot helyezünk, mely nedvesen enyhén leszívátva kb. 1-1,5 mm-es csíkban a tölcsér falához tapad.

A **zsugorított üvegszűrők** szűrőrétege porózus üveg. A pórusnagyságot a szűrőre írt betű és szám jelzi. A G 1-es szűrőket nagyon durva szemcséjű csapadékok, a G 4-est pedig nagyon finom eloszlású csapadékok kiszűrésére használjuk. Preparatív célokra leggyakrabban G 2-es és különösen G 3-as szűrők használatosak.

A szűrő méretét mindig a szürendő anyag mennyisége szerint választjuk meg úgy, hogy a teljes szűrőfelületen legalább 1 mm vastagságú réteg alakulhasson ki. (Tehát például 0.5 g anyagot ne 10 cm átmérőjű Büchner-tölcséren, hanem dipolderen szűrjünk.)

### 3.5.6. SZÁRÍTÁS

A szárítás szilárd, folyékony és gázállapotú anyagok kevés folyadéktól vagy gőztől való mentesítését - gyakran víztelenítését - jelenti.

Szerves laboratóriumban szárítjuk a vegyületeket kristályosítás előtt és után, abszolút reakciókörülmények betartásához a reakciópartnereket, a közeget képező oldószereket, az inert és reaktív gázokat, a katalizátorokat, az extraktumokat, és desztillálás előtt az egyes termékeket. A fizikai állandók meghatározásához, kvantitatív analitikai- és szerkezet-vizsgálatokhoz is száraz vegyületek kellenek.

A szárítás módját és körülményeit a nedves anyag halmazállapota szerint - fizikai és kémiai tulajdonságait, a nedvesség kötődési erősségét is figyelembe véve - választjuk meg.

A szárítást fizikai és kémiai módszerekkel, szárítóanyagokkal végezhetjük.

Fizikai módszer a szárításra: az extrahálás, a kisózás, a frakcionált és azeotróp desztilláció, a párologtatás, a szublimálás, valamint a liofilizálás. Fizikai úton szárítanak a felületi adszorpció és abszorpció révén szárító anyagok (szilikagél, aktív szén, aktív földek, mesterséges zeolitok, azaz molekulaszűrők).

A kémiai úton szárító anyagok egy része kristálysolvátot képez (kalcium-klorid, nátrium- és magnézium-szulfát stb.), más része kémiai reakció révén (foszfor-pentoxid, bárium- és kalcium-oxid, kalcium-hidrid, nátrium stb.) szárít.

A szárítóanyagok működése reverzibilis és irreverzibilis lehet. A fizikai úton szárító és kristálysolvátot képező szárítóanyagok reverzibilisen működnek, regenerálhatók. A kémiai reakció útján ható szárítóanyagok irreverzibilisen változnak meg (egyszerűen, pl. hőkezeléssel nem regenerálhatók).

A szárítóanyagokat kémhatásuk alapján is csoportosíthatjuk:

semleges (pl. nátrium-, magnézium-szulfát)

savas (pl. kénsav, foszfor-pentoxid)

bázisos (pl. kalcium-, bárium-oxid, kálium-karbonát).

#### 3.5.6.1. SZÁRÍTÓANYAGOK MINŐSÍTÉSE

A szárítóanyagokat szárítóintenzitásuk mértékével és szárítókapacitásuk

értékével jellemezhetjük. A szárítóintenzitás vagy szárítóképesség egy adott anyaggal elérhető maximális szárítás mértéke. Ezt a maradék víz mennyiségének (triciált víz alkalmazásával történő) megállapításával lehet megadni. A szárítóanyagok hatásosságára azonban valamiféle abszolút skála nem állítható fel, mert egy adott szárítóanyag hatékonysága nagymértékben függ az oldószertípustól. Éppen ezért egyik oldószertípusról a másikra következtetést levonni, vagy általánosítani nem lehet.

A szárítókapacitás értékét a szárítóanyag tömegegységére százalékban számított, megkötött nedvesség tömege adja.

$$K = \frac{m_n \times 100}{m_{sz}}$$

K: szárítókapacitás

$m_n$ : a maximálisan megkötött nedvesség

$m_{sz}$ : a szárítóanyag tömege

Adott esetben a jó szárítóanyag intenzív szárítókészséggel és nagy szárítókapacitással rendelkezik. Univerzális és tökéletes szárítóanyag nincs, a szárítandó vegyülettel és megkötendő nedvességtől függően esetenként kell a legmegfelelőbbet kiválasztani.

A reverzibilis működésű szárítóanyagok kapacitása a hőmérséklet emelésével csökken, a megkötött nedvességet fokozatosan leadják. Az irreverzibilis szárítószer a nedvességet tartósan kötik.

A szárítóanyagokat illetően követelmény még, hogy gyorsan hassanak, olcsók és szárításra alkalmas formában legyenek.

A szárítószer tárolására, légnedvességtől való óvására különös gondot fordítsunk, lehetőleg frissen aktivált formában használjuk fel, szükség esetén jól záró (esetleg paraffinozott) edényben tároljuk őket.

### 3.5.6.2. SZILÁRD ANYAGOK SZÁRÍTÁSA

Szilárd anyagok oldószertartalma adszorpciós, tapadó nedvességből, anyalúgzárványból, kristályszolvátból adódik. Szárításukat gyakran meggyorsíthatjuk, tisztaságukat is növelhetjük, ha az izolálás során mechanikai úton, szívatással, kinyomkodással vagy centrifugálással az anyalúgot és a mosófolyadékot a lehető legjobban eltávolítjuk.

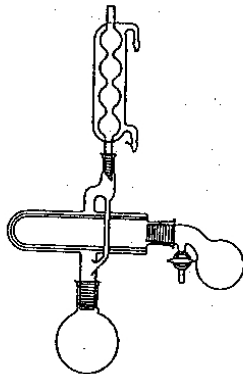
Szilárd anyag szárítása előtt, a legjobb módszer kiválasztásánál tekintettel kell lennünk a szárítandó vegyület tömegére, hő- és légérzékenységére, valamint a nedvesség (oldószert) természetére.

Preparatív méretben előállított, stabilis vegyületek nem mérgező, szobahőmérsékleten illékony nedvességtartalmat (víz, alkohol, etil-acetát, aceton) légszárítással távolíthatjuk el, porcelán tálban, óraüvegen, Petri-csészében, szűrőpapírral lefedve, vagy két szűrőpapír között, 1-2 nap alatt.

A nehezebben illanó oldószereket nem nedvszívó, nem hőérzékeny vegyületekből magasabb hőmérsékleten légszárítással párologtathatjuk el, infravörös lámpával vagy szabályozható hőmérsékletű szárítószekrényben. Mindkét esetben ügyelni kell arra, hogy a szárítás hőmérséklete az olvadáspontnál legalább 20-30 °C-

kal alacsonyabb legyen.

Alacsony olvadáspontú és nedvszívó vegyületeket szárítóberendezésekben, szárítóanyagok jelenlétében szárítunk. A szárítóberendezések egy része szobahőmérsékleten, más része magasabb hőmérsékleten, légköri és csökkentett nyomáson egyaránt üzemeltethető.



**vákuumszárítópisztoly**

A szárítóberendezések: (vákuum)exszikkátorok, (vákuum)szárítószekrények, vákuumszárítópisztoly.

Exszikkátorokhoz a szárítóanyagokat a megkötendő oldószernek megfelelően a következő táblázat alapján választhatjuk meg:

Megkötendő oldószer	Szárítóanyag
víz	CaCl <sub>2</sub> , cc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , szilikagél
metanol	CaCl <sub>2</sub> , szilikagél
szénhidrogének (petroléter, n-hexán, benzol, toluol, stb.)	paraffin forgács + vízmegkötő
éter, kloroform, széntetraklorid	
ecetsav, sósav gőzök	szilikagél vagy cc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> és külön NaOH

A cc. kénsavban bárium-szulfátot kell oldani (18 g/dm<sup>3</sup>); ha az exszikkátorban lévő kénsavban fehér csapadék jelenik meg, szárításra már alkalmatlan. A szilikagél szárításra alkalmas állapotát rózsaszíne jelzi, ha megkékül, hevítéssel aktiválni kell.

Abszolút körülmények között végzett reakciókhoz a szilárd partnereket foszfor-pentoxid fölött szárítjuk.

A vákuumban történő szárítás hatásosabb és gyorsabb. Nagyobb tömegek esetében vákuumszárítószekrényt, kisebb mennyiségek szárítására vákuumszárítópisztolyt használunk. Vákuumszárítás előtt célszerű a szárítandó vegyületet megfelelő körülmények között előszárítani.

Vákuumszárítás esetén vízmegkötésre foszfor-pentoxidot, savgázok megkötésére kálium-hidroxidot, szénhidrogén, kloroform, szén-tetraklorid gőzök megkötésére paraffin reszeléket egyidejűleg is használhatunk.

Fokozottan hőérzékeny vegyületek (antibiotikumok, enzimek, poliszacharidok, peptidek) oldatából a víz eltávolítása gyakran nem oldható meg desztillációval (még a vákuumdesztilláció is jelentős bomlást okozhat). Ilyen esetben liofilizálással célszerű szárítani. Az eljárás során szénsavhó hűtőkeverékben megfagyasztják az oldatot, majd a jeget szublimáljuk, a kívánt termék száraz állapotban marad vissza.

### 3.5.6.3. FOLYÉKONY ANYAGOK SZÁRÍTÁSA

A folyékony halmazállapotú szerves anyagok az előállítás és a tisztítás folyamán gyakran kerülnek érintkezésbe vízzel, így a vízzel nem elegyedő folyadékok gyakran tartalmaznak több-kevesebb vizet, még gondos elválasztás esetén is. Vízgőzdesztilláció és extrakció után, folyékony vegyületek előállítása és preparálása során, abszolút reakciók kivitelezéséhez a folyékony reakciópartnereket és a szükséges oldószereket egyaránt szárítani kell (abszolút oldószerek).

A szerves folyadékok szárítása részben fizikai, részben kémiai módszerekkel, szárítóanyagok segítségével történik.

A folyadékok szárítására alkalmas fizikai módszerek körében említést érdemelnek a desztillációs módszerek. Frakcionált desztillációval vízzel azeotróp elegyet nem képező folyadékok csak kellő forráspont-különbség esetén száríthatók (pl. metilalkohol). Azeotróp desztillációval minimális forrpontú biner, terner azeotrópok képződése esetén vízteleníthetünk. Ha a szárítandó folyadék vízzel egyfázisú azeotrópot képez, vízmentes folyadékot csak akkor kaphatunk, amikor az azeotróp vízben gazdagabb, mint a folyadék. Ellenkező esetben változtatni kell a nyomást, vagy egy harmadik, vízzel nem elegyedő illékony oldószert kell a folyadékhoz adnunk (etilalkohol víztelenítése benzollal).

Azeotróp desztillációval szárítható a benzol, a toluol, a xilol, a n-hexán és -heptán, a petroléter, az 1,4-dioxán, a diklór-etán, a szén-tetraklorid.

Szerves folyadékból a víz fő tömegét extrakcióval is eltávolíthatjuk, ekkor a szerves folyadékkal nem, de vízzel jól elegyedő oldószert használunk (pl. tetrahydrofurán víztelenítése glicerinnel). Hasonló eredményre vezethet a kisózás is, ekkor elektrolitot képező szerves oldószert használunk (pl. éter víztelenítése konyhasóval, metil-etil-keeton víztelenítésére kalcium-kloriddal). A maradék vizet utánszárítással, szárítóanyagokkal távolítjuk el.

Folyadékok és szerves oldószerekben oldott szerves vegyületek, extraktok szárítása kémiai módszerrel szilárd szárítóanyagokkal való közvetlen érintkezés útján történik. A megfelelő szárítóanyag kiválasztására éppen ezért nagy gondot kell fordítani a következő általános szempontokból kiindulva:

A szárítóanyag:

- nem reagálhat sem a szerves vegyülettel, sem a szerves oldószerral,
- gyorsan és intenzíven fejtsse ki szárítóhatását,
- ne oldódjon,
- gazdaságos legyen,
- ne legyen katalitikus hatása a szerves vegyület valamely reakciójának előmozdítására (polimerizáció, kondenzáció, autooxidáció)

A folyadékok szárítását kevés, porított állapotú szárítóanyaggal összerázva, esetleg kevertetve kezdjük. Ha a beadagolt szárítószer elfolyósodik, akkor újabb részleteket adunk a folyadékba mindaddig, amíg már nem folyósodik el. A nagy főlöslégen adagolt szárítóanyag jelentős adszorpciós anyagvesztést okozhat. Éppen ezért célszerű lehet valamilyen előszárítást, illetve gondos fázisválasztást (extrakciónál) alkalmazni. Célszerű a vizes fázist (kalcium-klorid esetében különösen) - fázisválasztó papíron átszűrve az oldatot - visszatartani, tiszta oldószerrel utánamosni, majd a szerves fázist utánszárítani. A leggyakrabban alkalmazott szárítószerekkel általában 0,5-1 órát hagyjuk állni az oldatot a kívánt hatás elérése érdekében.

A szárítószert redős szűrőn kell kiszűrni. A szűrés különösen a hidrátképző szárítóanyagoknál igen fontos (nátrium- és magnézium-szulfát, kalcium-klorid, stb.), mert ha elmulasztjuk, a szárítóanyag megkötött víztartalma melegítés hatására a desztillátumba kerül. Irreverzibilis szárítóanyagok esetében a szűrés mellőzhető. Előnyös, ha a folyadék egy éjszakán át friss szárítószereken áll.

A táblázat néhány, szerves folyadékok, oldatok szárítására alkalmas közönséges szárítóanyagot tartalmaz.

Szerves vegyületek	Szárítóanyagok
Alkoholok	$K_2CO_3$ , $CaSO_4$ , $MgSO_4$ , $Na_2SO_4$ , $CaO$
Alkil- és aril-halogenidek	$CaCl_2$ , $CaSO_4$ , $MgSO_4$ , $P_2O_5$
Telített és aromás szénhidrogének, éterek	$CaCl_2$ , $CaSO_4$ , $P_2O_5$
Aldehidek	$CaSO_4$ , $MgSO_4$ , $Na_2SO_4$
Ketonok	$CaSO_4$ , $MgSO_4$ , $Na_2SO_4$ , $K_2CO_3$
Szerves bázisok (aminok)	$KOH$ , $NaOH$ , $CaO$ , $BaO$
Szerves savak	$CaSO_4$ , $MgSO_4$ , $Na_2SO_4$

A folyadékok szárításánál tekintettel kell lenni arra, hogy a szárítóanyagok és a nedvességtartalom kölcsönhatása gyakran exoterm folyamat (éteres oldatok!).

#### 3.5.6.4. GÁZOK SZÁRÍTÁSA

Szerves laboratóriumban inert és reaktív gázokat használunk.

Szennyezésmentes és száraz gázokat laboratóriumi munkákhoz kifagyasztással és szárítóanyaggal, szobahőmérsékleten abszorpció és adszorpció útján nyerünk.

A gázszárítás eszközeit, a megfelelő szárítóanyagokat, a kifagyasztást, az adszorpció eljárást is ideértve, az általános kémia keretében már megismerték.

Megjegyezzük, hogy abszolút körülmények között végzett szerves reakcióknál meg kell gátolnunk a légnedvesség behatolását, ezért ún. kalcium-kloridos csövet, vagy nátronmészsel vagy szilikagéllal töltött csövet teszünk a készülék azon részére, amelyen át a belső tér a légtérrel közlekedik.

### 3.5.6.5. NÉHÁNY SZÁRÍTÓANYAG JELLEMZÉSE

**Kalcium-klorid:** Kapacitása nagy (6 mól vizet köt meg 30 °C alatt), olcsó, de lassan szárít. Gyakran tartalmaz kevés kalcium-hidroxidot vagy bázisos kloridot. Ilyenkor savak, savas folyadékok szárítására nem jó. Reagál az alkoholokkal, aminosavakkal, amidokkal, ketonokkal, néhány aldehiddel és észterrel, ezekhez nem használható.

**Nátrium-szulfát:** Semleges, kapacitása nagy (10 mól vizet köt meg 32 °C alatt), olcsó. Általánosan használható, de lassan és nem intenzíven szárít. Előszárításra igen alkalmas, de benzol és toluol esetében nem válik be.

**Magnézium-szulfát:** Kapacitása nagy (7 mól vizet köt meg), gyors, kémiaiilag inert, kitűnő, neutrális, hatékony szárítóanyag. Azokban az esetekben is használható, amelyekben a kalcium-klorid nem alkalmas.

**Kalcium-szulfát (Drierite):** Gyorsan szárító, esetenként intenzív, oldhatatlan, kis kapacitású, széles körben használható szárítószer (hemihidrátot  $(2\text{CaSO}_4) \times \text{H}_2\text{O}$  és dihidrátot  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  képez).

**Kálium-karbonát:** Szárítóintenzitása és kapacitása egyaránt közepes. Nitritek, olykor ketonok, észterek, alkoholok szárításához használják, s kálium-hidroxid helyett néhány aminnal, ha az erős alkáli kerülendő. Kisózással történő előszárításra alkalmas vízdoldható alkoholok, aminok, ketonok esetében. Savak, fenolok és savas vegyületek szárításához nem használható, magnézium-szulfáttal helyettesíthető.

**Nátrium- és kálium-hidroxid:** Intenzív szárítóanyagok, aminok esetében. A kálium-hidroxid jobb. Víz jelenlétében sok szerves vegyülettel (savak, fenolok, észterek, amidok) reagálnak, és még néhány közönséges oldószerrel is, alkalmazási területük nagyon korlátozott.

**Kalcium-oxid:** Kis szénatomszámú alkoholok szárítására használható, oldhatatlan, hőálló, nem illékony a kalcium-hidroxid sem, desztilláció előtt szűrése mellőzhető. Savas és észter típusú vegyületek szárítására nem alkalmas. Hőkezelés után (700-900 °C) használják.

**Foszfor-pentoxid:** Számos esetben igen intenzíven és gyorsan szárít. Hátránya, hogy nehezen kezelhető, drága, felületén védő szirupos bevonat képződik. Előszárítás után érdemes használni (pl. magnézium-szulfát után) szénhidrogének, éterek, alkil-arilhalogénidek, nitrilek esetében. Alkoholok, savak, aminok, ketonok szárítására nem jó.

Szárítóberendezésekben használják gyakrabban.

**Nátrium:** A fém nátriumot megfelelő préssel dróttá sajtolva éterek, szénhidrogének, tercier aminok szárítására alkalmazzák. Nem használható vele reagáló vegyületek (alkoholok, halogénezett szénhidrogének, stb.) esetén.

**Kalcium-hidrid:** Igen elterjedten alkalmazzák vele nem reagáló oldószerrel vízmentesítésére. A kalcium-hidridről desztillált oldószerrel protikus szennyezéstől mentesnek tekinthetők.

**Molekulaszűrők:** Szabályos szerkezetű, szintetikus, dehidratált zeolitok (nátrium-, illetve kalcium-alumínium-szilikátok), egyenletes pórusméretük miatt kiváló abszorbensek, kis mérettartományban használhatók. Segítségükkel azonos

keresztmetszetű molekulák is elválaszthatók, ha a poláris abszorbátum és a molekulaszűrő kationok között a kölcsönhatás eltérő erősségű. Az oldószeriszárítás szempontjából ez különösen értékes tulajdonságuk. A kereskedelem 3, 4, 5 és 10 Å (0,3; 0,4; 0,5 és 1 nm) pórusméretű molekulaszűrőket forgalmaz, ezek közül adott szárításhoz azt kell választani, amelyiknek az üregeibe az oldószermolekulák nem tudnak behatolni. Kis molekulaméretű oldószerek (metanol, acetonitril) esetében optimális eredményt csak 3 Å (0,3 nm) molekulaszűrőkkel érhetünk el.

Az optimális szárítási hőmérséklet megválasztásánál tekintettel kell lenni arra, hogy a molekulaszűrők reverzibilis abszorpciós folyamatban szárítanak. Ezért, míg a kémiai reakciók révén szárító anyagoknál a hőmérséklet emelése kedvező, itt az abszorpciós folyamatnak termodinamikailag kedvez a hőmérséklet csökkenése. Minthogy azonban az abszorpció inkább kinetikusan és nem termodinamikailag kontrollált, különösen rövid szárítási időknél a melegítés elősegítheti a szárítást. A szárítás idejének növekedésével a termodinamikai kontroll előtérbe kerül és a hőmérséklet csökkenése igen előnyös. (oldószertárolás molekulaszűrőn hidegen.)

Az oldószereket desztilláció előtt dekantálni kell a molekulaszűrőkről. A szárítást célszerű statikusan végezni, bár a kezdeti kevertetés gyorsítja, a hosszú viszont lassítja a szárítást, illetve rontja a szárítóintenzitást. (Roncsolódik, porlik a molekulaszűrő.)

A molekulaszűrők drágák, de regenerálhatók. Az aktiválás könnyen megoldható, sokszor ismételhető, 5000 ciklus az abszorpciós kapacitást 35 %-kal csökkenti csupán, ezért használatuk nagyon gazdaságos. A regenerálást úgy végezzük, hogy az oldószert a vegyi fülke alatt szétterített molekulaszűrőről előpárologtatjuk, ha az oldószert nem illékony, petroléterrel vagy vizes mosással eltávolítjuk. (Legyünk tekintettel a tűzvédelmi előírásokra!) A légszáraz molekulaszűrőt hőkezeléssel, 250-300 °C-on 2-3 órán át aktiváljuk, exsikkátorban hűtjük, és a légnedvességtől elzárva tároljuk. Lehetőleg frissen aktivált állapotban használjuk! A regenerált molekulaszűrőt ugyanahhoz az oldószertípusához célszerű alkalmazni.

### 3.5.7. KROMATOGRÁFIA

A kromatográfiai módszerek anyagkeverékek komponenseikre történő elválasztására szolgálnak. Az elnevezés a görög kromatosz = szín szóból származik, annak nyomán, hogy Cvet orosz botanikus 1903-ban növényi színezékeket választott el elsőként ilyen módon. A módszerek megfelelő detektálással szintelen anyagok elválasztására is alkalmasak.

Valamennyi kromatográfiai módszer azon alapul, hogy egy álló és egy mozgó fázis között oldódás v. adszorpció folytán megoszlási egyensúly áll be. Az erre jellemző megoszlási hányados az anyagkeverék komponenseire eltérő (lehet), ami megfelelően kialakított kísérleti körülmények között a komponensek elválasztását eredményezi.

Az említettektől eltérő kölcsönhatásokon alapuló elválasztástechnikai módszereket is kromatográfianak nevezzük, így például a részecskék töltéskülönbségén alapul az ioncserés kromatográfia, a részecskeméret szerinti



elválasztás a gélkromatográfia, illetve specifikus biológiai/biokémiai kölcsönhatásokon alapul az affinitáskromatográfia.

A kromatográfias módszereket az álló és a mozgó fázis minősége alapján osztályozzuk:

Álló fázis	Mozgó fázis	Módszer
szilárd	folyadék	oszlop vékonyréteg kromatográfia papír nagyteljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC)
folyadék	folyadék	megoszlási kromatográfia
folyadék	gáz	gázkromatográfia (GC)

E praktikumban csak a preparatív munka során rutinszerűen leggyakrabban alkalmazott vékonyréteg-, illetve oszlopkromatográfias módszerek gyakorlati kivitelezésével foglalkozunk.

### 3.5.7.1. OSZLOPKROMATOGRÁFIA

Az oszlopkromatográfia néhányszor 10 mg-tól néhányszor 10 g mennyiségű anyagkeverékek elválasztására használatos a laboratóriumi gyakorlatban. Ennek során egy cső alakú edényt, az "oszlopot" valamilyen szilárd adszorbenssel (az álló fázissal) töltünk meg, majd a felvitt elválasztandó anyagkeveréket valamilyen oldószerrel vagy oldószerkeveréggel (a mozgó fázissal) lemoszuk, eluáljuk az oszlopról. A mozgó fázis áramlási sebességét a gravitáció szabja meg, az általában < 1 cm/perc. Az álló fázis leggyakrabban: alumínium-oxid > szilikagél > magnézium-szulfát > cellulóz (a felsorolás a poláros anyagok gyengülő adszorpciójának sorrendjében történt). Eluáló oldószerként a legtöbb szerves oldószer, illetve ezek tetszőleges keverékei használhatók. Például: hexán < diklórmétán < dietil-éter < aceton < etanol < metanol < víz (a felsorolás a poláros anyagok erősödő szolvatációjának sorrendjében történt).

A leggyakrabban alkalmazott adszorbens a szilikagél. Az adszorpcióban a felületi hidroxilcsoportoknak van a legfontosabb szerepük, mivel ezek a minta megfelelő funkciós csoportjaival hidrogénhidakat képeznek. Az elektrosztatikus (dipol-dipol, dipol-indukált dipol, diszperziós) kölcsönhatások szintén szerepet játszanak az adszorpcióban. A szilikagél gyengén savas (pH ~4-5), ami befolyásolhatja az adszorpciót (pl. bázisos anyagok lassabban vándorolnak a savas vagy semleges jellegűeknél). Az adszorpció erőssége értelemszerűen függ az elválasztandó molekulák szerkezetétől, funkciós csoportjaiktól. A telített szénhidrogének gyengén adszorbeálódnak, a kettős kötések számának növekedése erősíti a megkötődést. A funkciós csoportok szerint az adszorpció a következő sorrendben csökken: szulfonsav > karbonsav > fenol > alkohol > savamid > primer amin > aldehid > keton > észter > nitrocsoport > nitril > terciér amin > éter > halogén (I > Br > Cl > F) > alkilcsoport.

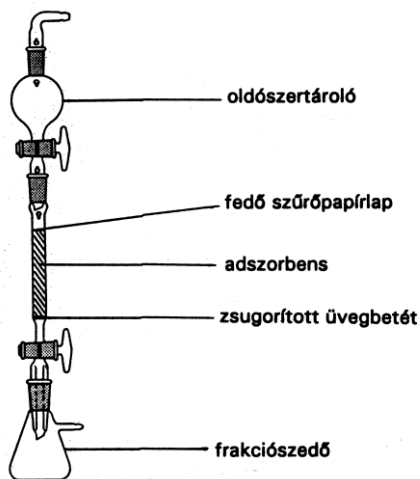
## A kromatográfias oszlop elkészítése

Az álló fázis mennyisége általában az elválasztandó anyagkeverék tömegének 30-100-szorosa. Az ennek elhelyezésére szolgáló oszlopot úgy választjuk meg, hogy a magasság és az átmérő aránya ~10:1 legyen. Így az oszlop méretei néhány cm-től (Pasteur-pipetta) több méterig (ipari oszlopok) terjedhetnek.

Az oszlopok magasság-átmérő aránya a fenti átlagos értéktől (akár jelentősen is) eltérhet. Egy például hosszabb oszlopon élesebb elválasztásra van lehetőség hosszabb idő alatt, szélesebb oszlopon gyorsabb, de gyengébb az elválás.

Az oszlopot megtölthetjük ún. "száraz" és "nedves" módszerrel. A "száraz" töltés csak kis méretű oszlopoknál ajánlható, ugyanis itt kisebb a veszélye az oldószerrel való nedvesítés során történő buborékképződésnek, ami a töltet töredezését, csatornaképződést, végső soron az elválasztás romlását okozza. Ennek elkerülésére célszerűbb a "nedves" töltés.

Ekkor úgy járunk el, hogy az oszlopot kb. 1/3-ig töltjük az eluálószerrel, és a szükséges adszorbensmennyiséget annyi eluálószerrel nedvesítjük, hogy jól önthető zagyot kapjunk. Az oszlop elzáró csapjának (részleges) nyitásával egyidejűleg egy vagy több részletben felöntjük az adszorbent. Gondos munka esetén a leülepedő részecskék egyenletesen fogják az oszlopot kitölteni. Ha mégis buborékképződés lépne fel, ezeket az oszlop ütögetésével vagy vibrációs készülék segítségével távolíthatjuk el. Ha ez sem járna eredménnyel, inkább kezdjük újra a műveletet a jobb elválasztás érdekében. A minta oszlopra vitele előtt annyi eluálószerrel engedünk le, hogy az álló fázist egy vékony (0.5-1 mm) folyadékréteg még éppen ellepje.



Oszlopkromatográfia

### Az eluálószer kiválasztása

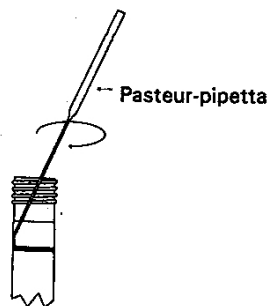
Az eluálószerrel szembeni legfontosabb követelmények: ne lépjen irreverzibilis kölcsönhatásba az adszorbenssel és a mintával; az elválasztott vegyületek könnyen kimutathatók legyenek benne; könnyen eltávolítható legyen; kicsi legyen a viszkozitása. Kis elúciós készség esetén az anyagok nem vagy csak

kevésbé mozdulnak el a startról, esetleg széles egymást átfedő sávokban oldódnak le az oszlopról. Nagy elúciós készség esetén valamennyi komponens egyszerre, elválás nélkül jöhet le az oszlopról. Az elúciós készség annál nagyobb, minél több poláros oldószert tartalmaz az elegy.

Leggyakrabban oldószerverkeveréket alkalmazunk eluálószerként, melyet vékonyréteg kromatográfiás elővizsgálatokkal választunk ki. Olyan eluálószeret célszerű az oszlopkromatográfiás elválasztáshoz választani, melyben a kívánt  $R_f$  értéke  $\sim 0.1-0.3$  és alakja kerek. Olyan eluálószer, melyben a folt elnyújtott alakú, farka van (tailing), nem fog jó elválasztást adni, mivel az oszlopról is elnyújtott sávban várható az elúció.

### A minta felvitele

Az elválasztandó anyagkeveréket a lehetséges legkisebb térfogatú oldószemben célszerű feloldani. Ez lehet az oszlopon alkalmazott eluáló keverék, de ha ebben csak híg oldat készíthető, tanácsosabb azt a legkevésbé poláros oldószert választani, amelyben a minta még könnyen feloldható.



A minta oldatát (Pasteur) pipettával óvatosan, egyenletesen az adszorbenstöltet tetejére rétegezzük, ügyelve arra, hogy a folyadék a töltetben ne vágjon üregeket. A minta oldására szolgáló edényt az oldószerral átöblíthetjük, és ezt is felvihetjük az oszlopra. Célszerűbb azonban, ha ez nem okoz jelentős anyagvesztést a visszamaradt anyagkeveréket későbbi összehasonlítás, például az elválasztott komponensek azonosítása céljából megőrizni.

A mintát (különösen kis mennyiségek esetén) úgy is felvihetjük, hogy jó oldószerből kevés adszorbensre pároljuk (célszerűen rotációs bepárlón), majd ezt a már elkészített oszlop tetejére rétegezzük.

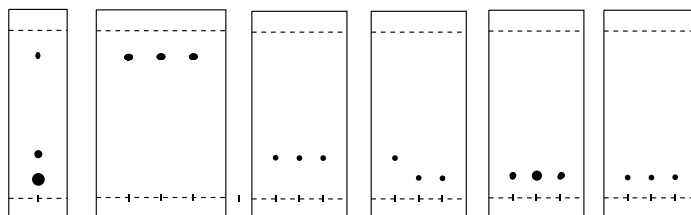
### Az elúció

A minta felvitele után az oszlop csapjának megnyitásával leengedünk annyi oldószert, hogy a töltetet a folyadékszint még ismét éppen ellepje. Ezután az eluálószerből pipettával a minta felvitelével azonos módon néhány cm magasságú réteget alakítunk ki a tölteten.

Erre azért van szükség, hogy a továbbiakban a lecsepegő eluálószer ne vágjon üreget a töltetbe, ezzel csatornaképződést indítva el. Ezután az oszlopra illesztjük az eluálószeret tároló edényt, és az oszlop, illetve a tárolóedény csapjával beállítjuk az

elúció sebességét. A jó elválasztás érdekében e sebességnek lehetővé kell tennie a megoszlási egyensúly ismételt beállítását az álló és a mozgó fázis között. (Pl. egy 40 cm magas oszlopnál ~3-5 ml/perc átfolyási sebesség megfelelő lehet.)

Az oszlopról távozó eluátumot több részletben, frakcióban fogjuk fel kisebb edények, Erlenmeyer lombikok, kémcsövek segítségével, vagy frakciószedő készülék alkalmazásával. Az egyes frakciók anyagtartalmát ellenőrizzük (célszerűen vékonyréteg kromatográfiával), a homogén frakciókat egyesítjük, az oldószert eltávolítjuk, az elválasztott komponens tömegét megmérjük, elkészítjük az elválasztás anyagmérlegét.



#### Oszlopkromatográfiás elválasztás frakcióinak vékonyrétegekromatogramja

Az elúció során mindvégig ügyelni kell arra, hogy a töltetet folyamatosan ellepje az oldószert, egyébként üreg- és csatornaképződés léphet föl, rontva az elválasztás hatékonyságát. Az elúciót nem célszerű megszakítani, mivel ilyen esetben diffúzió következtében romolhat az elválasztás.

A diffúzió a folyamatosan végzett elúció során is okozhat sávszélesedést (tailing), illetve gyakran előfordul, hogy különösen az utolsóként lejövő komponensek sávjai kiszélesednek. Ez az így létrejövő átfedések miatt ronthatja az elválasztást. E problémák kiküszöbölésére alkalmazzák a gradiens elúciót. Ennek során az oszlopba belépő eluálószer összetétele folyamatosan változik azáltal, hogy az oldószereket folyamatosan változó arányban elegyítik. Így egy adott komponens vándorlási zónájának utolsó része mindig nagyobb elúciós készségű oldószerelel eluálódik, mint az első része. A gradiens ezért szűkíti a zónát, megszünteti a kiszélesedést, ezáltal jobb elválasztást is eredményezve. Leggyakoribb a poláros oldószerek komponens koncentrációjának lineáris vagy növekvő gradiense. A gradiens képzésére két, egymással összekötött oldószertárolót alkalmazhatunk, melyek közül az egyikből közvetlenül az oszlopba vezetjük az eluálószeret, míg a másikkól a polárosabb komponens keverjük az oldószereleghöz.

#### 3.5.7.2. FLASH KROMATOGRÁFIA

Az előbbieket szerint végzett oszlopkromatográfiás elválasztás esetenként igen hosszú időt is igénybe vehet. Ennek elkerülésére az utóbbi két évtizedben igen gyorsan és széles körben elterjedt a flash (= gyors, villám-) kromatográfia, mellyel 0,01-10 g nagyságú mintákat 10-15 perc alatt szétválaszthatunk. A módszer akkor alkalmazható eredményesen, ha az elválasztandó komponensek  $R_f$  értékeinek különbsége (VRK alapján) legalább 0,15. Adsorbensként 40-63  $\mu\text{m}$  részecskeméretű szilikagél alkalmaznak a leggyakrabban.

Az oszlopot szárazon töltik meg, majd sűrített levegő vagy nitrogén segítségével nedvesítik a megfelelő eluálószerrel. Ez egyben arra is szolgál, hogy az esetlegesen képződő buborékokat a rendszerből kiszorítsa, illetve fenntartja az oldószer gyors átáramlását (4-5 m/perc) az elúció alatt. A szokásosnál szélesebb oszlopokat alkalmaznak. A tipikus kísérleti körülményeket az alábbi táblázat tartalmazza:

Oszlop átmérő (mm)	Eluens mennyisége (ml)	Elválasztandó anyag (mg)		Frakció méret (ml)
		$\Delta R_f > 0.2$	$\Delta R_f > 0.1$	
10	100-150	100	40	5
20	200-250	400	160	10
30	400-450	900	360	20
40	500-650	1600	600	30
50	1000-1200	2500	1000	40

A mintát az eluáló oldószerkeverékben mintegy 20-25 %-os koncentrációban viszik fel az alábbiak szerint kondicionált oszlopra.

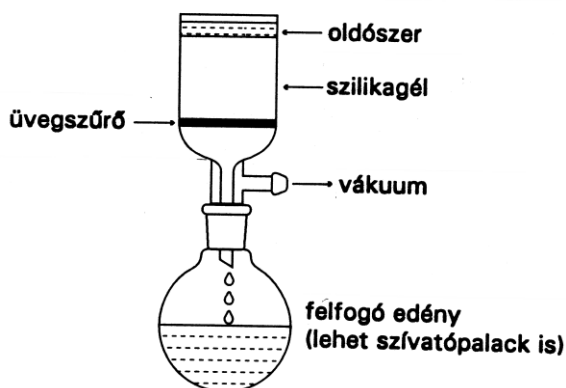
A berendezés elemeit úgy kell csatlakoztatni, hogy nyomásállóak legyenek, az egész műveletet célszerű fülke alatt vagy megfelelő védőernyő mögött végrehajtani.

A frakciószedés és a további eljárás azonos a normál oszlopkromatográfiánál leírtakkal.

### Flash kromatográfia száraz oszlopon

A kromatográfias elválasztás gyors kivitelezésének jól elkülönülő foltok esetén alkalmazható módszere a száraz (vagy rövid) oszlopon történő elválasztás (dry/short column flash chromatography).

Ennek során az oszlopot egy zsugorított üvegszűrő alkotja, az eluens átáramlását pedig vákuummal segítjük elő.



Flash kromatográfia száraz oszlopon

A szűrőtölcsért megtöltjük vékonyréteg készítéséhez használatos szilikagéllel (Vigyázat! Kötőanyagot ne tartalmazzon!), és ezt nyomkodással összetömörítjük. Ezután vákuum alkalmazása mellett olyan oldószerrel nedvesítjük az oszlopot, amelyben az elválasztandó keverék legkevésbé poláros komponense  $R_f \sim 0.2$  értéket ad. Amennyiben ezen kezelés során az oldószer nem egyenletesen halad lefelé (csatornaképződés!), akkor szívassuk szárazra az oszlopot, és töltjük újra.

Sikeres nedvesítés után felvihetjük a mintát oldatban vagy szilikagélre párolva. Az elúcióhoz a táblázatban megadott mennyiségű oldószerfrakciókat öntsük óvatosan (Pasteur-pipetta!) az oszlopra, és minden egyes frakció után szívassuk szárazra az oszlopot. Célszerű a frakciók összetételében a polárosabb oldószer gradiensét alkalmazni (pl. első frakció 50:50, második 55:45 stb.).

A frakciók kezelése azonos a korábban ismertetettekkel.

A tölcser		Szilikagél tömege (g)	Minta tömege (mg)	Frakciók térfogata (ml)
átmérője (mm)	magassága (mm)			
30	45	15	15-500	15-20
40	50	30	500-2000	15-30
70	55	100	1000-5000	20-50

### 3.5.7.3. VÉKONYRÉTEG KROMATOGRÁFIA

A vékonyréteg kromatográfia az oszlopkromatográfia "nyitott" változatának is tekinthető, amennyiben álló fázisként az ott alkalmazott adszorbensekből (leggyakrabban szilikagélből) egy sík felületen igen vékony (0,1-0,2 mm) bevonatot, réteget képezünk. Mozgó fázisként ugyanazok az oldószerek és keverékek alkalmazhatók, mint az oszlopon történő elválasztásnál. Az adszorbensréteg méreteiből következően csak igen kis anyagmennyiségek (2-20 µg) elválasztását lehet így megoldani, ezért a módszert analitikai célokra alkalmazzák (pl.: anyagok tisztaságának ellenőrzése, reakciók követése, oszlopkromatográfias frakciók anyagtartalmának kimutatása). Speciális, ún. preparatív vastagrétegen 100-200 mg-os minták elválasztása is megoldható.

#### A réteg

A vékonyréteg kromatográfiához szükséges réteget egyszerűen magunk is elkészíthetjük, azonban ma már szinte kizárólagosan a kereskedelmi forgalomban kapható üveg, alumínium vagy műanyag hordozóra felvitt rétegeket használjuk. Az utóbbiak előnye, hogy ollóval tetszőleges méretűre szabhatók. A legtöbb célra 3-4 x 6-8 cm-es réteg megfelelő, de ettől eltérő méreteket is választhatunk.

#### A minta felvitele

A vizsgálandó mintából könnyen illó oldószerrel oldatot készítünk, és ezt kihúzott végű kapillárisal a réteg aljától 1-1,5 cm-re grafitceruzával húzott

startvonalra cseppentjük. Az oldószer eltávolítását hajszárítóval gyorsíthatjuk. Összehasonlításként kiindulási anyagot, azonosító referenciaanyagot is felvithetünk. A startvonalon a foltok ~1 cm-re legyenek egymástól. Különösen reakciók követésénél célszerű (de máskor is hasznos lehet) a kiindulási (referencia) anyagot és a reakcióelegyből vett mintát azonos pontra is felcseppenteni az egyértelmű azonosítás végett.

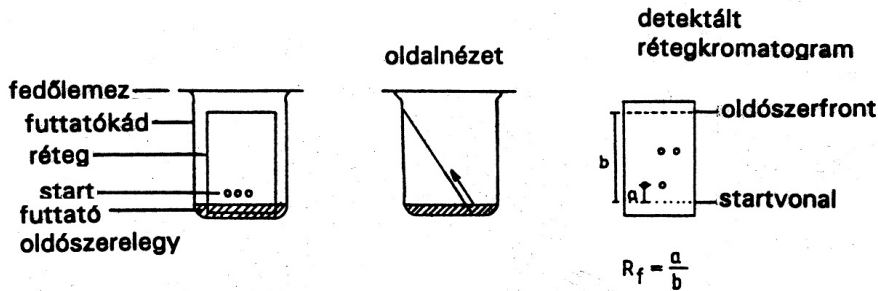
Magas forráspontú, poláros oldószerekben (pl. ecetsav, piridin, DMF, DMSO stb.) végzett reakciók követésekor az oldószernyomok nehezen távolíthatók el a rétegről, és ez nagyon megváltoztathatja a kromatogramot. Ilyen esetekben ezért előnyösebb ún. extrakciós mintavételt alkalmazni. Úgy járunk el, hogy a reakcióelegy néhány cseppjét 0.5-1 ml vízzel hígítjuk (pl. egy (mikro)kémcsőben), majd körülbelül ugyanannyi alacsony forráspontú szerves oldószerral összerázzuk, és a fázisok szétválása után a szerves fázist cseppentjük föl (éter, etilacetát használata azért ajánlható, mert a felső fázist alkotják). Reakcióelegyekből való mintavételkor ügyeljünk a vizsgálandó anyag sav-bázis tulajdonságaira, ami esetleg szükségessé teheti a minta savanyítását vagy lúgosítását.

### A kromatogram kifejlesztése

A vékonyréteg kromatográfia során a mozgó fázist ugyanazok az oldószerek, illetve elegyeik képezik, mint az oszlopkromatográfiánál. Olyan futtatószert válasszunk, melyben az  $R_f$  0,3-0,7 körüli érték.

<b>Neutrális vegyületekhez</b>	
<b>oldószer elegy</b>	<b>arány</b>
éter-hexán	különböző arányú elegyei
éter-aceton	
etil-acetát-hexán	
etil-acetát-izopropanol	
<b>Savas vegyületekhez</b>	
kloroform-metanol-jégecet	100:10:1
<b>Bázikus vegyületekhez</b>	
kloroform-metanol-cc. ammónia	100:10:1

A futtatáshoz a kiválasztott oldószert egy lefedhető edénybe tesszük (ez lehet óraüveggel fedett főzőpohár, de akár egy befőttesüveg is), melynek fala mellé a belső tér oldószergőzőkkel való telítése érdekében szűrőpapírcsíkot állítunk. Az oldószerréteg magassága kb. 0,5 cm legyen. A felcseppentett lemezt ebbe helyezzük úgy, hogy a startvonal mindenképpen az oldószer felszíne fölé kerüljön.



Rétegekromatográfia

A futtatás során az edényt zárva tartjuk. Az oldószer a réteg kapillaritása folytán felfelé halad, ez tehát felszálló módszerű kifejllesztés. A futtatást addig célszerű végezni, amíg az oldószerfront el nem éri a réteg felső szélét, illetve az egyértelmű jelölhetőség kedvéért az alatt 3-5 mm-rel félbeszakíthatjuk a kromatogram kifejllesztését. Szükség esetén a foltok jobb elválását érhetjük el többszöri futtatással, amikor a kifejllesztett réteget megszáritjuk, és ugyanabban a futtatószerben ismételtén megfuttatjuk.

### A kromatogram detektálása

A kifejllesztett kromatogramot - hacsak a vizsgált anyagok nem színesek - láthatóvá, detektálhatóvá kell tennünk. E célra fizikai és kémiai módszerek alkalmazása a leggyakoribb és a leggyorsabb, de más, például biológiai lehetőségek is ismertek.

Az egyik legegyszerűbb detektálási módszer a vegyületek ultraibolya abszorpcióján alapul. A készrétegeket általában fluoreszkáló adalékkal készítik, így ezeken a saját elnyeléssel bíró anyagok analitikai kvarclámpa fényében (254 és 366 nm) a háttérfluoreszcencia kioltása miatt sötét foltokként jelennek meg.

A kémiai reakciókkal történő kimutatás úgy történik, hogy specifikus vagy nem-specifikus reagensoldatot (ka)t porlasztunk a rétegre, melyek esetleg szükséges utókezelés (például melegítés) hatására a foltokat megjelenítik. E módszerek részletesen a megfelelő kézikönyvekben találhatóak.

Általánosan használt karbonizáló reagens a kénsav, melyet 30-50 %-os vizes vagy alkoholos oldatban permetezünk a szervesen adszorbensrétegre. Ezután melegítés (gázláng vagy elektromos fűtőlapp fölötte, esetleg szárítószekrényben 100-120 °C-on) hatására a szerves anyagok foltjai elszenesednek. Szintén gyakran alkalmazható a réteg jódgőzbe helyezésével való előhívás.

### A kromatogram leírása

A vékonyréteg kromatogramon egy adott anyagot az  $R_f$  értékkel jellemezhetünk. Ennek kiszámításához az adott folt startponttól mért távolságát osztjuk az oldószerfront startponttól mért távolságával (lásd az ábrán). A kromatogramot a jegyzőkönyvbe lerajzolhatjuk, beragaszthatjuk. Ha erre nincs lehetőség vagy hely (például publikációban), akkor az egyértelmű leíráshoz szükséges



az adszorbensréteg, a futtatószer, az Rf érték és a detektálás módjainak megadása.

### 3.6. Mikroléptékű szerves preparatív módszerek

A 80-as évek elején felerősödtek a szerves hallgatói gyakorlatok módszereinek megreformálására irányuló törekvések. A változtatásokat a környezetvédelmi szempontokon kívül elsősorban a laboratórium levegőjének tisztaságára vonatkozó megszigorodott egészségügyi előírások sürgették. A hagyományos léptékben dolgozó hallgatói laboratóriumok levegője a leghatékonyabban működő elszívó és szellőztető rendszerek alkalmazásával sem felelt meg az egészségügyi követelményeknek. Az egyetlen megoldást az jelentette, hogy drasztikus mértékben csökkentették a labor levegőjébe kerülő oldószer és vegyszergőzők mennyiségét. Ezt a preparátumok léptékének egy - esetenként két nagyságrenddel történő csökkentésével lehetett elérni.

A 100-200 mg kiindulási anyagból megvalósított preparatív munkához természetesen a hagyományos felszereléstől eltérő speciális mikrokészülékeket fejlesztettek ki.

A mikroléptékű preparatív módszer előnyei a következők:

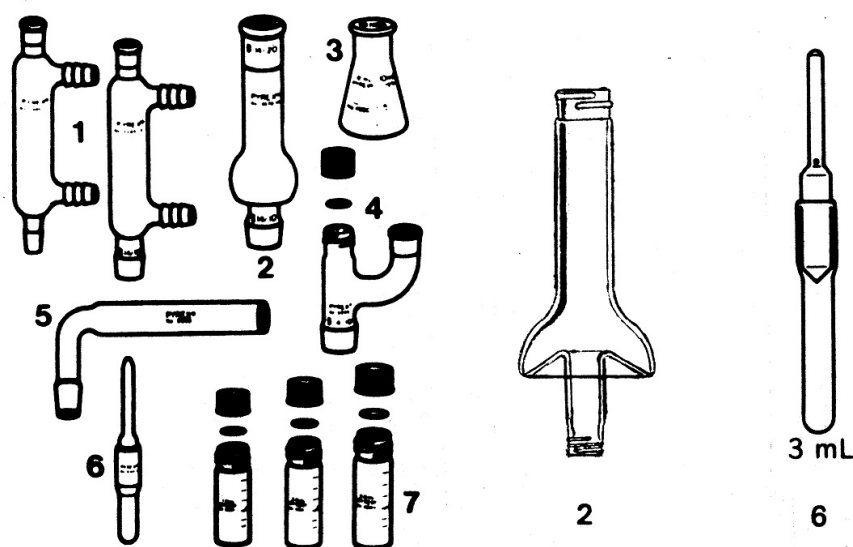
- Biztonságos: A 100-200 mg reagenssel és 1-5 cm<sup>3</sup> oldószerrel végzett munka során a tűz- és robbanásveszély, valamint a légtérbe kerülő káros anyag mennyisége minimális.
- Környezetkímélő: A vegyszermaradékok gyűjtése és megsemmisítése könnyen megoldható, így gyakorlatilag hulladékvegyyszer nem kerül a csatornarendszerbe.
- Gazdaságos: Kevesebb vegyszer és olcsóbb felszerelés szükséges a munkához. Lehetőség van a viszonylag drágább vegyszerekből kiinduló preparátumok elkészítésére is.
- Gyors: Lecsökken a vegyszerek beadagolására, a reakcióelegy fűtésére-hűtésére szükséges idő, így a preparátum 1-2 óra alatt elkészíthető. Egy gyakorlaton több feladat is elvégezhető, illetve sikertelenség esetén könnyen megismételhető.
- Hátránya: például kevésbé precíz tisztítási műveletek.

#### A mikroléptékű munkához használt eszközök

##### Üvegeszközök

A kereskedelemben kapható mikro-készletek hasonló alapfelszerelést tartalmaznak, egymástól csak az eszközök egymáshoz történő csatlakoztatásában (csiszolat vagy menetes műanyag idom) különböznek. A reakciók kivitelezésére 1, 3 és 5 ml-es lapos fenekű hengeres üvegedényt, illetve 5 és 10 ml és gömblombikot használnak. A lombikokhoz léghűtőcsövet vagy kisméretű Liebig-hűtőt lehet csatlakoztatni. Többnyakú lombikok a készletek nem tartalmaznak, de egy egyszerű Claisen-feltét és szeptumok segítségével a reakcióelegy nedvességtől és levegőtől való megvédése, illetve a reagens beadagolása is megoldható. A felszerelés tartalmaz

egy Hickman-feltétet. Ez egy gallérral ellátott léghűtőcső, ami folyadékok desztillációját teszi lehetővé. A léghűtő falát nedves vattával hűtve elősegíthetjük a párlat kondenzációját. A legtöbb készlet tartalmaz még  $\text{CaCl}_2$ -os csövet, gázvezető csövet és egy Craig-féle kristályosító csövet. Ez utóbbi eszköz segítségével 50-100 mg nyersterméket lehet átkristályosítani minimális anyagvesztés mellett. Ezt azzal érjük el, hogy a kristályosítást és a szűrést is a Craig-csőben végezzük, így elkerülhető az anyag többszöri áttöltésével és szűrésével járó veszteség.



Kereskedelmi forgalomban kapható mikrofelszerelés

1. Liebig-hűtő, 2. Hickman-feltét, 3. Erlenmeyer-lombik,  
4. Claisen-feltét, 5.  $\text{CaCl}_2$ -os cső, 6. Craig-féle kristályosító cső, 7. üvegedények

A felszerelés igen sokoldalúan felhasználható része a Pasteur pipetta. Ez egy kihúzott végű üvegcső, melyhez kis gumiharang csatlakozik.

Felhasználhatjuk:

- folyadékok egyik edényből a másikba történő áttöltésére
- két egymással nem elegyedő folyadék szétválasztására (folyadék-folyadék extrakció kémcsőben)
- folyadékok szárítása esetén szűrési feladatra (a szűrő Pasteur pipetta a kihúzott csővégen egy kis vattapamacsot tartalmaz)
- mikro oszlopkromatográfiai berendezésnek.

Folyadékok pontos kimérésére egyszer használatos fecskendő (1 és 5 ml-es) használunk. Az orvosi fecskendő alkalmas a reagensek beadagolására is. Ha nedvességre érzékeny reagenssel dolgozunk, akkor a Claisen feltét egyik nyílását  $\text{CaCl}_2$ -os csővel vagy  $\text{N}_2$ -es ballonnal zárjuk le, míg a másikon gumi dugón (szeptum) keresztül fecskendővel adagoljuk be a reagenst.

### Fűtés-keverés

A reakcióelegy fűtésére és keverésére fűthető mágneses keverőt használunk.

Hőközlő közegként homokfürdőt, vagy rézből vagy alumíniumból kiképzett fűtőblokkot alkalmazunk.

### 3.7. A reakciótermékek jellemzése és azonosítása

A reakciók termékeinek kinyerése és tisztítása után elmaradhatatlan feladat a jellemzésük és azonosításuk. Ennek során az anyag tisztaságának fokára is kapunk felvilágosítást, ami egyben az elválasztási és tisztítási műveletek, illetve elvégzésük hatékonyságára is utal.

Az anyagok jellemzésére a különböző fizikai állandók szolgálnak, míg azonosításukat (azaz szerkezetük pontos megadását) különböző analitikai, spektroszkópiai (egyres esetekben kémiai) módszerekkel végezzük. A fizikai állandók meghatározását, az analitikai módszereket és a spektroszkópiai eljárásokat illetően a megfelelő elméleti és gyakorlati tárgyak anyagára, illetve praktikumaira, kézikönyveire utalunk, azonban ezek ismerete és alkalmazása a gyakorlat alapkövetelményei közé tartozik.

A szilárd szerves vegyületek legegyszerűbben meghatározható, jellemző fizikai állandója az olvadáspont (op). Tiszta anyagok általában élesen (0,5-1,0 °C-on) olvadnak meg, míg szennyezések jelenléte esetén a megolvadás intervalluma szélesebb, hőmérséklete alacsonyabb. Vegyületek azonosítására is felhasználható ez a jelenség az ún. keverési olvadáspont meghatározásával. Ha egy ismert és egy ismeretlen anyag keveréke az ismert olvadáspontján olvad meg, a két anyag azonos. Ha a mért op. alacsonyabb, a két anyag különböző. Célszerű legalább három különböző összetételű keverék op-ját megmérni, hogy biztonságos következtetést vonhassunk le, de a módszer önmagában mindenképpen csak tájékoztató jellegű információt ad, emellett egyéb módon is vizsgálni kell az azonosítást.

Folyadékokat elsősorban forráspontjukkal (fp) jellemzünk. Mivel ezek tisztítása a leggyakrabban desztillációval történik, általában nem az egzakt forráspontot, hanem azt a forráshőmérséklet-intervallumot adjuk meg, ahol a szóban forgó frakciót szedjük (vákuumdesztilláció esetén a rendszerben mért nyomás értékét is meg kell adni!).

Az anyagi minőség jellemzésén túl a tisztaság fokára is egyértelmű felvilágosítást ad a vékonyréteg kromatogram. (Ennek megadása az alkalmazott adszorbens, futtatószer és R<sub>f</sub> érték megjelölésével /esetleg rajzban/ történik.)

Az olvadáspont, a forráshőmérséklet (vagy -pont) és a VRK-ás adatok megadása minden esetben alapvető. Ezeket túl folyadékok esetén a törésmutató, optikailag aktív vegyületeknél a fajlagos forgatóképesség megadása szükséges, valamint speciális esetekben a sűrűség, a viszkozitás, az elektromos vezetőképesség, a dipólusmomentum stb. értéke is.

A szerves vegyületek kvantitatív analízise speciális készülékekkel történik és rendszerint nagy rutint igényel, ezért a mindennapi preparatív munkában ez szolgáltatásként jelenik meg, a végeredményt használjuk fel.

A szerkezetazonosító spektroszkópiai vizsgálatok zöme szintén szolgáltatásként vehető igénybe, a spektrumok kiértékelése az elméleti ismeretek, kézikönyvek és segédanyagok segítségével önállóan történik.

## 4. GYAKORLATOK AZ ALAPMŰVELETEK KÖRÉBŐL

Az alábbi néhány feladat lehetőséget ad a legfontosabb preparatív alapműveletek (fűtés, hűtés, kristályosítás, szűrés, desztilláció, extrakció, tisztaságellenőrzés) gyakorlására.

### 4.1. ÁTKRISTÁLYOSÍTÁS

#### Átkristályosítás vízből:

Szereljük össze az "A" készüléket vasháromlábban lévő azbesztes drótháló fölé úgy, hogy a háló és a lombik között kb. 3-5 mm légréteg maradjon. Tegyük 2 g átkristályosítandó anyagot és kevés forrkövet a lombikba és adjunk hozzá 10 cm<sup>3</sup> vizet. Csatlakoztassuk a lombikhoz a hűtőt és kezdjük melegíteni a lombikot nyílt láng segítségével (**nyílt lángot csak vizes oldat esetén használhatunk**). A nyerstermék feloldását a 3.5.4.2. pontban leírtak szerint valósítsuk meg, majd végezzük el a 3.5.4.3. pont szerint az oldat derítését egy spatulahegynyi aktívszén hozzáadásával. A forró oldatból a derítőanyagot és a forrkövet redős szűrőn szűrjük ki (ld. gravitációs szűrés), majd a kristályok kiválása után a tiszta anyagot vákuumszűréssel nyerjük ki.

A terméket szárítsuk meg levegőn, mérjük meg a tömegét és határozzuk meg az olvadáspontját. Számítsuk ki az átkristályosítás hozamát.

#### Átkristályosítás szerves oldószerből:

Szereljük össze az "A" készüléket **vízfürdőn** és 2 g anyagot kristályosítsunk át metil-alkoholból a fentiekhez hasonló módon. **Vigyázzunk, a metanol mérgező és tűzveszélyes!** Fokozottan ügyeljünk arra, hogy a derítőszer szűrésekor nyílt láng ne égjén a közelben.

Az átkristályosított anyagokat papírcsónakban adjuk be.

### 4.2. DESZTILLÁCIÓ LÉGKÖRI NYOMÁSON ÉS VÁKUUMBAN

#### Metil-alkohol desztillációja légköri nyomáson:

Szereljük össze egy egyszerű desztillálóberendezést ("B" készülék kapilláris nélkül), tegyük a metanolt a desztilláló lombikba és adjunk hozzá néhány forrkövet. Elektromos fűtőlap és vízfürdő alkalmazásával desztilláljuk le a metanolt, miközben jegyezzük fel az előpárlat, főpárlat és az utópárlat forráspontját.

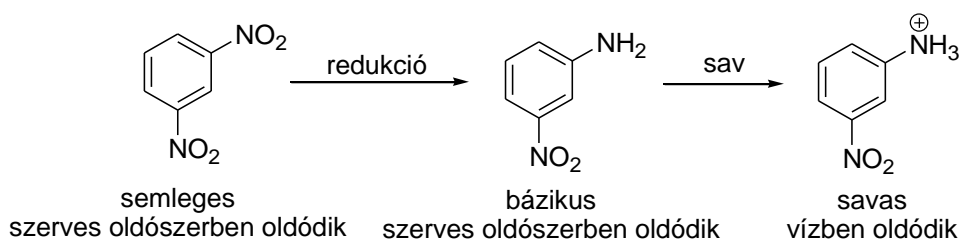
#### Víz desztillációja vákuumban:

Szereljük át az egyszerű desztillálót vákuumdesztilláló berendezéssé (a készülék lehűlése után távolítsuk el a forrkövet a lombikból és tegyük bele csapvizet, a feltét dugóját cseréljük ki kapillárisra). Csatlakoztassuk a vízsugárpumpát az elszívócsonkhoz (**VÉDŐSZEMŰVEG viselése KÖTELEZŐ**) és ellenőrizzük a

készülék tömítettségét, ill. a kapilláris működését. Ha a készülék összeszerelése megfelelő és beállt a megfelelő vákuum, akkor kezdhetjük a desztilláló lombikot vízfürdővel melegíteni. A desztilláció beindulása után jegyezzük fel a forráspontot és a hozzátartozó nyomásértéket. A desztilláció leállítása fordított sorrendben történik: először a fűtést kapcsoljuk ki, majd fellevegőztetjük a készüléket.

#### 4.3. KÉT SZERVES ANYAG KEVERÉKÉNEK ELVÁLASZTÁSA EXTRAKCIÓVAL

A *m*-dinitro-benzol (1) parciális redukciójával előállítható a *m*-nitro-anilin (2). Ha nem megy végbe tökéletesen a redukció, akkor el kell választani a terméket az át nem alakult kiindulási anyagtól. Erre a célra folyadék-folyadék extrakciót alkalmazhatunk.



##### Az elválasztás elve:

A reakcióelegy feldolgozásakor az át nem alakult semleges kiindulási anyagtól (1) úgy választjuk el a bázikus terméket (2), hogy azt savval a vízben oldódó ionos vegyületté (3) alakítjuk és extrakcióval elkülönítjük. A vizes oldatból lúgosítás hatására a tiszta termék (2) kiválik.

##### A GYAKORLAT KIVITELEZÉSE:

Felhasznált anyagok:

<i>m</i> -dinitro-benzol és <i>m</i> -nitro-anilin keveréke	0,4 g
diklór-metán	20 cm <sup>3</sup>
10 %-os HCl - oldat	10 cm <sup>3</sup>
10 %-os NaOH - oldat	10 cm <sup>3</sup>
metanol	3 cm <sup>3</sup>

Tegyük az anyagkeveréket egy Erlenmeyer-lombikba és oldjuk fel 20 cm<sup>3</sup> diklór-metánban. Cseppentsünk fel egy cseppet vékonyrétegekromatográfiás lemezre (a lemezt tegyük félre). Az oldatot öntsük választótölcsérbe és 10 cm<sup>3</sup> 10 %-os HCl-oldattal extraháljuk. A fázisok elkülönülése után külön-külön Erlenmeyer lombikba engedjük az alsó (szerves) és felső (savas-vizes) fázisokat. A szerves fázist öntsük vissza a választótölcsérbe és extraháljuk 10 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel, majd a felső vizes fázist elegyítsük az első savas-vizes extraktummal. Ezek után a *savas-vizes* és a *szerves* oldatokat külön kezeljük.

A *m*-nitro-anilin kinyerése: A *savas-vizes* oldatot tartalmazó lombikot állítsuk jeges vízbe és 10 %-os NaOH - oldattal lúgosítsuk meg, amíg a csapadék le nem válik

(pH = 8-9). A csapadékot szűrjük ki vákuumban (oldalcsöves kémcső és dipolder segítségével), az anyagot a szűrőn mossuk meg 2 cm<sup>3</sup> vízzel, majd levegőn szárítsuk meg. Mérjük meg a tömegét és határozzuk meg az olvadáspontját.

A *m*-dinitro-benzol kinyerése: A *szerves* fázishoz tegyünk egy kevés szárítószert (MgSO<sub>4</sub>), majd rövid állás után redős szűrőpapíron szűrjük az oldatot egy gömblombikba. Az oldatot rotációs vákuumdesztilláló készüléken pároljuk be oldószermentesre. A maradékot oldjuk fel 3 cm<sup>3</sup> metanolban és adjunk hozzá 3 cm<sup>3</sup> vizet. A képződött csapadékot szűrjük ki vákuumban, a terméket mossuk meg 2 cm<sup>3</sup> vízzel, majd levegőn szárítsuk meg. Mérjük meg a tömegét és határozzuk meg az olvadáspontját.

Tisztaságellenőrzés: mindkét anyagból készítsünk híg oldatot (5 mg anyag és 0,5 cm<sup>3</sup> diklór-metán) és cseppentsünk fel a korábban féltetett lemezre a keverék anyag mellé. Kifejlesztés: etilacetát : toluol = 8 : 2 (v/v) elegyben, detektálás: UV fényben.

## 5. KÉMCSŐKISÉRLETEK

### 5.1. ÁLTALÁNOS TUDNIVALÓK

A soron következő fejezetben összegyűjtött kémcsőkísérletek elsődleges célja az egyes funkciós csoportok jellemző reakcióinak bemutatása. A kísérletek léptéke olyan, hogy az esetek zömében biztonságosan elvégezhetők osztályteremben is, kis létszámok mellett demonstrációs célokra is felhasználhatók.

A próbák egy részét valamennyi, egy adott funkciós csoportot tartalmazó vegyület adja, ezek az ún. *kimutatási* reakciók. Másoknál - tekintettel arra, hogy egy adott funkciós csoport reakciókészsége a molekula többi részének szerkezetétől függően tág határok között változhat - egy-egy vegyületcsaládnak csak meghatározott szerkezeti egységgel rendelkező tagjai reagálnak. Ezek a próbák jól felhasználhatók az egyes szerkezeti tényezők, mint például a *rendűség*, *értékűség* stb. meghatározására. Ezzel összhangban bizonyos vegyületcsaládoknál *ismeretlen* is kiadásra kerül, aminek szerkezetét az ismert (standard) vegyületek reakcióival való összevetés alapján kell megadni.

A kémcsőkísérletek elvégzésekor valamennyi, már korábban ismertetett laboratóriumi szabályt, biztonságvédelmi előírást (részletesen ld. *Szerves Kémiai Praktikum I.* 1-24. old.) be kell tartani. Néhány fontos szempontra azonban (újból) fel kell hívni a figyelmet:

- a) A receptekben megadott előírásokat, a reagensek mennyiségét, sorrendjét a hőmérsékleti és időértékeket szigorúan be kell tartani. Ezek bármilyen megváltoztatása (különösen a mennyiségi arányok esetén) sikertelen, értékelhetetlen reakciót eredményezhet és téves következtetések levonásához vezethet. A "csepp"-ben megadott mennyiségek *Pasteur*-pipettára vonatkoznak.
- b) A szisztematikus, előre megtervezett munkavégzés (amellett, hogy gyorsabb tevékenységet tesz lehetővé) mindig eredményesebb. Mindenképp javasolt egy-egy kísérletet az egyes standard anyagokkal és az ismeretlennel párhuzamosan végezni, ekkor az apróbb különbségek (eltérő reakcióidő, szín stb.) jobban észlelhetők. A kísérleti tapasztalatot nem helyettesíti az előadások anyagán alapuló "elméleti" megfontolás! Lehetőség szerint mindig használjunk *vakpróbát*.
- c) Valamennyi észlelt változást (színváltozás, gázfejlődés, csapadékkiválás, fázishatár megjelenése vagy eltűnése stb.) azonnal és részletesen rögzíteni kell a jegyzőkönyvbe. A táblázatos összefoglalás általában áttekinthetőbbé teszi az eredményeket. Elkészítésükhöz mintaként szolgálhatnak a jegyzetben található táblázatok. Ezek akár közvetlenül is kitölthetők, de javasolt a jegyzőkönyvbe (nagyobb méretbe) történő átmásolásuk. Nem szabad megfeledkezni arról sem, hogy sokszor a reakció hiánya (negatív kísérlet) is informatív és fontos lehet!
- d) A vegyületek szerkezetéről szerzett információkat mindig *komplex módon* kell értékelni. Figyelembe kell venni, hogy bár egy vegyületcsalád reakcióit alapvetően a funkciós csoport határozza meg, de a homológ sorokban (többek között az oldékonyság változás miatt) a reakciók sebessége és "intenzitása" változhat. Emiatt az elméleti előadásokon megtanult éles határok elmosódhatnak, illetve egyes próbák alkalmazhatósága korlátozott (ezeket a jegyzetben is igyekeztünk feltüntetni).

Arról sem szabad megfeledkezni, hogy az egymás környezetébe kerülő és egymással kölcsönhatásba lépő funkciós csoportok reaktivitása sajátosan megváltozhat, eltérő sebességi viszonyokat találunk, sőt új reakciók is megjelenhetnek.

- e) Gyakran előfordul, hogy egy adott funkciós csoport kimutatására, azonosítására több reakció is található a jegyzetben. Ilyenkor is célszerű valamennyi próbát elvégezni, ez nem időpocséklás, hanem a feltételezett szerkezeti egység egyértelmű igazolása. Fontos szempont, hogy egy adott reagens több, különböző funkciós csoporttal is reakcióba léphet. Ezek jellegüket, mechanizmusukat, a kapott termékek szerkezetét tekintve eltérőek lehetnek, az észlelt *változás* mégis *ugyanaz*. (Ilyen reagens pl. a brómos víz, a kálium-permanganát oldat, az ammóniás ezüst-nitrát oldat vagy a réz-szulfát oldat).
- f) A használt eszközök és reagensek *tisztasága* döntően fontos az eredményesség, a kísérletek értékelhetősége, reprodukálhatósága szempontjából. Különösen fontos, hogy a közösen használt reagenszekbe ne kerüljön szennyezés (pl. más célra használt *Pasteur*-pipettából), ez nemcsak a kísérletező, hanem az egész csoport munkáját tönkretelheti.

## 5.2. SZÉNHIIDROGÉNEKKEL KAPCSOLATOS KÉMCSŐKISÉRLETEK

### 5.2.1. Szénhidrogének reakciója brómmal

A telítetlen szénhidrogének (alkének, alkinek) könnyen addíciónak halogéneket (Ad<sub>E</sub>).

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
hexán	
ciklohexén	
benzol	
toluol	
sztirol	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 0,5 cm<sup>3</sup> diklórmétánban, majd az oldathoz **fülke alatt** adjunk 4 csepp 2 %-os diklórmétános brómoldatot!

*Megjegyzés:* A fenolok, enolok, aminok, aldehidek és ketonok szintén reagálnak brómmal, ugyanakkor egyes alkénszármazékok (pl. fumársav) nem adják a próbát.

### 5.2.2. SZÉNHIIDROGÉNEK REAKCIÓJA BRÓMMAL UV FÉNY JELENLÉTÉBEN



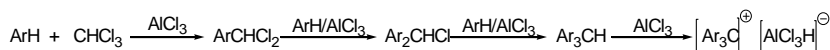
Az alkánok, illetve az alkil oldalláncot tartalmazó aromás szénhidrogének szubsztitúciós reakcióba ( $S_R$ ) lépnek a halogénnel UV fény jelenlétében. Aromás gyűrű jelenlétében a halogénezés könnyebben megy végbe.

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat	
	UV besugárzás hatása	pH-papír
hexán		
ciklohexén		
benzol		
toluol		
sztirol		
Ismeretlen		

*Kísérlet:* Kémcsőben 5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 1 cm<sup>3</sup> diklórmétánban és adjunk hozzá 6 csepp 2 %-os diklórmétános brómdidot! Világítsuk meg a kémcsöveket 2 percig UV lámpával! Vizsgáljuk meg a gőzteret megnedvesített pH-papírral!

### 5.2.3. AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK FRIEDEL-CRAFTS-PRÓBÁJA

Az aromás vegyületek gyűrűje *Lewis*-sav katalizátorok jelenlétében alkil-halogenidekkel alkilezhető ( $S_E$ ). Alkil-halogenidként kloroformot használva konszekutív folyamatban triaril-metán képződik, ami a jelenlevő *Lewis*-sav hatására deprotonálódhat. Mind a képződő só, mind pedig a  $\sigma$ -komplexek színesek.



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
hexán	
benzol	
toluol	
sztirol	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot oldjunk 0,5 cm<sup>3</sup> kloroformban és dobjunk bele néhány kristály vízmentes alumínium-kloridot! Száraz üvegbottal óvatosan porítsuk el a kristályokat! Figyeljük meg a kristályfelület, illetve néhány perces állás után az oldat színét, illetve az esetleges gázfejlődést!

*Megjegyzés:* A  $\sigma$ -komplexek nedvességre érzékenyek, ezért feltétlenül száraz eszközöket kell használni. Esetenként a reakció nehezen indul meg, ilyenkor az elegyet **enyhén** melegíthetjük.

#### 5.2.4. TELÍTETLEN SZÉNHIĐROGÉNEK *BAEYER*-PRÓBÁJA

Az alkének semleges kálium-permanganát oldat hatására könnyen glikolokká hidroxileződnek. Az alkinek szintén oxidálódnak semleges kálium-permanganát oldat jelenlétében. A mangán oxidációs szám változása semleges közegben: +7-+4, ami színváltozással jár.

Vizsgálálandó anyag	Tapasztalat
hexán	
ciklohexén	
benzol	
toluol	
sztírol	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálálandó anyagot oldjunk 0,5 cm<sup>3</sup> kálium-permanganátról desztillált acetonban (vagy dimetilformamidban) és adjunk hozzá 1 csepp 1 %-os kálium-permanganát oldatot! Figyeljük meg a változást 5 percig!

*Megjegyzés:* A könnyen oxidálható csoportokat tartalmazó vegyületek (fenolok, primer és szekunder alkoholok, enolok, anilinek, aldehidek stb.) szintén pozitív *Baeyer*-próbát adnak. Emiatt az acetonnak alkoholmentesnek kell lennie, célszerű tehát vakpróbát is végezni.

#### 5.2.5. SZÉNHIĐROGÉNEK OXIDÁCIÓJA SAVAS KÁLIUM-PERMANGANÁT OLDATTAL

A savas kálium-permanganát oldat erélyes oxidálószer, ezért az alkil oldallánccal rendelkező aromás vegyületeket gyorsan benzoésav származékká, míg az alkéneket lánchasadással karbonsavakká oxidálja. A mangán oxidációs szám változása savas közegben: +7-+2, ami jellemző színváltozással jár.

Vizsgálálandó anyag	Tapasztalat
hexán	
ciklohexén	
benzol	
toluol	
sztírol	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 6 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálálandó anyaghoz adjunk 1 csepp 1 %-os kálium-permanganát és 5 csepp 5 %-os kénsavoldatot! Enyhén melegítsük meg és rázogassuk az elegyet 5 percig! Figyeljük meg a változást!

*Megjegyzés:* A kísérletet oldékonysági problémák zavarhatják. A kétfázisú rendszer 0,5 cm<sup>3</sup> dimetilformamid hozzáadásával homogénné tehető, ekkor viszont a vakpróbával való gondos összehasonlítás feltétlen szükséges, mivel lassan a dimetilformamid is oxidálódik. A klasszikus segédoldószerek (dioxán, dietil-éter, aceton, etil-acetát) ebben az esetben nem használhatók.

*Az ismeretlenről eldöntendő, hogy:*

- telített; telítetlen; aromás; aromás, telített oldallánccal, vagy aromás, telítetlen oldallánccal.

### 5.3. HALOGÉNEZETT SZÉNHYDROGÉNEKKEL KAPCSOLATOS KÉMCSÓKISÉRLETEK

#### 5.3.1. HALOGÉNSZÁRMAZÉKOK *BEILSTEIN*-PRÓBÁJA

A halogént tartalmazó vegyületeket fémréz jelenlétében hevítve illékony réz-halogenidek keletkeznek, amelyek a réz jellemző lángfestését (kékeszöld) eredményezik.

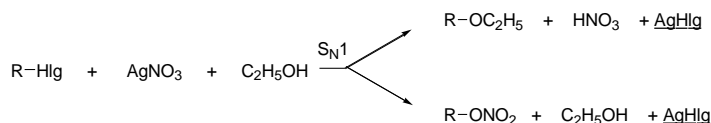
Vizsgálható anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-bromid	
allil-bromid	
klórbenzol	

*Kísérlet:* Helyezzünk óraüvegre 3 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyagot! Színtelen *Bunsen*-lángban izzítsuk ki egy rézdrót végét mindaddig, míg már nem kapunk lángfestést! A lehűlt rézdrótot mártsuk a vizsgálandó anyagba, majd óvatosan vigyük a színtelen gázláng széléhez!

*Megjegyzés:* Bár a próba igen érzékeny (szerencsés esetben nyomnyi halogén is pozitív próbát eredményez), mégsem teljesen szignifikáns. Ha a minta gyorsabban elillan, mint elbomlik vagy elég, akkor nem vagy csak bizonytalan lángfestést kapunk.

#### 5.3.2. HALOGÉNSZÁRMAZÉKOK ALKOHOLOS EZÜST-NITRÁT-PRÓBÁJA

A normális és fokozott reakciókészségű szerves halogénszármazékok zöme néhány perc alatt nukleofil szubsztitúciós reakcióba lép az alkoholos ezüst-nitráttal.



Vizsgálható anyag	Tapasztalat
1-brómbután	
2-brómután	

2-bróm-2-metilpropán	
allil-bromid	
benzil-klorid	
klórbenzol	

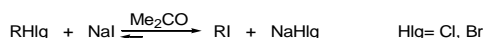
*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 0,5 cm<sup>3</sup> telített etanolos ezüst-nitrát oldatot és rázzuk össze! 5 percig szobahőmérsékleten kövessük a reakció előrehaladását, majd enyhén melegítsük meg azokat a kémcsöveket, ahol nem tapasztalunk változást!

Ha csapadék képződött, adjunk hozzá 2 csepp 5 %-os salétromsavoldatot! (Az ezüst-halogenidok nem oldódnak salétromsavban.)

*Megjegyzés:* **VIGYÁZAT!** Tömény salétromsav alkalmazása esetén robbanás történhet. Savhalogenidok, α-halogen-éterek és 1,2-dibrómszármazékok is pozitív reakciót adnak már szobahőmérsékleten is, míg az aktivált aril-halogenidok melegen adják a próbát. A polihalogénszármazékok és a fluoridok inerte a reakció körülményei között.

### 5.3.3. KLORIDOK ÉS BROMIDOK HALOGÉNKICSERÉLŐDÉSI REAKCIÓJA

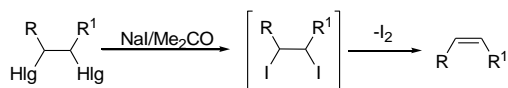
A próba azon alapul, hogy a nátrium-jodidtól eltérően a nátrium-klorid és -bromid nem oldódik acetonsz, emiatt a nagy nukleofil erejű jodid-ionok jelenlétében lejátszódó egyensúlyi reakció erősen eltolódik. A reakció mechanizmusa feltételezhetően S<sub>N</sub>2.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-klorid	
<i>n</i> -butil-bromid	
<i>szek</i> -butil-bromid	
<i>terc</i> -butil-bromid	
allil-bromid	
benzil-klorid	
klórbenzol	

*Kísérlet:* 2 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 0,5 cm<sup>3</sup> 12 %-os acetonsz nátrium-jodid oldatot és hagyjuk 5 percig állni! Azokat a kémcsöveket, ahol nem észlelünk változást, helyezzük 10 percre 50 °C-os vízfürdőbe, majd hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni és ellenőrizzük, történt-e reakció.

*Megjegyzés:* A reakció sebessége a halogenid rendűsége mellett a halogén minőségétől is függ (Br > Cl). Savhalogenidok, α-halogenketonok, -észterek, -amidok és -nitrilek szintén pozitív próbát adnak már szobahőmérsékleten, a polibrom vegyületek (pl. bromoform) melegen reagálnak. A hasonló szerkezetű poliklorvegyületek általában melegen sem reagálnak.

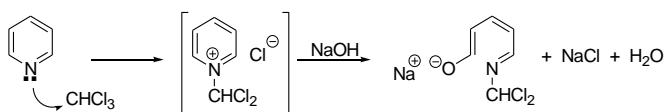


1,2-Dihalogénszármazékok esetén eltérő reakció (olefinhez vezető jódelimináció) játszódik le, ilyenkor az oldat vörösesbarnára színeződik.

**VIGYÁZAT!** A reagens sötét üvegben tárolandó, állás során lassan sárgul. A vörösesbarnára színeződött reagenst ne használjuk!

### 5.3.4. POLIHALOGÉNSZÁRMAZÉKOK *FUJIWARA*-REAKCIÓJA

A reakció pontos mechanizmusa nem ismert, a színes termék *Feigl* szerint a piridin gyűrűnyílásával képződik.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-bromid	
klórecetsav	
diklórmetán	
kloroform	
jodoform	
triklórecetsav	

**Kísérlet:** **Fülke alatt** kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 3 csepp piridint és 2 csepp 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot! (Savak esetében 6-8 csepp lúg szükséges, ellenőrizzük a pH-t!) 2 perces állás után helyezük a kémcsöveket 2 percre 60 °C-os vízfürdőbe.

**Megjegyzés:** A polifluorszármazékok nem adják a próbát!

### 5.3.5. KLOROFORM BOMLÁSÁNAK VIZSGÁLATA ÉS A BOMLÁSTERMÉKEK KIMUTATÁSA

A kloroform levegőn, különösen UV-fény jelenlétében különböző termékek (pl. klór, foszgén, sósav) képződése közben bomlik.

**Kísérlet:** **Fülke alatt** kémcsőben 4 cm<sup>3</sup> kloroformot fél órán keresztül sugározzunk be kvarclámpával, majd az anyagot osszuk 3 részre.

Az első részlethez adjunk 2 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, alaposan rázzuk össze, a fázisok szétválása után *Pasteur*-pipettával vegyünk ki 1 cm<sup>3</sup> vizet és adjunk hozzá néhány csepp 5 %-os ezüst-nitrát oldatot!

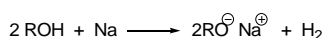
A második részlethez adjunk 1 cm<sup>3</sup> telített kálium-jodid oldatot és rázzuk össze!

2 cm<sup>3</sup> desztillált vízhez adjunk 3 csepp anilint, rázzuk össze néhányszor és az így kapott vizes anilinoldatot adjuk hozzá a besugárzott kloroform harmadik részletéhez! Alaposan rázzuk össze és figyeljük meg a szerves fázist! (Az amin és foszgén reakciójában képződő karbamid a legtöbb oldószerben gyengén oldódik.)

## 5.4. SZÉNHYDROGÉNEK HIDROXISZÁRMAZÉKAIVAL (ALKOHOLOK, FENOLOK, ENOLOK) KAPCSOLATOS KÉMCSŐKISÉRLETEK

### 5.4.1. ALKOHOLOK REAKCIÓJA FÉMNÁTRIUMMAL

Az alkoholok és rokon vegyületeik fémnátriummal hidrogéngáz fejlődése mellett reagálnak.



*Kísérlet:* Kémcsőállványba állított száraz kémcsőben 0,5 cm<sup>3</sup> vizsgálandó anyaghoz **fülke alatt** adjunk kis darabka megtisztított fémnátriumot! Amikor a fém teljesen elreagált, adjunk óvatosan az oldathoz 5 csepp vizet és vizsgáljuk meg a kémhatást!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat	
	Reakció nátriummal	pH-papír
1-propanol		
propán-1,2-diol (propilén-glikol)		
glicerin		
Ismeretlen		

*Megjegyzés:* A reakció hevessége függ az alkohol értékűségétől, valamint a szénlánc hosszától. Meggyőző mértékű gázfejlődés ≤ C<sub>9</sub> alkoholok esetében észlelhető. **VIGYÁZAT!** Nagy viszkozitású anyagok esetében a fejlődő hidrogén begyulladhat! A reakciót más aktív hidrogénnel rendelkező származékok (pl. alkinok vagy karbonsavak) is adják.

### 5.4.2. ALKOHOLOK ÉS FENOLOK OLDÉKONYSÁGI VISZONYAI

A fenolok alkáli-hidroxid oldatokban fenolát képződés mellett oldódnak.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat		
	Víz	NaOH	Savanyítás
metanol			
pentán-1-ol (amil-alkohol)			
fenol			
2-naftol			
Ismeretlen			

*Kísérlet:* Kémcsőben 4 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 0,5 cm<sup>3</sup> vizet! Rázzuk össze és figyeljük meg a változást! Kétfázisú rendszer

esetén adjunk hozzá 10 csepp 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot és rázzuk össze! Ha az eredetileg kétfázisú rendszer homogénná vált, adjunk hozzá 1-2 csepp ecetsavat és figyeljük meg a változást!

*Megjegyzés:* Az ecetsavas savanyítás helyett szén-dioxid bevezetést is alkalmazhatunk.

**VIGYÁZAT!** A fenolok bőrön át felszívódó vérmérgek, a bőrön nehezen gyógyuló fekélyes sérüléseket okozhatnak. Gumikesztyű használata szükséges!

### 5.4.3. ALKOHOLOK CÉRIUM-AMMÓNIUM-NITRÁTOS PRÓBÁJA

Az alkoholok cérium-ammónium-nitráttal színes komplexet képeznek, melynek színe a szerkezettől függően változik.

*Kísérlet:* Kémcsőben 5 csepp cérium-ammónium-nitrát reagenshez adjunk 1 csepp vagy néhány kristálynyi vizsgálandó anyagot és többször jól rázzuk össze, vagy vékony üvegbottal erőteljesen kevergeszük! Ha az alkohol egyáltalán nem oldódik vízben, adjunk a rendszerhez 5 csepp dioxánt!

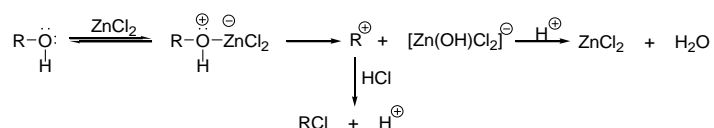
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
metanol	
propán-2-ol	
terc-butanol	
etán-1,2-diol	
glicerín	
fenol	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* A reakciót a tíz szénatomnál kisebb alkoholokon kívül a hidroxikarbonsavak és a szénhidrátok is adják. Egyes könnyen oxidálódó származékoknál a szín megjelenése átmeneti, állás során eltűnik.

*Reagens készítése:* Oldjunk 10 g cérium-ammónium-nitrátot 25 cm<sup>3</sup> 2 mólis salétromsavoldatban! (Esetlegesen melegítés is szükséges lehet.)

### 5.4.4. ALKOHOLOK LUCAS-PRÓBÁJA

Az alifás alkoholok rendűségüktől függően eltérő sebességgel reagálnak a Lucas-reagenssel (cink-klorid tömény sósavas oldata). A reakció S<sub>N</sub>1 mechanizmusú. Mivel a képződő alkil-halogenid nem oldódik a sósavban, opalizáció vagy külön fázis megjelenése tapasztalható.





*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 10 csepp *Lucas*-reagenst, rázzuk össze és hagyjuk szobahőmérsékleten állni! Figyeljük meg a változást! Amennyiben nem tapasztalunk pozitív reakciót, tegyük 2 percre 50 °C-os vízfürdőbe és hagyjuk állni további 15 percig!

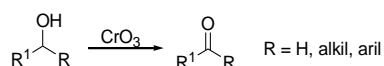
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butanol	
bután-2-ol	
<i>terc</i> -butanol	
benzil-alkohol	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* Mivel a reakció alapfeltétele, hogy az alkohol oldódjon a sósavas oldatban, ezért a próba csak maximum 6 szénatomos alkoholokra megbízható. A reakció mechanizmusából következően a benzil- és allil-alkohol típusú rendszerek is gyorsan, terciér (szekunder) alkoholra jellemző módon reagálnak. Ezzel szemben a többértékű alkoholok reakciója nem jellemző, esetenként adhatnak pozitív próbát. Kis szénatomszámú alkoholok esetében a képződő halogenid illékonyasága miatt (különösen melegítés esetén) a próba problematikus lehet, ilyenkor célszerű visszafolyó hűtővel ellátott apparátust használni.

*Reagens készítése:* 60 g frissen izzított cink-kloridot oldjunk fel 42 cm<sup>3</sup> tömény sósavoldatban.

#### 5.4.5. ALKOHOLOK OXIDÁCIÓJA JONES-REAGENSSEL

A primer és szekunder alkoholok krómsav hatására gyorsan a megfelelő aldehiddé, illetve ketonná oxidálódnak, míg a terciér alkoholok csak hosszú idő alatt reagálnak.



*Kísérlet:* Kémcsőben 1 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 8 csepp kálium-permanganátról desztillált acetont, majd óvatosan (célszerűen a kémcső falán végigcsorgatva) 1 csepp *Jones*-reagenst!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butanol	
bután-2-ol	
<i>terc</i> -butanol	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* Egyes aktivált vagy többértékű alkoholok robbanásszerű hevességgel reagálnak! Az aceton tisztaságát vakpróbával ellenőrizni kell! A telítetlen szénhidrogének, aminok, éterek és ketonok negatív próbát adnak (legalábbis néhány másodperces időhatáron belül), az aldehidek reakciója viszont pozitív.

*Reagens készítése:* Üvegbottal kevergetve szuszpendáljunk 5 g króm-trioxidot 5 cm<sup>3</sup> tömény kénsavban, majd óvatosan öntsük 15 cm<sup>3</sup> vízhez. **VIGYÁZAT!** A króm-trioxid OSHA I. osztálybeli **karcinogén**, ezért a reagens készítésénél és használatánál viseljünk gumikesztyűt!

#### 5.4.6. ALKOHOLOK KIMUTATÁSA *HARGER*-PRÓBÁVAL

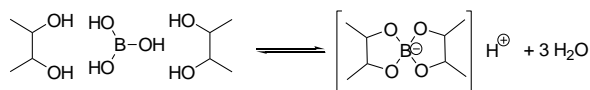
Kálium-permanganát hatására kénsavas közegben az alkoholok oxidálódnak, de a savas közeg ellenére a permanganát-ionok csak Mn(IV)-dioxiddá redukálódnak, ami híg oldatban csak sárgásbarna elszíneződést okoz, de nincsen szilárd barnakő kiválás.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
metanol	
etanol	
propán-2-ol	
<i>terc</i> -butanol	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 5 cm<sup>3</sup> desztillált vízhez **óvatosan** adjunk 4 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat, majd hűtsük le az oldatot és adjunk hozzá 2 cm<sup>3</sup> 0,1 %-os kálium-permanganát oldatot! Az így kapott oldat 1-1,5 cm<sup>3</sup>-nyi mennyiségéhez adjunk 2 csepp alkoholt és rázogassuk! A kísérlet úgy is végrehajtható, hogy egy *Pasteur*-pipettába alkohollal nedvesített vattacsomót helyezünk, a pipetta végére gumicsövet húzunk és ezen keresztül levegőt fújunk az oldatba.

#### 5.4.7. TÖBBÉRTÉKŰ ALKOHOLOK BÓRAXPRÓBÁJA

A vicinális diolok reverzibilis reakcióba lépnek a bórsavval és a sokkal erősebb egybázisú sav képződése a pH megváltozását eredményezi.

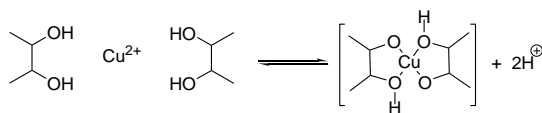


*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp 1 %-os bórax oldathoz adjunk 1 csepp fenolftalein oldatot, majd 1 csepp vizsgálandó anyagot! Rázzuk össze és figyeljük meg a színváltozást!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
propán-1-ol	
propán-1,2-diol	
1-metoxipropán-2-ol	
glicerin	
Ismeretlen	

#### 5.4.8. TÖBBÉRTÉKŰ ALKOHOLOK REAKCIÓJA RÉZ(II)-IONOKKAL

A vicinális diolok lúgos közegben kétfogú ligandumként komplexet képeznek a rézionokkal, melynek színe jól megkülönböztethető a réz(II)-hidroxidból fölös nátrium-hidroxid hatására képződő komplex színétől.



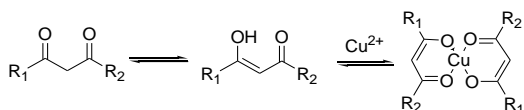
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
propán-1-ol	
propán-1,2-diol	
1-metoxipropán-2-ol	
glicerin	
D-glükóz	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 2 cm<sup>3</sup> vizet és 1 csepp 10 %-os réz-szulfát oldatot, majd állandó rázogatózás közben 8-10 csepp 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot!

*Megjegyzés:* A reakciót más, jó komplexképző sajátságú anyagok (fenolok, aminok, kinonok) zavarhatják.

#### 5.4.9. ENOLOK KOMPLEXKÉPZÉSI REAKCIÓJA RÉZ(II)-IONOKKAL

A kelátszerkezet kialakítására képes enolok (1,3-diketonok, β-ketoészterek) színes, stabil, kis oldékonyságú rézkomplexet képeznek semleges közegben.



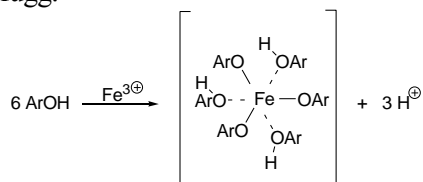
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
bután-2-ol	
pentán-2,4-dion	
acetecetészter	

*Kísérlet:* Kémcsőben 4 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 6 csepp telített réz(II)-acetát oldatot, többször alaposan rázzuk össze és figyeljük meg a változást!

*Megjegyzés:* A reakciót más, jó komplexképző sajátsággal rendelkező anyagok (fenolok, aminok, α-aminosavak) zavarhatják. Csapadékképződés aromás aminok esetében is felléphet.

### 5.4.10. FENOLOK ÉS ENOLOK KOMPLEXKÉPZÉSI REAKCIÓJA VAS(III)-IONOKKAL

A fenolok színes komplexet képeznek a vas(III)-ionokkal, melynek színe az aromás gyűrű szubsztituenseitől függ.



Az enolok a 1.4.9. pontban foglaltakhoz hasonlóan reagálnak a vas(III)-ionokkal is. A fenoloktól való megkülönböztetésük a brómos vízzel való reakciójuk alapján lehetséges: a bróm elfogytaig (az enolforma brómozódása miatt) a komplex elroncsolódik, majd a keto - enol egyensúly beálltával újraképződik.

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 1 cm<sup>3</sup> vizet (ha nem, vagy csak nagyon rosszul oldódik 1 cm<sup>3</sup> etanolt is)! Ezután adjunk a rendszerhez 1 csepp 2,5 %-os vizes vas(III)-klorid-oldatot és figyeljük meg a változást. A pentán-2,4-dion, illetve az acetecetészter vas(III)-kloridos oldatához **fülke alatt** adjunk 1 cm<sup>3</sup> brómosvizet (*gyorsan, egy adagban!*), rázzuk össze, majd hagyjuk állni!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
propán-2-ol	
glicerin	
fenol	
2-naftol	
pirogallol	
pentán-2,4-dion (acetyl-aceton)	
acetecetészter	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* Nitrofenolok, m- és p-fenolkarbonsavak nem adják a próbát. Bizonyos esetekben a szín megjelenése átmeneti, állás közben változik, eltűnik. Egyes fenoloknál a vas(III)-klorid feleslegben történő hozzáadása a szín eltűnéséhez vezet.

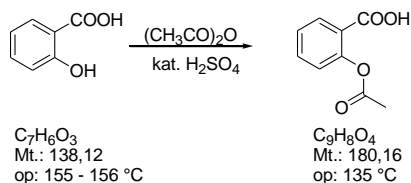
### 5.4.11. FENOL OXIDÁCIÓJA KÁLIUM-PERMANGANÁTTAL

A fenolok oxidálószerekkel könnyen kinontípusú vegyületekké alakíthatók, ezen alapszik (többek között) fényképezési előhívószerként való alkalmazásuk.

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> telített vizes fenololdathoz adjunk 1 cm<sup>3</sup> 5%-os nátrium-karbonát oldatot, majd 5 csepp 0,5 %-os kálium-permanganát oldatot!

### 5.4.12. KINHIDRON ELŐÁLLÍTÁSA HIDROKINON OXIDÁCIÓJÁVAL

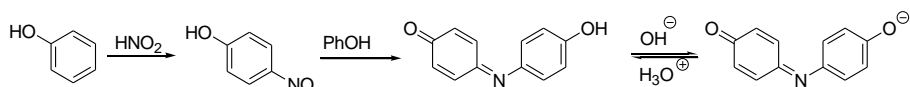
A hidrokinon vas(III)-ionok jelenlétében nemcsak komplexet képez (ld. 1.4.10. kísérlet), hanem a levegő oxigénjének hatására 1,4-benzokinná is oxidálódik. A képződő kinon a reagálatlan hidrokinonnal kis oldékonyságú, jól kristályosodó kinhidront képez.



*Kísérlet:* Kémcsőben oldjunk fel 5 cm<sup>3</sup> vízben 0,2 g hidrokinont, adjunk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup> 2,5 %-os vas(III)-klorid oldatot és hagyjuk állni 25-30 percig! Figyeljük meg a színváltozásokat és a kristálykiválást!

### 5.4.13. FENOLOK REAKCIÓJA SALÉTROMOSSAVVAL

A fenolok aktivált aromás gyűrűje (hasonlóan a N,N-dialkylanilinekhez, ld. 1.6.2. kísérlet) nitrozil-kationokkal *p*-helyzetben *C*-nitrozálható. A képződő 4-nitrozofenol a reagálatlan fenollal színes indofenollá kondenzálódik, amely indikátor sajátságokkal rendelkezik, lúgosítás hatására színe jelentősen változik.



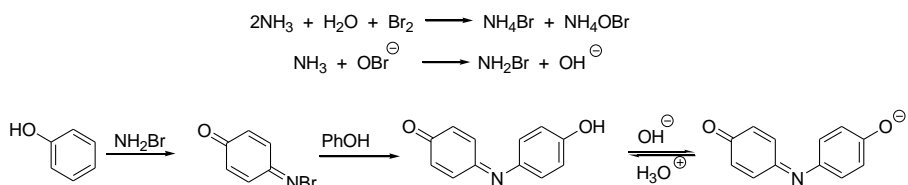
*Kísérlet:* Kémcsőben 5 csepp vagy ~ 0,1 g vizsgálandó anyaghoz adjunk 3 csepp tömény kénsavas salétromossav oldatot (kb. 0,1 g nátrium-nitrit 5 cm<sup>3</sup> tömény kénsavban oldva) és figyeljük meg a kialakuló színt! Adjunk a kémcső tartalmához **óvatosan** először 1 cm<sup>3</sup> vizet, majd lúgosítsuk meg 8 %-os nátrium-hidroxid oldattal (pH-papír)!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat		
	HONO	hígítás	lúgosítás
ciklohexanol			
fenol			
<i>o</i> -krezol			
rezorcin			
2-naftol			
Ismeretlen			

*Megjegyzés:* Nitrofenolok és *p*-szubsztituált-fenolok nem adják a próbát.

### 5.4.14. FENOLOK *LIEBERMANN*-REAKCIÓJA

A fenolokat az ammóniából hipohalogeniddel képződő halogén-aminok (klór-amin, bróm-amin) egy kinon-imin köztiterméken át ugyanolyan indofenollá alakítják, mint amelyek a fenolok és salétromosav reakciójában (ld. 1.4.13. pont) keletkeznek.



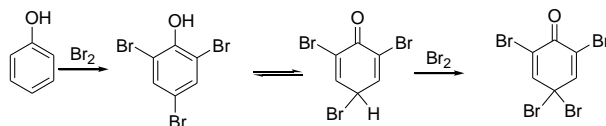
*Kísérlet:* **Fülke alatt** kémcsőben 4 csepp vagy 1 nagyobb spatulahegynyi (~ 0,1 g) vizsgálandó anyagot oldjunk 2,5 cm<sup>3</sup> tömény ammónia oldatban, majd méregpipettával vagy *Pasteur*-piettával juttassunk *brómgőzt* az oldat felszíne fölé! (A képződő sűrű fehér füst az ammónium-bromidtól származik.) Figyeljük meg az oldat színváltozásait!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
ciklohexanol	
fenol	
floroglucin	
2-metoxifenol	
2-naftol	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* A próbát kolorimetriás méréssel kombinálva felhasználják természetes vizek ammóniatartalmának meghatározására is.

### 5.4.15. FENOLOK BRÓMOZÁSI REAKCIÓJA

A fenolok vizes közegben az összes szabad *o*- és *p*-helyzetükben gyorsan brómozódnak (S<sub>E</sub>), majd egy további szubsztitúciós lépésben tetrabrómszármazék keletkezik, ami csapadékként leválik.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
ciklohexanol	
fenol	

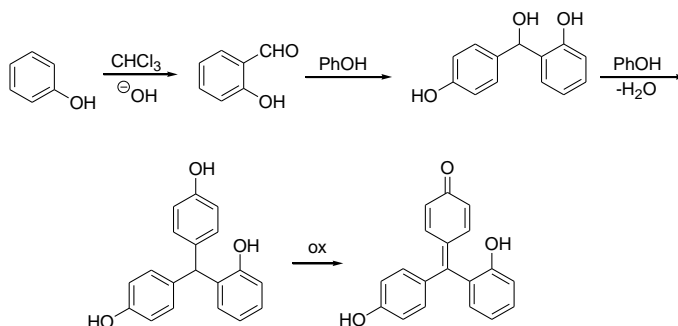
2-naftol	
Ismeretlen	

**Kíséret:** **Fülke alatt** kémcsőben 4 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 4 cm<sup>3</sup> vizet, majd állandó rázogatás közben cseppenként telített brómos vizet!

**Megjegyzés:** Az aromás aminok hasonlóan reagálnak.

#### 5.4.16. TRIARIL-METÁN SZÍNEZÉKEK KÉPZŐDÉSE FENOLOKBÓL

A fenolok lúgos közegben kloroformmal végzett formilezése (*Reimer-Tiemann-szintézis*) során képződő *o*-hidroxi-benzaldehidek további fenolmolekulákkal reagálva triaril-metán típusú származékokat adnak, melyekből oxidációval kinoidális színezékek képződnek. A reaktivitás és a kialakuló szín a fenol szubsztituenseitől függ.



**Kíséret:** Kémcsőben 6 csepp vagy 1 nagyobb spatulahegynyi (~ 0,1 g) vizsgálandó anyagot oldjunk fél (vagy szuszpendáljunk) 1 cm<sup>3</sup> vízben, majd adjunk hozzá 5 csepp kloroformot és 0,2 cm<sup>3</sup> 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot! Ha rázogatásra nem észlelünk színváltozást, melegítsük enyhén a kémcső tartalmát! (A reakció sebessége függ az aromás gyűrű aktiváltságától.) Savanyítsuk meg az oldatokat!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat	
	lúgos oldat	savanyítás
ciklohexanol		
fenol		
<i>p</i> -krezol		
rezorcin		
1-naftol		
2-naftol		
Ismeretlen		

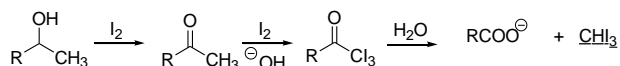
**Megjegyzés:** A fenti reakció úgy is módosítható, hogy kloroform helyett eleve valamilyen alifás vagy aromás aldehidet adunk a rendszerhez. Formaldehid és aromás



aldehidek esetén triaril-metán, míg alifás aldehidek esetén csak diaril-metán színezékek képződnek.

#### 5.4.17. 2-ALKANOLOK JODOFORM PRÓBÁJA

Bár a jodoform próba elsődlegesen a metil-kezonok kimutatási reakciója, a jód oxidáló hatása következtében a 2-alkanolok (valamint az etanol) is adják a reakciót. A folyamat során a lúgos közegben végbemenő szukcesszív halogéneződést követő C-C kötés hasadással a rossz oldékonyságú, sárga színű jodoform képződik és szűrhető csapadék formájában leválik.



*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 6 csepp 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot (ha a vizsgált anyag nem vagy csak rosszul oldódik vízben, akkor 5 csepp dioxánt is)! Tegyük a kémcsövet 30 másodpercre 60 °C-os vízfürdőbe, majd vegyük ki és cseppenként adjunk hozzá kálium-jodidos jódoldat reagenst mindaddig, amíg tartós barnás szín nem jelentkezik! Ellenőrizzük az oldat pH-ját és amennyiben savas, adjunk hozzá 5-6 csepp 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot, melegítsük meg és folytassuk a kálium-jodid adagolást! Az ismételt barna szín megjelenése után lúgosítsuk meg az oldatot, hagyjuk lehűlni és figyeljük meg a változást! **FIGYELEM!** Mivel nemcsak a metil-kezonok, hanem valamennyi oxovegyület halogénezhető, továbbá a nátrium-hidroxid is reagál a jóddal, nem az elszintelenedés, hanem a jodoform kiválás a pozitív próba!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
metanol	
etanol	
propán-1-ol	
propán-2-ol	
Ismeretlen	

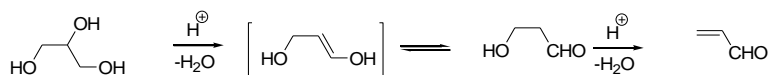
*Megjegyzés:* Hasonló reakció lúgos közegben nemcsak jóddal, hanem a többi halogénnel, illetve hipohalogeniddel (pl. háztartási hypó, klórmész, stb.) is kiváltható (haloform reakció).

*Reagens készítése:* 3 g kálium-jodidot és 1 g jódot oldjunk 20 cm<sup>3</sup> vízben!

#### 5.4.18. ALKOHOLOK SAVKATALIZÁLT DEHIDRATÁCIÓJA

Az alkoholok erős savak jelenlétében, melegen, rendűségüktől függő sebességgel alkénképződés mellett vizet veszítenek. Többértékű alkoholok (pl. glicerin) esetében a képződő enol oxo formában stabilizálódhat.

Dehidratációkhoz a tömény kénsav helyett jól bevált a kristályos, jóval könnyebben kezelhető kálium-hidrogén-szulfát.



**Kísérlet:** **Fülke alatt** kémcsőben 0,5 g kálium-hidrogén-szulfáthoz adjunk 4-5 csepp glicerint és rázogatás közben óvatosan melegítsük! Az érezhető szúrós szag az akrolein képződését mutatja. Az akrolein aldehidcsoportját kimutathatjuk, ha a gáztérbe ammóniás ezüst-nitrát oldattal (*Tollens*-reagens, ld. 1.5.3. pont) megnedvesített szűrőpapírt tartunk.

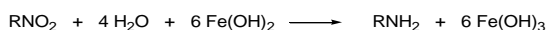
*Az ismeretlenről eldöntendő, hogy:*

- fenol; többértékű alifás alkohol; primer egyértékű alifás alkohol; szekunder egyértékű alifás alkohol (és ezen belül): 2-alkanol-típus; nem 2-alkanol-típus; terciér egyértékű alifás alkohol, vagy benzil-, illetve allil-alkohol típus.

## 5.5. SZÉNHIDROGÉNEK NITROSZÁRMAZÉKAIVAL KAPCSOLATOS KÍSÉRLETEK

### 5.5.1. NITROVEGYÜLETEK KIMUTATÁSA VAS(II)-HIDROXIDOS PRÓBÁVAL

A legtöbb nitrovegyület vas(II)-hidroxiddal redoxireakcióban vesz részt, ami szoros rokonságban van a nitrobenzol *Bechamp*-redukciójával.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
nitrometán	
klórbenzol	
nitrobenzol	
pikrinsav	

**Kísérlet:** Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> vas(II)-szulfát reagenshez adjunk 1 csepp (vagy ~ 15 mg) nitrovegyületet és óvatosan, összerázás nélkül lúgosítsuk meg 0,7 cm<sup>3</sup> alkoholos kálium-hidroxid reagenssel! A kémcső aljáig érő üvegszövön keresztül 30 másodpercig buborékkoltassunk át nitrogéngázt a reakcióelegyen (oxigénmentesítés!), majd dugjuk be a kémcsövet, rázzuk össze és hagyjuk 5 percig állni! (Az 1-2 percen belül megjelenő színes csapadék pozitív próbát jelent.)

**Megjegyzés:** A kimutatást a molekulában jelenlevő egyéb redukálható csoportok zavarhatják!

*Vas(II)-szulfát reagens készítése:* Oldjunk 25 g vas-diammónium-biszulfátot  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$  500 cm<sup>3</sup> desztillált vízben, adjunk hozzá 2 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat és egy vasszöveget (megakadályozandó az oxidációt)!

*Alkoholos kálium-hidroxid reagens készítése:* Oldjunk 30 g kálium-hidroxidot 30 cm<sup>3</sup> vízben, majd hígítsuk meg 200 cm<sup>3</sup> 96 %-os etanollal!

### 5.5.2. $\alpha$ -HIDROGÉNT TARTALMAZÓ NITROVEGYÜLETEK LÚGOLDÉKONYSÁGA

A nitrocsoport elektronvonzó sajátsága és a képződő anion nagy stabilitása miatt az  $\alpha$ -hidrogént tartalmazó nitrovegyületek C-H savként viselkednek és lúgokban - a szerkezettől függően - sárga, vörös vagy barnás színnel oldódnak.

*Kísérlet:* Kémcsőben 5 csepp 40 %-os nátrium-hidroxid oldathoz adjunk 2 csepp vizsgálandó anyagot, erőteljesen rázzuk össze és figyeljük meg a változásokat (szín, fázisok)!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
nitrometán	
nitrobenzol	
<i>transz</i> - $\beta$ -nitrosztírol	

### 5.5.3. $\alpha$ -HIDROGÉNT TARTALMAZÓ NITROVEGYÜLETEK OXIDÁLHATÓSÁGA

A savas  $\alpha$ -hidrogént tartalmazó nitrovegyületekből lúgos közegben képződő anion az  $\alpha$ -szénatomon könnyen oxidálható.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
nitrometán	
nitrobenzol	

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> ammóniás ezüst-nitrát oldathoz (*Tollens*-reagens) adjunk 2 csepp nitrovegyületet és 1 percre tegyük 80 °C-os vízfürdőbe.

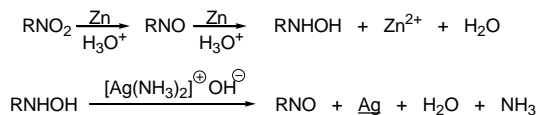
*Megjegyzés:* Az aldehidek és az  $\alpha$ -hidroxiketonok szintén pozitív próbát adnak a *Tollens*-reagenssel (ld. 1.7.4. pont).

*Reagens készítése:* 10 cm<sup>3</sup> 5 %-os vizes ezüst-nitrát oldathoz adjunk 10 csepp 10 %-os nátrium-hidroxid-oldatot, majd rázogatás közben *cseppenként* annyi tömény ammóniaoldatot, amíg a sötétbarna csapadék éppen feloldódik. Az ammónia nagy fölöslegét kerülni kell!

**VIGYÁZAT!** A reagenst mindig frissen kell készíteni, mivel állás közben robbanásveszélyes ezüst-azid keletkezik. A maradékot ki kell önteni, az üveget bő vízzel, majd pedig híg salétromsavval ki kell mosni.

### 5.5.4. $\alpha$ -HIDROGÉNT NEM TARTALMAZÓ NITROVEGYÜLETEK KIMUTATÁSA

Az aromás és a terciér alifás nitrovegyületek cinkkel enyhén savas közegben hidroxil-aminokká redukálhatók, amelyek könnyen kimutathatók redukáló sajátosságuk révén (pl. *Tollens*-reagenssel).



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
nitrometán	
nitrobenzol	

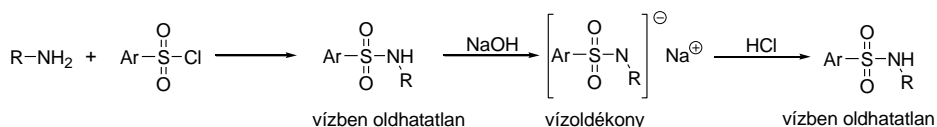
*Kísérlet:* Kémsőben oldjunk fel 4 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot 1 cm<sup>3</sup> víz és 1 cm<sup>3</sup> 96 %-os etanol elegyében! Adjunk hozzá 1 spatulahegynyi (~15 mg) cinkport és 1 spatulahegynyi ammónium-kloridot, melegítsük forrásig, majd hagyjuk 5 percig hűlni és ülepedni! Szűrő *Pasteur*-pipettával szivornyázzunk le az oldat tisztájából 0,3-0,5 cm<sup>3</sup> mennyiséget és adjunk belőle néhány cseppet 1 cm<sup>3</sup> ammóniás ezüst-nitrát oldathoz (*Tollens*-reagens)!

*Megjegyzés:* A *Tollens*-reagens készítését és a szintén pozitív próbát adó anyagok felsorolását az 1.5.3. pont tartalmazza.

### 5.6. SZÉNHIDROGÉNEK AMINOSZÁRMAZÉKAIVAL KAPCSOLATOS KÍSÉRLETEK

#### 5.6.1. AMINOK *HINSBERG*-PRÓBÁJA

A primer és szekunder aminok lúgos közegben szulfonamidok képződése közben reagálnak benzolszulfonil-kloriddal. Mivel a primer aminokból képződő szulfonamidok N-H savak, ezért lúgban oldódnak, de savanyításra visszaválnak. A szekunder aminokból képződő szulfonamidok olajos vagy kristályosan megszilárduló, lúgban oldhatatlan anyagok.



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat	
	lúgos oldat	savanyítás
anilin		
dietil-amin		

trietyl-amin		
Ismeretlen		

*Kísérlet:* **Fülke alatt** kémcsőben 1,5 cm<sup>3</sup> 10 %-os nátrium-hidroxid oldathoz adjuk 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot és 2 csepp benzolszulfonil-kloridot! Rázogassuk 10 percig szobahőmérsékleten! Ha nincsen változás, forraljuk enyhén 3-5 percig, majd hagyjuk lehűlni!

(A változások értékelése előtt *minden esetben ellenőrizzük* az oldat pH-ját! Ha az oldat nem lúgos, adjunk hozzá további nátrium-hidroxid oldatot! Óvatosan szagoljuk meg, eltűnt-e a benzolszulfonil-klorid jellegzetes szaga!)

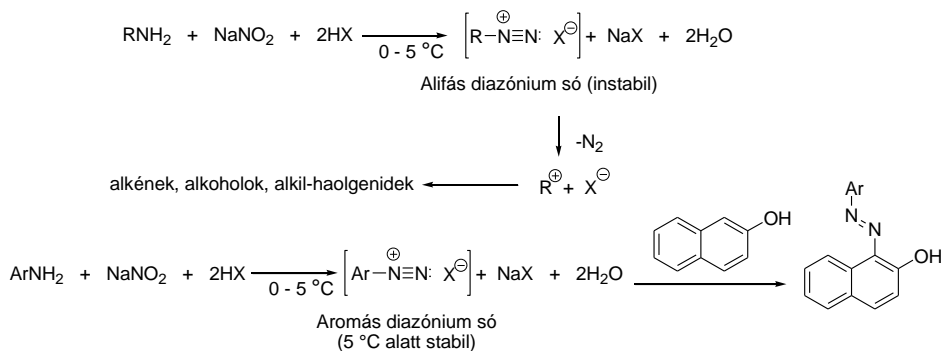
Ha a lúgos reakcióelegynél nincsen anyagkiválás, vegyünk ki egy másik kémcsőbe *Pasteur*-pipettával 0,3-0,4 cm<sup>3</sup> mintát és savanyítsuk meg 10 %-os sósavoldattal! Figyeljük meg az esetleges fázisváltozásokat!

Ha a lúgos reakcióelegyből anyagkiválást (olajos vagy szilárd, kristályos kiválás) tapasztalunk, adjunk hozzá 1 cm<sup>3</sup> vizet! Ha továbbra sem oldódik, távolítsuk el a lúgos oldatot szűrő *Pasteur*-pipettával, majd adjunk a maradékhoz 1 cm<sup>3</sup> 10 %-os sósavoldatot és dörzsölgessük üvegbottal!

*Megjegyzés:* Primer aminok körében a reakció hétnél kisebb szénatomszámú vegyületeknél igazán megbízható, nagyobb láncnál a szulfonamid nátriumsójának oldékonysága csökken. A gyengébb oldékonyság miatt a halogén- és nitro-szubsztituált anilinszármazékok is rosszul vizsgálhatók.

## 5.6.2. PRIMER ÉS TERCIER AMINOK SALÉTROMOSSAVAS REAKCIÓJA

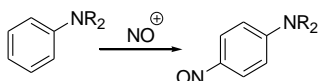
Primer aminok diazóniumsó képződése mellett reagálnak salétromossavval. A termék stabilitása nagymértékben függ a szerkezettől; az alifás primer aminok diazóniumsói 0 °C-on is instabilak és nitrogénfejlődés mellett azonnal bomlanak.



Ezzel szemben az aromás primer aminokból származó diazóniumsók ezen a hőmérsékleten stabilak, és kimutathatók azokapcsolási reakcióik révén.

Az alifás tercier aminok nem reagálnak salétromossavval, míg az aromás gyűrűt tartalmazó tercier aminoknál C-nitrozálás játszódik le és színes, rosszul oldódó termék keletkezik.

(A szín a dimer formához rendelhető, jellemző módon lúgosítás hatására - az egyensúly monomer felé történő eltolódása miatt - zöldre változik.)



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-amin	
anilin	
trietyl-amin	
N,N-dietil-anilin	
nitrobenzol	

*Kísérlet:* Kémcsőben 0,5 cm<sup>3</sup> tömény sósavoldathoz adjunk 5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~60 mg) vizsgálandó anyagot és hűtsük le tört jeges fürdőben! Ha anyagkiválást (amin sósavas sója) észlelnénk, adjunk hozzá 0,5-1 cm<sup>3</sup> vizet! Adagoljunk a hideg oldathoz 3 csepp előzetesen lehűtött 20 %-os nátrium-nitrit oldatot és figyeljük meg a változást! Hagyjuk állni 2-3 percig, majd ellenőrizzük az oldat pH-ját (savas kell, legyen!), valamint a nitrit felesleget kálium-jodidos keményítős papírral! Ha az összes nátrium-nitrit elreagált, cseppenként adjunk hozzá további reagenst!

Ha nem észleltünk sem gázfejlődést, sem csapadékkiválást, adjunk hozzá 2 csepp 2-naftol-oldatot!

Ha csapadékkiválást tapasztaltunk, rázogatás közben adjunk hozzá cseppenként 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot és figyeljük meg a színváltozást!

*Megjegyzés:* A szekunder aminok *N*-nitrozálódnak és a termék - hasonlóan az aromás gyűrűt tartalmazó terciér aminokhoz - szintén sárga olajos, esetleg dörzsölgetésre átkristályosodó kiválás. Megkülönböztetésükre elvben lehetőséget ad, hogy az *N*-nitroso vegyületek lúgosításra nem változtatják meg a színüket. A próba azonban nem minden esetben megbízható, emellett az *N*-nitroso vegyületek **potenciális karcinogének**. Ezért ha az ismeretlen a *Hinsberg*-próba alapján szekunder amin, a salétromossavas próbát **körültekintően végezzük el** vele!

*2-Naftol reagens készítése:* Oldjunk 0,1 g 2-naftolt 2 cm<sup>3</sup> 10 %-os nátrium-hidroxid oldatban és hígítsuk meg 5 cm<sup>3</sup> vízzel!

### 5.6.3. Alifás primer aminok *Rimini*-próbája

Az alifás primer aminokból és acetontól képződő *Schiff*-bázisok nátrium-pentaciano-nitrozil-ferrát (nitroprusszid-nátrium) jelenlétében színes komplexet adnak.

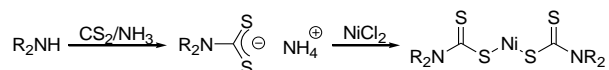


Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-amin	
anilin	
piperidin	
triethyl-amin	
nitrobenzol	

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 csepp vizsgálandó anyagot oldjunk 3 cm<sup>3</sup> vízben és 1 cm<sup>3</sup> acetontban, majd adjunk hozzá 1 csepp frissen készített 1 %-os nitroprusszid-nátrium oldatot!

### 5.6.4. ALIFÁS SZEKUNDER AMINOK SZÉN-DISZULFIDOS-PRÓBÁJA

A szekunder aminokból és szén-diszulfidból lúgos közegben képződő ditiokarbamátok nikkell(II)-ionok jelenlétében színes, rosszul oldódó sókat adnak, amely sósavban oldhatatlan.



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat	
	lúgos oldat	savanyítás
<i>n</i> -butil-amin		
anilin		
piperidin		
trietyl-amin		
Ismeretlen		

*Kísérlet:* Kémcsőben 5 cm<sup>3</sup> vízben oldjunk 2 csepp vizsgálendő anyagot, ha nem oldódik, adjunk hozzá 2 csepp tömény sósavoldatot is! Másik kémcsőbe **fülke alatt** tegyünk 1 cm<sup>3</sup> nikkell(II)-klorid reagenst, 0,5 cm<sup>3</sup> tömény ammóniaoldatot és adjunk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup>-nyit az előzetesen elkészített vizsgálendő aminoldatból! Csapadékkiválás vagy opalizáció esetén savanyítsuk meg az elegyet tömény sósavoldattal!

*Nikkell(II)-klorid reagens készítése:* **Fülke alatt** 0,5 g nikkell(II)-kloridot oldjunk fel 100 cm<sup>3</sup> vízben és adjunk hozzá annyi szén-diszulfidot, hogy cseppenként külön fázist képezzen az üveg alján!

Jól záró üvegben a reagens hosszú ideig eltartható, az elpárolgó szén-diszulfid pótolható. **VIGYÁZAT!** A szén-diszulfid nagyon **tűzveszélyes** (gőzei nagyon könnyen belobbannak) és **toxikus** vegyület.

### 5.6.5. TERCIER AMINOK SONNENSCHNEIN-PRÓBÁJA

A primer és szekunder aminok foszfor-molibdénsavval nem reagálnak, a tercier aminok viszont (R<sub>3</sub>NH)[P(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] csapadékot adnak. A kapott csapadék színe tömény ammónia hatására megváltozik, a kialakuló szín mélysége a szerkezettől függ. A leglátványosabb változás az erősen redukáló alkaloidok jelenlétében észlelhető, ezért a próbát ezek kimutatására is használják.

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat	
	savas oldat	ammónia adagolás
<i>n</i> -butil-amin		
piperidin		
trietyl-amin		
N,N-dimetil-anilin		
Ismeretlen		

*Kísérlet:* Kémcsőben 4-5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~ 50 mg) vizsgálendő anyaghoz adjunk 2 cm<sup>3</sup> 4 %-os sósavoldatot és 2 cm<sup>3</sup> 1 %-os foszfor-molibdénsav oldatot! Csapadékképződés vagy opalizálás esetén lúgosítsuk meg az elegyet tömény ammóniaoldattal!

*Megjegyzés:* A reagenst célszerű polietilén edényben tárolni.



### 5.6.6. Tercier aminok Mayer-próbája

Az alkaloidok körében használt Mayer-reagens ( $K_2[HgI_4]$ ) is alkalmas tercier aminok specifikus kimutatására, a primer és szekunder származékok nem adnak csapadékot.

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-amin	
piperidin	
piridin	
trietyl-amin	
N,N-dimetil-anilin	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 3 cm<sup>3</sup> kálium-tetraiodo-merkurát reagenshez adjunk 3-4 csepp vizsgálendő amint és rázzuk össze a kémcső tartalmát!

*Kálium-tetraiodo-merkurát reagens készítése:* 1%-os higany(II)-klorid oldathoz rázogatás közben addig adjunk 8%-os kálium-jodid oldatot, amíg az először kiváló narancssárga higany(II)-jodid csapadék fel nem oldódik!

### 5.6.7. AMINOK KOMPLEXKÉPZÉSI REAKCIÓJA RÉZ(II)-IONOKKAL

Az alifás aminok réz(II)-ionokkal jellemző kék színű tetramin-komplexet képeznek, míg az aromás primer és szekunder aminokból képződő komplexek rossz oldékonyságuk miatt csapadékként kiválnak.

*Kísérlet:* Kémcsőben 0,5 cm<sup>3</sup> vízhez adjunk 1 csepp vizsgálendő amint, majd 1 csepp 10 %-os réz(II)-szulfát oldatot és jól rázzuk össze! Ha nincs csapadék-képződés, rázogatás közben cseppenként adjunk hozzá a vizsgálendő anyagból!

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-amin	
anilin	
piperidin	
trietyl-amin	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* A próba nem specifikus, réz(II)-szulfáttal más, jó komplexképző sajátosságú anyagok (polialkoholok, fenolok, enolok, hidroxikarbonsavak) is reagálnak.

### 5.6.8. Aminok komplexképzési reakciója réz(II)-ionokkal tiocianátiókok jelenlétében

A próba az előző reakció módosítása, a rézionok az aminok mellett tiocianátiókokat is koordinálnak. A képződő, zömében  $[Cu(\text{amin})_2](SCN)_2$  összetételű csapadék színe

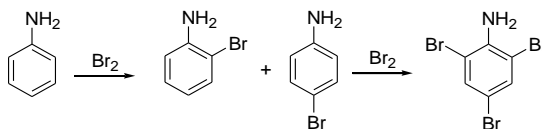
sokkal tágabb határok között változik. A reakciót legszebben az aromás aminok, valamint a *N*-tartalmú heteroaromás vegyületek adják.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
<i>n</i> -butil-amin	
anilin	
piperidin	
trietyl-amin	
piridin	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> vízben oldjunk 3-4 csepp vizsgálandó anyagot, majd rázogatás közben adjunk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 M ammónium-tiocianát (ammónium-rodanid) oldatot és néhány csepp 10 %-os réz(II)-szulfát-oldatot!

### 5.6.9. ANILINEK REAKCIÓJA BRÓMMAL

A fenolokhoz hasonlóan az anilinek és *N*-alkilezett származékaik aromás gyűrűje is erősen aktivált, ezért már brómos vízzel is könnyen elektrofil szubsztitúciós reakcióba vihetők (ld. még 1.4.15. pont).



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
ciklohexil-amin	
anilin	
N,N-dimetil-anilin	

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> vízben oldjunk 2 csepp vizsgálandó anyagot, majd **fülke alatt** folyamatos rázogatás közben cseppenként adjunk hozzá brómos vizet! Figyeljük meg a színváltozást, az esetleges anyagkiválást!

### 5.6.10. ANILINEK OXIDÁCIÓJA

Az anilinek funkciós csoportja és aromás gyűrűje oxidációra igen érzékeny, a bonyolult reakciókban kinonok (és egyéb oxidált termékek) mellett kondenzált vegyületek is keletkeznek.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
ciklohexil-amin	
anilin	
N-metilanilin	
N,N-dimetilanilin	

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> vízben oldjunk 1 csepp vizsgálandó anyagot, majd **fülke alatt** folyamatos rázogatózás közben cseppenként adjunk hozzá háztartási hypó oldatot! Figyeljük meg a színváltozásokat, az esetleges anyagkiválást!

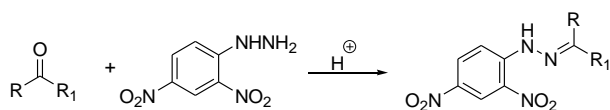
*Az ismeretlenről eldöntendő, hogy:*

- alifás primer amin; aromás primer amin; szekunder amin; alifás terciér amin; aromás gyűrűt tartalmazó terciér amin

### 5.7. SZÉNHYDROGÉNEK OXOSZÁRMAZÉKAIVAL KAPCSOLATOS KÉMCSÓKÍSÉRLETEK

#### 5.7.1. OXOVEGYÜLETEK KIMUTATÁSA (2,4-DINITROFENIL)-HIDRAZINOS PRÓBÁVAL

Az aldehidek és ketonok (2,4-dinitrofenil)-hidrazinnal (2,4-DNPH) kondenzációs reakcióban (Ad<sub>N</sub>+E) színes és rossz oldékonyságú (2,4-dinitrofenil)-hidrazonokat adnak.



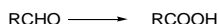
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
formaldehid	
benzaldehyd	
acetofenon	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 8 csepp (2,4-dinitrofenil)-hidrazin reagenshez adjunk 1 csepp, vagy néhány kristálynyi vizsgálandó anyagot! A színes csapadék vagy kristályos kiválás megjelenése jelenti a pozitív próbát.

*Reagens készítése:* 1,0 g (2,4-dinitrofenil)-hidrazint oldjunk 5 cm<sup>3</sup> tömény kénsavban és az oldatot óvatosan, kevergetés mellett adjuk 10 cm<sup>3</sup> víz és 35 cm<sup>3</sup> etanol elegyéhez!

### 5.7.2. OXOVEGYÜLETEK OXIDÁCIÓJA KÁLIUM-PERMANGANÁT OLDATTAL

Az aldehidek könnyen oxidálható anyagok és a ketonoktól eltérően gyorsan reagálnak már a semleges kálium-permanganát oldattal is.



Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
formaldehid	
benzaldehyd	
aceton	
acetofenon	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 0,5 cm<sup>3</sup> N,N-dimetilformamidban oldjunk 5 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálendő anyagot, adjunk hozzá 1 cm<sup>3</sup> 1 %-os kálium-permanganát oldatot és rázogassuk!

*Megjegyzés:* Semleges kálium-permanganát oldattal más könnyen oxidálható vegyületek (telítetlen szénhidrogének, hidroxil-aminok stb.) is reagálnak (ld. még alkének *Baeyer*-próbája, 1.2.4. pont).

### 5.7.3. OXOVEGYÜLETEK OXIDÁCIÓJA JONES-REAGENSSEL

Krómsav hatására az aldehidek a ketonokhoz képest több nagyságrenddel gyorsabban oxidálódnak a megfelelő karbonsavakká, sőt reakciókészségük alapján az alifás és aromás aldehidek is megkülönböztethetők.

*Kísérlet:* Kémcsőben 0,5 cm<sup>3</sup> N,N-dimetilformamidban oldjunk 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~15 mg) vizsgálendő anyagot és a kémcső falán végigcsorgatva adjunk hozzá 1 csepp *Jones*-reagenst! Rázzuk össze és hagyjuk néhány percig állni! Ha néhány perc után sem észlelünk változást, enyhén melegítsük meg a kémcsöveket!

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
formaldehid	
propionaldehyd	
benzaldehyd	
aceton	
acetofenon	
Ismeretlen	

*Megjegyzés:* A reagenssel a primer és szekunder alkoholok, valamint az  $\alpha$ -hidroxiketonek is pozitív próbát adnak.

*Reagens készítése:* Ld. 1.4.5. pont.

#### 5.7.4. Aldehidek reakciója ammóniás ezüst-nitrát-reagenssel

Aldehidek fémézüst kiválása közben a megfelelő karbonsavvá oxidálódnak a *Tollens*-reagens hatására. Az aromás aldehidek szintén pozitív próbát adnak, de *csak melegen* és nem ezüsttükör, hanem *fekete fémézüst* kiválása közben.



Vizsgáló anyag	Tapasztalat
formaldehid	
benzaldehyd	
aceton	
acetofenon	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> **frissen készített** ammóniás ezüst-nitrát-reagenshez adjunk 1 csepp vizsgáló anyagot és rázogatós közben 5 percig szobahőmérsékleten kövessük a reakciót! Ha ez idő alatt nem tapasztalunk változást, 3 percre állítsuk 60 °C-os vízfürdőbe a kémcsövet és időnként rázogassuk!

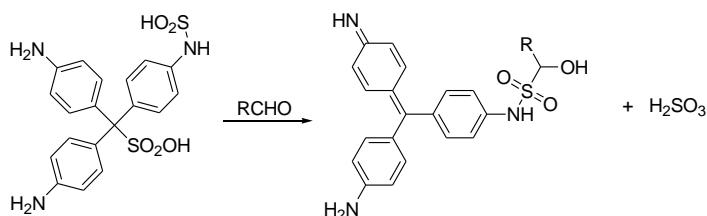
*Megjegyzés:* A próba  $\geq 5$  szénatomot tartalmazó alifás aldehidek esetében oldékonysági problémák miatt bizonytalan, inkább az aromás aldehidek reakciójához hasonlít. Dioxán segédoldószer használata ebben az esetben nem célszerű.

$\alpha$ -Hidrogént tartalmazó nitrovegyületek, hidroxil-aminok,  $\alpha$ -hidroxiketonok és egyes fenolok szintén pozitív próbát adhatnak.

*Reagens készítése:* A reagens készítését és a használatával kapcsolatos balesetvédelmi tudnivalókat ld. az 1.5.3. kísérletnél.

#### 5.7.5. ALDEHIDEK REAKCIÓJA SCHIFF-REAGENSEL

Az alifás és aromás aldehidek a *Schiff*-reagenssel trifenil-metán színezék képződése közben reagálnak, a képződő festék színe az R csoport jellegétől függően tág határok között változhat.



*Kísérlet:* Kémcsőben 3 csepp vagy 1 nagyobb spatulahegynyi (~50 mg) vizsgálandó anyagot rázunk össze 2 cm<sup>3</sup> Schiff-reagenssel és hagyjuk néhány percig állni! A kísérlet sikeréhez fontos, hogy az oldat ne legyen lúgos, illetve ne melegítsük a rendszert.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
formaldehid	
propionaldehid	
benzaldehid	
aceton	
acetofenon	
Ismeretlen	

*Reagens készítése:* 0,1 %-os fukszinoldaton addig vezessünk át kén-dioxidot, amíg el nem színtelenedik.

*Megjegyzés:* A reakcióban fukszin helyett más triaril-metán színezék (pl. malachitöld) is jól alkalmazható.

### 5.7.6. ALDEHIDEK BENEDICT-PRÓBÁJA

Az alifás aldehidek könnyű oxidálhatóságuk miatt a réz(II)-ionokat réz(I)-oxidá, esetleg fémrézé alakítják. Ezen alapul a *Fehling*-próba (ld. 1.9.2. kísérlet) is, amely azonban elsősorban a szénhidrátok esetében megbízható, az alifás aldehidek körében gyakran megbízhatatlan, nehezen értékelhető eredményeket ad. A vele rokon *Benedict*-próba szintén az alifás aldehidekre specifikus, az aromás származékok nem adják. A leváló Cu<sub>2</sub>O és/vagy Cu csapadék színe erősen változó lehet.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
formaldehid	
propionaldehid	
benzaldehid	
aceton	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* Kémcsőben 3 csepp vagy 1 nagyobb spatulahegynyi (~50 mg) vizsgálandó anyag 3 cm<sup>3</sup> vízzel készült oldatához adjunk 3 csepp *Benedict*-reagenst, forraljuk fel, majd hagyjuk állni néhány percig!

*Benedict-reagens készítése:* 17,3 g nátrium-citrátot és 10,0 g vízmentes nátrium-karbonátot melegítés közben feloldunk 80 cm<sup>3</sup> vízben, majd állandó kevergetés mellett hozzácsorgatjuk 1,73 g kristályos réz(II)-szulfát 10,0 cm<sup>3</sup> vízzel készült oldatát! Az oldatot kihűlés után 100 cm<sup>3</sup>-re feltöltjük! (Ha az oldat nem teljesen tiszta, szűrjük át redős szűrőn!)

*Megjegyzés:* A *Benedict*-reagens előnye a *Fehling*-reagenssel szemben, hogy bomlás nélkül huzamos ideig eltartható.



### 5.7.7. METIL-KETONOK JODOFORM-PRÓBÁJA

A metil-ketonok lúgos közegben jód hatására  $\alpha$ -jódozódással és az azt követő C-C kötéshasadással jodoformot adnak.

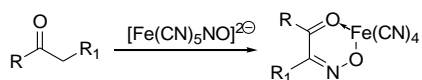
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
formaldehid	
aceton	
acetofenon	
ciklohexanon	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* A kísérlet elvégzését és a reagens készítését ld. az 1.4.17. kísérletben.

### 5.7.8. KETONOK LEGAL-REAKCIÓJA

A metil-, illetve metilénsoportot tartalmazó ketonok lúgos közegben nitroprusszid-nátriummal izonitrozálódnak, majd színes komplexet képeznek.

*Kísérlet:* Kémcsőben 3 csepp vagy 1 nagyobb spatulahegynyi (~50 mg) vizsgálandó anyag 2 cm<sup>3</sup> vízzel (rossz oldékonyság esetén 50 %-os vizes etanollal) készült oldatához adjunk 0,5 cm<sup>3</sup> 10 %-os nitroprusszid-nátrium oldatot és lúgosítsuk meg 0,5 cm<sup>3</sup> 30 %-os nátrium-hidroxid oldattal! Figyeljük meg a változást! Savanyítsuk meg a reakcióelegyet tömény jégcettel (pH-papír)!



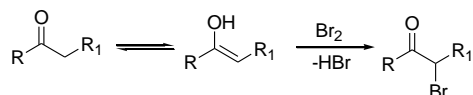
Vizsgálandó anyag	Tapasztalat	
	lúgos oldat	savanyítás
aceton		
acetofenon		
ciklohexanon		
Ismeretlen		

*Megjegyzés:* A próba mechanizmusából következően egyéb aktív metilénsoporttal rendelkező és/vagy könnyen izonitrozálható vegyületek (pl. pirrol, rezorcin, indén, stb.) szintén pozitív reakciót mutatnak.



## 5.7.9. OXOVEGYÜLETEK REAKCIÓJA BRÓMOS VÍZZEL

Az oxovegyületek bróm jelenlétében enol formájukon keresztül addíciós - eliminációs reakcióval  $\alpha$ -bróm-oxovegyületté alakulnak. Brómos víz jelenlétében az  $\alpha$ -hidrogént tartalmazó aldehidek sokkal gyorsabban reagálnak, mint a ketonok.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
propionaldehid	
aceton	
acetofenon	
ciklohexanon	
Ismeretlen	

*Kísérlet:* **Fülke alatt** kémcsőben 2 csepp vizsgálandó anyaghoz adjunk 3 csepp telített brómos vizet és rázogassuk! 3-5 percig kövessük a reakciót!

*Megjegyzés:* A reagenssel a telítetlen szénhidrogének, valamint a fenolok, anilinek is reagálnak.

*Az ismeretlenről eldöntendő, hogy:*

- alifás aldehyd; aromás aldehyd; metil-ke-ton; egyéb ke-ton

## 5.8. KARBONSAVAKKAL ÉS SZÁRMAZÉKAIKKAL KAPCSOLATOS KÉMCSÓKÍSÉRLETEK

### 5.8.1. SAVHALOGENIDEK ÉS SAVANHIDRIDEK HIDROLÍZISE

Víz hatására a savhalogenidek és savanhidridek eltérő sebességgel hidrolizálnak, a reakció mechanizmusa  $\text{Ad}_\text{N}+\text{E}$ . Savhalogenidek hidrolízisé-nél az oldatból ezüst-nitráttal salétromsavban nem oldódó ezüst-halogenid választható le.



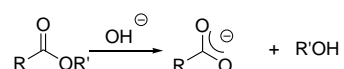
*Kísérlet:* **Fülke alatt** kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> *desztillált* vízhez adjunk óvatosan 4 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot. 3 perc után figyeljük meg a változásokat (fázisok, hőeffektus, stb.)! Vizsgáljuk meg az oldatok kémhatását! Külön fázisok esetén melegítsük forrásig az elegyet, majd hagyjuk lehűlni! Ezután a tiszta oldathoz (ahol szükséges, dekantáljunk) adjunk 1 csepp 2 %-os ezüst-nitrát oldatot, majd 0,5 cm<sup>3</sup> 1:1 hígítású salétromsavoldattal vizsgáljuk a csapadék oldhatóságát.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
acetyl-klorid	
benzoyl-klorid	
ecetsavanhidrid	
borostyánkősavanhidrid	
ftálsavanhidrid	
etil-acetát	

*Megjegyzés:* Az ezüst-karboxilát sók salétromsavban oldódnak. Csapvíz használata esetén a kísérlet nem informatív.

### 5.8.2. ÉSZTEREK LÚGOS HIDROLÍZISE

Észterek lassú hidrolízise ekvivalens lúg használatával meggyorsítható és teljessé tehető, a reakció lejátszódását az oldat kitisztulása, illetve a fázisok eltűnése jelzi.

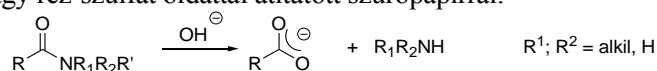


Vizsgálandó anyag	Tapasztalat	
	Körülmények	Idő
etil-acetát		
dietil-oxalát		
etil-szalicilát		
metil-benzoát		

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> vízhez adjunk 4 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~30 mg) vizsgálandó anyagot, majd 0,5 cm<sup>3</sup> 20 %-os nátrium-hidroxid oldatot! Enyhe rázogatás közben forraljuk enyhén az oldatokat a fázisok eltűnéséig, és jegyezzük fel a szükséges időt!

### 5.8.3. SAVAMIDOK LÚGOS HIDROLÍZISE

Savamidok lúgos hidrolízisekor felszabaduló ammónia vagy amin kimutatható nedves pH-papírral vagy réz-szulfát oldattal átitatott szűrőpapírral.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
acetamid	
benzamid	
karbamid	

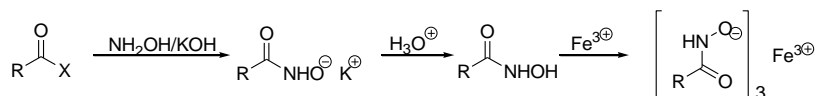
N,N- dimetilformamid	
-------------------------	--

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~20 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 0,5 cm<sup>3</sup> 20 %-os nátrium-hidroxid oldatot! Rázzuk össze és figyeljük meg a változásokat! Melegítsük forrásig és vizsgáljuk meg a gőzteret nedves pH papírral és 10 %-os réz-szulfát oldatba mártott szűrőpapírral (ld. még 1.6.7. kísérlet)!

*Megjegyzés:* A karbonsavak ammóniumsói és a karbonsavnitrilek ugyancsak adják a reakciót.

#### 5.8.4. SAVSZÁRMAZÉKOK KIMUTATÁSA HIDROXÁMSAVPRÓBÁVAL

A savszármazékokból előállítható hidroxámsav vörös színeződést ad vas(III)-ionok jelenlétében. A reakciót a legtöbb savszármazék (savkloridok, savanhidridek, észterek, laktonok, imidek) adja, de a sebesség széles határok között változik.



Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
acetyl-klorid	
benzoyl-klorid	
ecetsavanhidrid	
borostyánkősavanhidrid	
etil-szalicilát	
etil-acetát	
acetamid	
N,N-dimetilformamid	

*Kísérlet:* **Fülke alatt** kémcsőben 2 csepp vagy 1 spatulahegynyi (~20 mg) vizsgálandó anyaghoz adjunk 0,5 cm<sup>3</sup> 0,5 M alkoholos hidroxil-ammónium-klorid oldatot, majd 4 csepp 20 %-os nátrium-hidroxid oldatot! Melegítsük kezdődő forrásig az oldatokat, majd hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni! Lehűlés után 5 %-os sósav oldattal pH ~3-4-ig savanyítsuk az oldatokat (*indikátor papír!*), végül adjunk az elegyhez 2 csepp 5 %-os vas(III)-klorid oldatot! Rögzítsük a színváltozásokat!

### 5.8.5. PRIMER AMIDOK VAN SLYKE-PRÓBÁJA

A primer aminokhoz hasonlóan az aminocsoportot tartalmazó primer amidok is nitrogéngáz fejlődése közben reagálnak salétromossavval, a reakciót gázvolumetriával kombinálva szerkezetmeghatározásra is felhasználták.

*Kísérlet:* A kísérlet elvégzését ld. az 1.6.2. pontnál.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
acetamid	
benzamid	
karbamid	
N,N-dimetilformamid	

### 5.8.6. AMIDOK ZWICKER-PRÓBÁJA

Az amidok és karbamidszármazékok lúgos közegben  $\text{Co}^{2+}$ -ionokkal jellegzetes színű vegyes komplexeket adnak.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
acetamid	
N,N-dimetilformamid	
karbamid	
barbitursav	

*Kísérlet:* Kémcsőben 4 csepp vagy 2 spatulahegynyi (~40 mg) vizsgálandó anyag 3 cm<sup>3</sup> metanollal készült oldatához adjunk 12 csepp 5 %-os kobalt(II)-klorid oldatot és cseppenként óvatosan lúgosítsuk meg 10 %-os ammóniaoldattal!

*Megjegyzés:* A barbiturátok és hidantoin-származékok színe jellemzően eltér az egyszerű amidokétól. Hosszabb idő után a könnyen hidrolizáló észterek is pozitív próbát adnak.

### 5.8.7. ASZPIRIN HIDROLÍZISE

Az aszpirin hatóanyagának, az *O*-acetilszalicilsavnak a hidrolízise során  $\text{Fe}^{3+}$ -ionokkal jellemző színreakciót adó fenolkarbonsav képződik.

*Kísérlet:* Fél tablettát aszpirinhez kémcsőben adjunk 5 cm<sup>3</sup> 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot és néhány percig forraljuk enyhén! Savanyítsuk meg 10 %-os sósavoldattal az elegyet és hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni! Figyeljük meg a változásokat, majd adjunk a rendszerhez 2 csepp 5 %-os vas(III)-klorid-oldatot!

Kontrollkísérletként rázzunk össze fél tableta aszpirint 5 cm<sup>3</sup> vízzel és adjunk hozzá 2 csepp 5 %-os vas(III)-klorid-oldatot! Kezdjük el ezt a kémcsövet is forralni és figyeljük meg a változásokat!

### 5.8.8. HANGYASAV REDUKÁLÓ HATÁSÁNAK KIMUTATÁSA

A hangyasav a többi karbonsavtól eltérően redukáló hatású vegyület, amely mind brómos vízzel, mind pedig semleges kálium-permanganáttal oxidálható. A reakcióban szén-dioxid képződik.

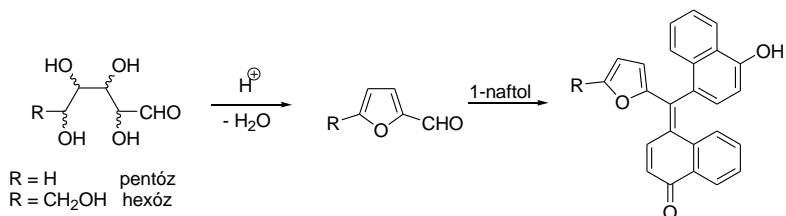
**Kísérlet:** **Fülke alatt** két kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> vízhez adjunk 3 csepp hangyasavat! Az egyik kémcsőhöz adjunk 1 csepp 0,1 %-os kálium-permanganát oldatot, a másikhoz pedig 0,2-0,3 cm<sup>3</sup> brómos vizet! Rázogatás mellett néhány percig kövessük a reakciókat!

### 5.9. SZÉNHIDRÁTOKKAL KAPCSOLATOS KÉMCSŐKÍSÉRLETEK

A szénhidrátok általános kimutatási reakciója a *Molisch*-reakció (1.9.1. kísérlet), amelyben mind a monoszacharidok, mind pedig az oligo- és poliszacharidok pozitív próbát adnak. A redukáló cukrok kimutatása általánosan a *Fehling*- (1.9.2. kísérlet), vagy a *Tollens*-próbával (1.9.3. kísérlet), illetve a *Benedict*-próbával (1.7.6. kísérlet) történhet, a jegyzetben ezeken túl egyéb reakciók is megtalálhatók. Ez utóbbiak egy része alkalmas a mono- és diszacharidok szűkebb csoportjainak azonosítására. A *szénhidrátok az egyszerű alifás aldehidektől* annak alapján különböztethetők meg, hogy az előbbieket nem adnak pozitív *Schiff*-próbát (1.7.5. pont).

#### 5.9.1. SZÉNHIDRÁTOK MOLISCH-REAKCIÓJA

A monoszacharidokból többlépéses savkatalizált dehidratációval furfurool származékok képződnek, amelyek az 1-naftollal színes kondenzációs terméket adnak. Ez utóbbi termék képződési lépései megegyeznek az 1.4.16. kísérletben megadott folyamatokkal (Ez utóbbi tény az is bizonyítja, hogy 1-naftol helyett rezorcin, orcin, antron, stb. is használható.). A reakció a ketózokra általában érzékenyebb. A savas közegben végbemenő hidrolízis miatt a próbát az oligo- és poliszacharidok is adják.

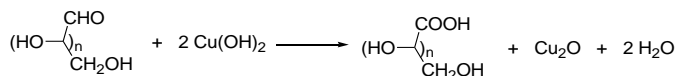


**Kísérlet:** Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> 1 %-os szénhidrátoldathoz (vagy szuszpenzióhoz) adjunk 0,1 cm<sup>3</sup> 15 %-os etanolos 1-naftol oldatot, majd a ferdén tartott kémcső falán

végigfolyatva óvatosan rétegezzünk alá 0,5 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat! Figyeljük meg a fázishatárt!

### 5.9.2. MONO- ÉS DISZACHARIDOK FEHLING-PRÓBÁJA

Redukáló cukrok esetén a kék Cu(II)-komplexből képződő vörös réz(I)-oxid csapadék megjelenése jelenti a pozitív próbát. Egyes esetekben a redukció egészen fémréz képződéséig is elmehet.



*Kísérlet:* Kémcsőben 8 csepp *Fehling*-reagenshez adjunk 4 csepp 1 %-os szénhidrátoldatot, melegítsük kezdődő forrásig, majd hagyjuk lehűlni! Figyeljük meg a változásokat!

*Fehling-I-oldat készítése:* Oldjunk 3,4 g kristályos réz-szulfátot 50 cm<sup>3</sup> vízben!

*Fehling-II-oldat készítése:* Oldjunk 17,3 g kálium-nátrium-tartarátot (*Seignette*-só) és 7 g nátrium-hidroxidot 50 cm<sup>3</sup> vízben!

*Fehling-reagens* készítéséhez elegyítsük a *Fehling*-I és *Fehling*-II-oldatok azonos térfogatait!

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat		
	1.9.1.	1.9.2.	1.9.3.
D-arabinóz			
D-ribulóz			
D-glükóz			
D-fruktóz			
laktóz			
szacharóz			
Ismeretlen			

*Megjegyzés:* A klasszikus *Fehling*-reagens helyett jól használható a réz(II)-szulfát-etiléndiamin-tetraecetsav (EDTA) rendszer is. Ennek előnye, hogy nem kell frissen készíteni (*J. Chem. Educ.*, **1994**, 346).

### 5.9.3. MONO- ÉS DISZACHARIDOK TOLLENS-PRÓBÁJA

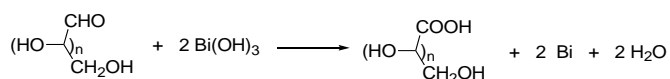
Redukáló cukrok esetén ezüsttükör vagy fekete fémezüst csapadék megjelenése pozitív próbát jelent.

*Kísérlet:* Száraz, zsírtalanított kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> frissen készített *Tollens*-reagenshez adjunk 3 csepp 1 %-os szénhidrátoldatot! Rázzuk össze és az elegyet azonnal helyezzük forró vízfürdőbe! 1 perc után jegyezzük fel a változást!

*Megjegyzés:* A reagens készítését és kezelésével kapcsolatos balesetvédelmi tudnivalókat ld. az 1.5.3. kísérletnél.

#### 5.9.4. MONO- ÉS DISZACHARIDOK NYLANDER-PRÓBÁJA

Redukáló cukrok hatására a reagensben oldható komplexként jelenlevő  $\text{Bi}^{3+}$  ionokból fekete fémbizmut csapadék keletkezik, a reakció rokon a *Fehling*-reakcióval. A folyamat lényege:



A bizmut(III)-hidroxidot a *Seignette*-só tartja komplex formában oldatban.

*Kísérlet:* Kémcsőben  $0,5 \text{ cm}^3$  frissen készített *Nylander*-reagenshez adjunk  $0,5 \text{ cm}^3$  1 %-os szénhidrátoldatot! Gázlángon forraljuk fel az elegyet, majd hagyjuk lehűlni és figyeljük a változást!

*Megjegyzés:* A próbát az alifás aldehydek (formaldehid kivételével) csak nagyon lassan és gyengén adják, ezért a reakció felhasználható a szénhidrátok és az alifás aldehydek megkülönböztetésére.

*Nylander-reagens készítése:* 10 g nátrium-hidroxidot, 2 g bizmut(III)-dihidroxid-nitrátot és 4 g kálium-nátrium-tartarátot (*Seignette*-só) oldjunk  $100 \text{ cm}^3$  vízben.

#### 5.9.5. MONO- ÉS DISZACHARIDOK TROMMER-PRÓBÁJA

A szénhidrátok polihidroxi láncrésze jól komplexálja a réz(II)-ionokat, a folyamat megegyezik az 1.4.9. kísérlettel. Az egyszerű di- és polioltól eltérően az aldehyd csoport oxidációja miatt melegítésre lassan bonyolult összetételű réz(I)-hidroxidból, réz(I)-oxidból, fémrézből álló csapadék válik le. A reakció rokon a *Fehling*-próbával.

*Kísérlet:* Kémcsőben  $0,5 \text{ cm}^3$  1 %-os szénhidrátoldathoz adjunk 2 csepp 10 %-os réz(II)-szulfát oldatot, majd rázogatás közben cseppenként 10 csepp 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot! A tiszta oldatot forraljuk óvatosan 2 percig, majd hagyjuk lehűlni!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat		
	1.9.4.	1.9.5.	1.9.6.
D-arabinóz			
D-ribulóz			
D-glükóz			
D-fruktóz			
laktóz			
szacharóz			
Ismeretlen			

### 5.9.6. MONO- ÉS DISZACHARIDOK *BARFÖD*-PRÓBÁJA

Ez a reakció is a *Fehling*-próbához hasonló, de az enyhén savas közeg miatt a különböző típusú szénhidrátok eltérő redukálóképessége sokkal kifejezettebben érvényesül. Emiatt a reakcióidők erősen különböznek. *Redukáló monoszacharidok azonnal* vagy 1 perces forralás után pozitív próbát adnak, míg a *redukáló diszacharidok sokkal lassabban* vagy egyáltalán nem reagálnak.

*Kísérlet:* 0,5 cm<sup>3</sup> *Barföd*-reagenshez adjunk 8-10 csepp 1 %-os szénhidrátoldatot! Összerázás után nyílt lángon a kémcsövek tartalmát melegítsük kezdődő forrásig, hagyjuk lehűlni és figyeljük a változást!

*Barföd-reagens készítése:* Oldjunk 6,6 g réz(II)-acetátot és 0,9 cm<sup>3</sup> ecetsavat 100 cm<sup>3</sup> vízben!

### 5.9.7. MONO- ÉS DISZACHARIDOK *EKKER*-PRÓBÁJA

Az *Ekker*-próba lehetőséget ad *redukáló cukrok gyors kimutatására*. A *m*-dinitrobenzol redukációjával képződő termékek és a még változatlan szénhidrát között bonyolult kondenzációs folyamat megy végbe. A sötétkék-ibolya szín megjelenése pozitív próbát jelent.

*Kísérlet:* Kémcsőben 8-10 csepp 1 %-os szénhidrátoldathoz adjunk 2 csepp 5 %-os etanolos *m*-dinitrobenzol oldatot, majd 1 csepp 10 %-os nátrium-hidroxid oldatot! 3-4 másodpercig nyílt lángon *gyengén* melegítsük meg a kémcsövek tartalmát, majd hagyjuk lehűlni és figyeljük a színváltozásokat!

*Megjegyzés:* A reakcióban a *m*-dinitrobenzol helyett más aromás polinitrovegyület is felhasználható.

### 5.9.8. MONO- ÉS DISZACHARIDOK *SZELIVANOV*-PRÓBÁJA

A próba lehetőséget ad *ketózok gyors és egyértelmű kimutatására*. A próbát azon diszacharidok is adják, melyek savas hidrolízisével ketóz keletkezik. A reakció a *Molisch*-reakció (1.9.1. kísérlet) módosítása, amelyben a különböző szénhidrát típusok eltérő reakciókészségét használják ki. Bonyolult kondenzációs folyamatban itt is triarilmetán színezék keletkezik. Pozitív próbát jelent a sötétvörös-barna csapadék megjelenése. A csapadék sajátossága, hogy etanolban oldódik.

*Kísérlet:* Kémcsőben 8 csepp *Szelivanov*-reagenshez adjunk 4 csepp 1 %-os szénhidrátoldatot és a kémcsövek tartalmát forraljuk 8-10 másodpercig nyílt lángon, majd hagyjuk lehűlni és figyeljük meg a változásokat! Vizsgáljuk meg a csapadék oldhatóságát etanolban!

*Megjegyzés:* Az aldózok az adott kísérleti körülmények között sokkal lassabban dehidratálódnak, ezért csak hosszas forralás után adnak pozitív próbát.

*Szelivanov-reagens elkészítése:* Oldjunk 0,5 g rezorcint 100 cm<sup>3</sup> tömény sósavban!



## 5.9.9. MONO- ÉS DISZACHARIDOK *BIAL*-PRÓBÁJA

A reakció *pentózok és hexózok gyors megkülönböztetését* teszi lehetővé. Pentózok vagy olyan diszacharidok esetében, melyek savas hidrolízisével pentózok keletkeznek zöldeskék triaril-metán színezék képződik. A reakciólépések hasonlóak az 1.9.1. és 1.9.8. kísérletekben foglaltakhoz. Hexózok esetében is tapasztalunk színreakciót, (zöldessárgától a vörösesbarnáig), de ez nem téveszthető össze a *pentózoknál fellépő jellegzetes zöldeskék színnel*.

*Kísérlet:* Kémcsőben 4 csepp 1 %-os szénhidrátoldathoz adjunk 8 csepp *Bial*-reagenst, majd melegítsük kezdődő forrásig! Hagyjuk lehűlni és figyeljük a színváltozásokat!

*Megjegyzés:* A reakciót orcin-próbának is nevezik.

*Bial-reagens elkészítése:* 0,3 g 1,3-dihidroxi-5-metilbenzolt (orcin) oldjunk 100 cm<sup>3</sup> tömény sósavban és adjunk hozzá 0,3 cm<sup>3</sup> 10 %-os vas(III)-klorid oldatot!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat		
	1.9.7.	1.9.8.	1.9.9.
D-arabinóz			
D-ribulóz			
D-glükóz			
D-fruktóz			
laktóz			
szacharóz			
Ismeretlen			

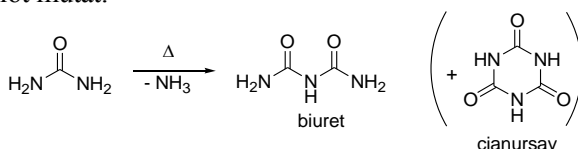
*Az ismeretlenről eldöntendő, hogy:*

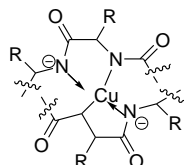
- mono- vagy diszacharid; redukáló vagy nemredukáló, monoszacharidok esetében aldóz vagy ketóz, illetve pentóz vagy hexóz.

## 5.10. AMINOSAVAKKAL ÉS FEHÉRJÉKKEL KAPCSOLATOS KÉMCSŐKÍSÉRLETEK

### 5.10.1. AMINOSAVAK ÉS FEHÉRJÉK KOMPLEXKÉPZÉSI REAKCIÓI

Mind az aminosavak karboxil- és aminocsoportja, mind a peptidok amidkötése jó komplexképző sajátosságokat kölcsönöz a molekulának. Peptidek esetében az amid deprotonálása szükséges, ami erősen lúgos közeg alkalmazását igényli. Ez utóbbi reakció a *biuret-próba* nevet viseli, mivel a karbamid termikus reakciójával nyerhető biuret is hasonló színreakciót mutat.





biuret komplex

A *biuret-próbát* azok a peptidek adják, amelyek legalább két peptidkötést tartalmaznak, dipeptidek és aminosavak (a szerin, hisztidin és treonin kivételével) nem mutatják.

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat		
	Semleges oldat	Lúgos oldat	Savanyítás
aminosav + Cu <sup>2+</sup>			
aminosav + Fe <sup>3+</sup>			
biuret+ Cu <sup>2+</sup>			
albumin+ Cu <sup>2+</sup>			

*Kísélet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> 5 %-os aminosav oldathoz adjunk néhány csepp 10 %-os réz(II)-szulfát-, illetve vas(III)-klorid oldatot! Savanyítsuk meg az oldatokat és figyeljük meg a változást, hasonlítsuk össze a tapasztalatokat *vakpróbával* is!

Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> biuret oldathoz adjunk néhány csepp 10 %-os réz(II)-szulfát oldatot! Ismételjük meg a kísérletet oly módon, hogy 1 cm<sup>3</sup> biuret oldathoz először 0,5 cm<sup>3</sup> 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot, majd néhány csepp 10 %-os réz(II)-szulfát oldatot adunk! Itt is végezzük el a savanyítást!

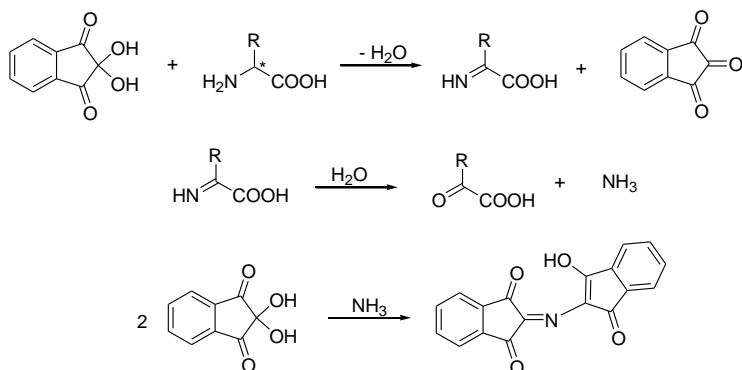
Végezzük el a biuretes kísérletpárt albuminoldattal is!

*Biuret készítése:* Száraz kémcsőbe tegyünk 1 g karbamidot és **fülke alatt** óvatosan hevítsük! Szagoljuk meg a megolvadó anyagból távozó gázt és vizsgáljuk meg nedves pH-papírral! Lehűlés után a maradékot oldjuk fel 10 cm<sup>3</sup> vízben!

*Albuminoldat készítése:* 100 cm<sup>3</sup> tejhez kevergetés közben adjunk 10-15 csepp ecetsavat! 5-10 perces állás után redős szűrőn szűrjük ki a kicsapódott kazeint (ha a szűrlet zavaros, ismételjük meg a szűrést)!

### 5.10.2. NINHIDRIN-PRÓBA

A reakció az  $\alpha$ -aminosavak kimutatásának specifikus reakciója,  $\beta$ -, vagy  $\gamma$ -aminosavak nem adják. Miután a reakcióban az  $\alpha$ -aminosavnak csak az aminocsoportja vesz részt, aciklusos származékok nem, vagy eltérő színnel reagálnak.



*Kísérlet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> 5 %-os aminosav-, illetve fehérjeoldathoz adjunk 3 csepp 0,5 %-os ninhidrin oldatot és forraljuk fel!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat
glicin	
L-alanin	
L-prolin	
albumin	

### 5.10.3. XANTOPROTEIN-REAKCIÓ

Az aromás gyűrűvel (különösen a fenolos hidroxilcsoporttal) rendelkező  $\alpha$ -aminosavakat (pl. fenil-alanin, tirozin, triptofán stb.) tartalmazó fehérjék színreakciója, amely az aromás rész nitrálódásán alapszik.

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> 5 %-os aminosav- illetve fehérjeoldathoz adjunk 6 csepp tömény salétromsavat! Lúgosítsuk meg az oldatokat és figyeljük meg a színváltozásokat!

*Megjegyzés:* **VIGYÁZAT!** Aminosavak esetén exoterm reakció is lejátszódhat!

Vizsgálandó anyag	Tapasztalat		
	1.10.3.	1.10.3. + lúgosítás	1.10.4.
fenol			
glicin			
L-fenilalanin			
L-tirozin			
albumin			

### 5.10.4. MILLON-REAKCIÓ

A tirozin, illetve a tirozin tartalmú fehérjék jellemző reakciója, a szín a tirozin higany(II)-sóitól származik.

*Kísérlet:* Kémcsőben 2 cm<sup>3</sup> 5 %-os aminosav-, illetve fehérje oldathoz adjunk 3 csepp *Millon*-reagenst és óvatosan melegítjük a kémcsöveket! Végezzük el a kísérletet fenol vizes oldatával is!

*Megjegyzés:* A reagens mennyisége kritikus, nagy felesleg esetén a *xantoprotein* reakció átfedhet.

*Millon-reagens készítése:* **Fülke alatt** 1 cm<sup>3</sup> higanyt oldjunk fel 15 cm<sup>3</sup> füstölő salétromsavban, hígítsuk meg 30 cm<sup>3</sup> vízzel és néhány órás állás után szűrjük meg!

### 5.10.5. AROMÁS GYŰRŰT TARTALMAZÓ AMINOSAVAK REAKCIÓJA ALDEHIDEKKEL

A szín az aromás, illetve heteroaromás gyűrű és az aldehidek között lejátszódó kondenzációs reakció eredménye. A folyamat megegyezik a *Molisch*- (1.9.1. kísérlet), *Szelivanov*- (1.9.8. kísérlet), *Bial*-reakciók (1.9.9. kísérlet) záró lépéseivel. A képződő termék színe az alkalmazott aldehyd szerkezetétől függ.

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat	
	AcOH + PhCHO	csak AcOH
L-fenilalanin		
L-triptofán		
L-tirozin		
albumin		

*Kísérlet:* Kémcsőben 0,5 cm<sup>3</sup> 5 %-os aminosav-, illetve fehérjeoldathoz adjunk 1,0 cm<sup>3</sup> ecetsavat és 10 csepp benzaldehidet és óvatosan, a kémcső falán végigsorgatva rétegezzünk alá 1 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat! Figyeljük meg a fázishatáron megjelenő színváltozást!

*Megjegyzés:* A reakció elvégezhető aldehyd használata nélkül is, az ecetsavat szennyező glioxilsav (OHC-COOH) hatására ekkor is észlelhető vörösés vagy zöldesbarna elszíneződés. Ez a kísérleti elrendezés az *Adamkiewicz*-reakció.

### 5.10.6. SAKAGUCHI-REAKCIÓ

A színreakció a guanidino csoporthoz rendelhető, az arginin (és az azt tartalmazó fehérjék) jellemző próbája.

Vizsgálendő anyag	Tapasztalat
glicin	
L-lizin	
L-arginin	
fehérje	

*Kísérlet:* Kémcsőben 1 cm<sup>3</sup> 5 %-os aminosav-, illetve fehérjeoldathoz adjunk 8 %-os nátrium-hidroxid oldatot, 10 csepp 1 %-os 1-naftol-oldatot és végül 0,5 cm<sup>3</sup> nátrium-hipobromit reagens oldatot! Alaposan rázzuk össze és figyeljük meg a színváltozást!

## 5.11. ISMERETLEN VEGYÜLET AZONOSÍTÁSA

Számozott kémcsövek ismeretlen szerves anyagot tartalmaznak szilárd formában vagy híg vizes oldatban. A feladat eldönteni, hogy a kiválasztott kémcső a megadott ismeretlenek közül melyiket tartalmazza. Mindegyik kémcső csak egy ismeretlent tartalmaz.

*Ismeretlenek híg vizes oldatban:*

aceton, anilin, anilínium-klorid, acetecetészter, dietil-amin, N,N-dimetil-formamid, etanol, fahéjsav nátrium-sója, fenol, fruktóz, glicerin, glükóz, nátrium-benzoát, szalicilsav

*Szilárd ismeretlenek:*

anilínium-klorid, fahéjsav nátrium-sója, fenol, fruktóz, glükóz, nátrium-benzoát, szalicilsav

*Javasolt reagensek:*

desztillált víz  
5 %-os nátrium-hidroxid-oldat  
brómos víz  
2 %-os diklórmétános brómoldat  
1 %-os kálium-permanganát-oldat  
telített etanolos ezüst-nitrát-oldat  
1:1 hígítású salétromsavoldat  
5 %-os ezüst-nitrát-oldat  
tömény ammóniaoldat  
2.5 %-os vas(III)-klorid-oldat  
10 %-os réz(II)-szulfát-oldat  
*Tollens*-reagens  
*Fehling*-reagens  
*Szelivanov*-reagens

*Javasolt módszer az ismeretlen meghatározására:*

*Szilárd ismeretlen esetén* az oldékonysági táblázat alapján végezzük el az oldódási próbákat vízben (pH-vizsgálat), híg savban, híg lúgban, stb.! Ezután a javasolt reagensek segítségével, a már ismert kimutatási próbák birtokában kísérjük meg azonosítani az ismeretlen szerves vegyületet!

*Híg vizes oldat esetén* is először a pH-vizsgálatot végezzük el, majd ezt kövesse a híg sav, illetve híg lúg hatására bekövetkező változások feljegyzése.

## Szerves vegyületek csoportosítása oldékonysági viselkedésük alapján

Az alábbi vegyületek alacsony szénatomszámú tagjai				
<b>I.</b>	<b>Vízben és éterben is oldódik</b>	Alkoholok Aldehidek Ketonok Karbonsavak	Észterek Fenolok Savanhidridek Aminok	Nitrilek Polohidroxifenolok
<b>II.</b>	<b>Vízben oldódik, de éterben nem</b>	Többértékű savak és hidroxivak	Glikolok, többértékű alkoholok, polihidroxi aldehidek és ketonok	Szulfonsavak Sók
<b>III.</b>	<b>5%-os NaOH oldatban oldódik</b>	Savak Fenolok Imidek Néhány primer és szekunder nitrovegyület	Oximok Tiolok tiofenolok Szulfonsavak, aminoszulfonsavak szulfonamidok	Néhány diketon és □-ketoészter
<b>IV.</b>	<b>5%-os sósav oldatban oldódik</b>	Primer aminok Szekunder alifás és alkil-ari-aminok	Alifás és alkil-aril-tercier-amin	Hidrazonok
<b>V.</b>	<b>Ként, nitrogént nem tartalmaz, csak tömény kénsavban oldódik</b>	Telítetlen szénhidrogének Alkilezett aromás szénhidrogének	Alkoholok Aldehidek Ketonok Észterek Anhidridek	Éterek és acetálok Laktonok Savhalogenidek
<b>VI.</b>	<b>Ként, nitrogént nem tartalmaz, tömény kénsavban nem oldódik</b>	Telített alifás szénhidrogén Cikloalkánok Aromás szénhidrogének	Halogénezett telített szénhidrogén, cikloalkán és aromás szénhidrogén	Diaril-éterek
<b>VII.</b>	<b>Ként, nitrogént tartalmazó, az I-VI sorban nem szereplő</b>	Tercier nitrovegyületek Amidok Aldehyd és keton származékok	Nitrilek Nitrozo-, azo-, hidrazovegyületek Szulfonok Szulfidok	Szulfátok Szekunder aminok szulfonamidjai

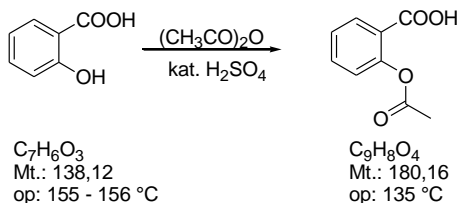






### 6.1.3. ACETIL-SZALICILSAV

*Nukleofil szubsztitúció karbonil szénatomon; acetilezés*



Felhasznált anyagok:	szalicilsav	1 g
	ecetsavanhidrid	1,4 cm <sup>3</sup>
	cc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 csepp
	ecetsav	

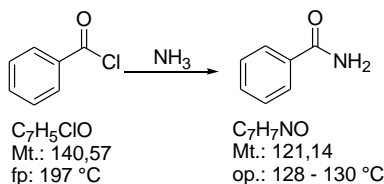
Egy 50 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba bemérünk 1 g szalicilsavat és 1,4 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidridet, hozzáadunk 2 csepp cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-vat. Vízfürdön visszafolyós hűtő alatt 20 percig 60 °C-on tartjuk. Ezután hozzáadunk 15 cm<sup>3</sup> vizet és szobahőmérsékletre hűtjük. A kivált csapadékot Büchner-tölcséren kiszűrjük. A nyersterméket kristályosítjuk át vízből. Ellenőrizzük a nyerstermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen egyszerű kémcsökísérlettel igazolható a reakció végbemenetele?
2. Milyen gyógyászatban alkalmazott szalicilsav-származékokat ismer?

### 6.1.4. BENZAMID

*Nukleofil szubsztitúció karbonil szénatomon; savamid képzés*



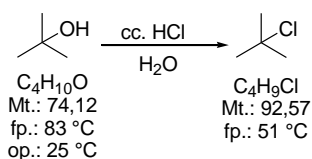
Felhasznált anyagok:	benzoil-klorid	2,0 cm <sup>3</sup>
	25 %-os ammóniaoldat	10 cm <sup>3</sup>

Fülke alatt keverővel és csepegtető tölcsérrrel ellátott háromnyakú lombikba tegyünk 10 cm<sup>3</sup> 25 %-os ammóniaoldatot és 10 cm<sup>3</sup> vizet. Hűtsük kívülről jeges-vizes fürdővel, és kevertetés közben 15 perc alatt csepegtessünk be 2,0 cm<sup>3</sup> benzoil-kloridot. Az adagolás befejeztével távolítsuk el a hűtőfürdőt, és további 10 percig folytassuk a keverést. Ez alatt szereljük össze a vákuumszűréshez szükséges berendezést. Szűrjük le



### 6.1.6. *tert*-BUTIL-KLORID

Nukleofil szubsztitúció ( $S_N1$ ); alkil-halogenid előállítás



Felhasznált anyagok: *tert*-butil-alkohol 10,0 cm<sup>3</sup>  
cc. sósavoldat 25,0 cm<sup>3</sup>  
nátrium-hidrogénkarbonát  
nátrium-klorid  
kalcium-klorid (vízmentes)

Választótölcsérben 10,0 cm<sup>3</sup> *tert*-butil-alkohol és 25,0 cm<sup>3</sup> tömény sósavoldat elegyét rázzuk erősen 5 percig, majd hagyjuk állni. A szételegyedés befejeződése után válasszuk szét a fázisokat. A szerves fázist mossuk először telített nátrium-hidrogénkarbonát-, majd telített nátrium-klorid oldattal, és szárítsuk meg kalcium-kloridon. (**VIGYÁZAT!** *A vizes-savas és a szerves fázis nem kellő alaposággal elvégzett elválasztása esetén a nátrium-hidrogénkarbonátos mosásnál CO<sub>2</sub> gáz fejlődés következhet be, ami "kifújhatja" az elegyet a választótölcsérből.*) Szárítás közben szereljük össze a következő művelethez a desztilláló készüléket! Szűrjük ki redős szűrőn a szárítószert, és a folyadékot frakcionáltan desztilláljuk légköri nyomáson a 49-51 °C-on desztilláló frakciót szedve főpárlatként. A desztillált termék mennyisége 6-7 cm<sup>3</sup>.

*A preparátum kémcsőváltozata:*

Kémcsőben 1,0 cm<sup>3</sup> *tert*-butanol és 3,0 cm<sup>3</sup> tömény sósav elegyét rázogassuk 5 percig, majd hagyjuk 20 percig állni. A kezdetben homogén reakcióelegy először megzavarosodik, majd állás közben két fázisra válik szét. A termék a felső fázis, amit Pasteur-pipetta segítségével összegyűjtünk és egy száraz kémcsőben borsónyi kalcium-kloridon megszáritunk.

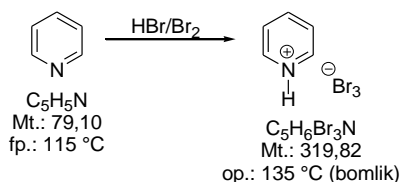
Mérjük meg a termék forráspontját mikro forráspontmérő készülékben.

*Kérdések:*

1. A 3-metil-2-butanolból hasonló körülmények között 2-bróm-2-metil-bután képződik. Értelmezze a reakciót!
2. Milyen egyéb reagenssel lehet alkoholokat alkil-halogeniddé alakítani?
3. A protonáláson kívül milyen más módon lehet az alkoholos hidroxilt jól távozó csoporttá alakítani?
4. Milyen egyéb módszereket ismer alkil-halogenidek előállítására?

### 6.1.7. PIRIDINIUM-BROMID-PERBROMID (PBP)

*Aminok sav-bázis reakciója*



A PBP ( $C_5H_5N^+HBr_3^-$ ) szilárd, könnyen kezelhető vörös kristályos anyag. Brómozó reagensként való alkalmazása kevésbé veszélyes, mint a jégecetes brómoldat vagy a telített brómos víz.

Felhasznált anyagok:	piridin	15,0 cm <sup>3</sup>
	HBr (48 %)	30 cm <sup>3</sup>
	bróm	25,0 g
	ecetsav	

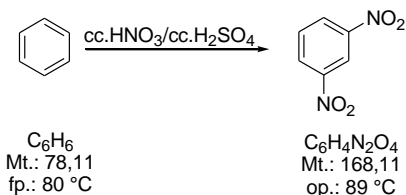
Egy visszafolyós hűtővel és keverővel ellátott 150 cm<sup>3</sup>-es háromnyakú gömb-lombikba bemérünk 15,0 cm<sup>3</sup> piridint és 30 cm<sup>3</sup> hidrogén-bromidot. Külső vizes hűtés és keverés közben hozzácepegtetünk 25,0 g elemi brómot (**Fülke, gumikesztyű!**). A képződött kristályokat szűrjük, ecetsavval mossuk, majd 100 cm<sup>3</sup> ecetsavból átkristályosítjuk (kitermelés kb. 33 g).

*Kérdések:*

- 1.) Jellemezze a különböző rendű aminok sav-bázis tulajdonságát!
- 2.) Mi a teendő Br<sub>2</sub> -sérülés esetén?

### 6.1.8. 1,3-DINITROBENZOL

*Aromás elektrofil szubsztitúció; nitrálás*



Felhasznált anyagok:	benzol	2,0 cm <sup>3</sup>
	füstölgő salétromsav	4,0 cm <sup>3</sup>
	cc. kénsav	6,0 cm <sup>3</sup>
	metanol	

**FIGYELEM!** A nitrálást feltétlenül fülke alatt kell végezni!

A mechanikus keverővel, visszafolyó hűtővel és csepegtető tölcserrel ellátott háromnyakú lombikba helyezzük el a 6,0 cm<sup>3</sup> tömény kénsavból és 4,0 cm<sup>3</sup> *füstölgő* salétromsavból előzetesen, külön lombikban (!) elkészített nitrálóelegyet. (**VIGYÁZAT!** *A védőszemüvegen kívül a gumikesztyű viselése is kötelező!*). A kevertetett nitrálóelegybe csepegtessünk be szobahőmérsékleten 5 perc alatt 2,0 cm<sup>3</sup> benzolt. Tegyük a lombik alá 100 °C-os vízfürdőt, és 30 percig kevertessük ezen a hőfokon a reakcióelegyet. A szobahőmérsékletre hűtött elegyet kevergetés közben öntsük 150 cm<sup>3</sup> jeges vízbe, és szűrjük ki a kivált szilárd terméket. Vízrel mossuk semlegesre, szárítsuk meg, és mérjük meg a tömegét. Kristályosítsuk át a nyersterméket metanolból. (3 g 1,3-dinitro-benzol nyerstermékhez 20-25 cm<sup>3</sup> metanol szükséges). Az átkristályosított termék mennyisége 2-2,5 g. Ellenőrizzük a nyerstermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), határozzuk meg az olvadáspontját!

*A preparátum kémcsőváltozata:*

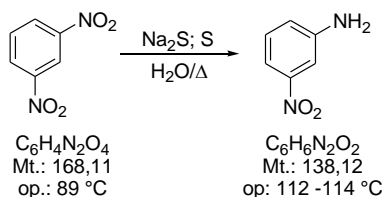
100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban óvatosan keverjük össze 2,0 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat és 2,0 cm<sup>3</sup> *füstölgő* salétromsavat fülke alatt gumikesztyűben, majd helyezzük hideg vízbe a lombikot. Mérjük ki egy kémcsőbe 0,5 cm<sup>3</sup> benzolt, és Pasteur-pipetta segítségével három egyenlő részletben adjuk a nitrálásavhoz. Az egyes részletek hozzáadása után jól rázzuk össze a lombikot, és hűtsük vízzel. A beadagolás kb. 5 percet vesz igénybe, majd ezt követően 10 percig 100 °C-os vízfürdön melegítjük a reakcióelegyet. Lehűtés után öntsük a lombik tartalmát 30 cm<sup>3</sup> jeges vízbe. A kivált sárga csapadékot szűrjük ki vákuumban, és mossuk meg kétszer vízzel. Ellenőrizzük a termék tisztaságát vékonyrétegekromatográfiás módszerrel, illetve olvadáspont meghatározással!

*Kérdések:*

1. Megfelelő szubsztrátumokat tömény salétromsavval is nitrálhatunk. Milyen anyagoknál lehetséges ez, és hogyan keletkezik a nitróniumion?
2. Az aromás gyűrű szubsztituensei az elektrofil szubsztitúció sebességére és a belépő szubsztituens helyére hatást gyakorolnak. Ismertesse ezeket és a szubsztituensek csoportosítását!
3. Mi az aromás nitrovegyületek szintetikus jelentősége?

### 6.1.9. 3-NITROANILIN

*Parciális redukció*



Felhasznált anyagok: 1,3-dinitro-benzol 2,0 g  
 kristályos nátrium-szulfid 3,0 g

(nátrium-szulfid-nonahidrát)  
kénpor 0,8 g

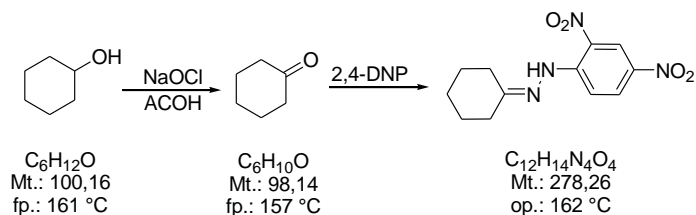
Mechanikus keverővel, visszafolyó hűtővel és csepegtető tölcserrel ellátott háromnyakú lombikban szuszpendáljunk fel 2,0 g 1,3-dinitro-benzolt 100 cm<sup>3</sup> vízben. Indítsuk meg a keverést és melegítsük forrásig az elegyet. 3,0 g kristályos nátrium-szulfid 10 cm<sup>3</sup> vízzel készült oldatát öntsük a csepegtető tölcserbe. A forrásban levő reakcióelegyhez négy, nagyjából egyenlő részre osztva és felváltva adagoljunk 0,8 g kénport és a nátrium-szulfid oldatot. (A ként a csepegtetőtölcserét kivéve portölcserén keresztül adagoljuk, majd a helyezzük vissza a csepegtetőtölcserét és adjuk be az következő oldatrészletet is. Az egyes kénpor-részletek között tartunk 5-5 perc szünetet.) Az adagolás befejezése után további 20-30 percig forraljuk és kevertessük a reakcióelegyet. (Ez idő alatt készítsük elő a vákuumszűréshez szükséges berendezést.) A reakcióidő letelte után forrón szűrjük ki a reakciókeverékből a reagálatlan kénport. A szűrletből lehűlés során kiválik a nyers termék. Szűrjük ki a kristályos kiválást, mossuk kevés hideg vízzel, majd szárítás nélkül kristályosítsuk át vízből. Az átkristályosított termék mennyisége kb. 1,5 g. Ellenőrizzük a nyers termék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 1:4) és határozzuk meg a kristályosított termék olvadáspontját!

#### Kérdések:

1. Hogyan cserélhető ki az aromás aminocsoport más szubsztituensekre?
2. Milyen egyéb módszereket ismer a nitrocsoport redukciójára?
3. Milyen köztitermékeken keresztül játszódik le a fémekkel, savas közegben végzett redukció?
4. Milyen gyakorlati/gyógyászati szempontból fontos aromás aminocsoportot tartalmazó származékokat ismer?

#### 6.1.10. CIKLOHEXANON ÉS CIKLOHEXANON-(2,4-DINITROFENIL)-HIDRAZON

*Szekunder alkohol oxidációja és kondenzáció (eliminációval kísért nukleofil addíció)*



Felhasznált anyagok:

ciklohexanol	1,0 cm <sup>3</sup>
háztartási hypó	25 cm <sup>3</sup>
ecetsav	2,5 cm <sup>3</sup>
diklór-metán	30 cm <sup>3</sup>
20 cm <sup>3</sup> 2,4-dinitro-fenil-hidrazin reagensoldat	
nátrium-hidrogénkarbonát	
magnézium-szulfát (vízmentes)	

100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba mérjük be 1,0 cm<sup>3</sup> ciklohexanolt és 2,5 cm<sup>3</sup> ecetsavat, majd helyezük jeges-vizes hűtőfürdőbe. Kevertessük a hideg oldatot mágneses keverővel, és csepegtető tölcserből 10 perc alatt cseppenként adjunk hozzá 25 cm<sup>3</sup> háztartási hypót. Ezután távolítsuk el a hűtőfürdőt, és további 30 percig szobahőmérsékleten folytassuk a kevertetést. A reakcióelegyet öntsük át a választótölcserbe, extraháljuk 2 x 15 cm<sup>3</sup> diklór-metánnal. Az egyesített diklór-metános fázisokat mossuk 2 x 10 cm<sup>3</sup> 5 %-os nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, és szárítsuk meg vízmentes magnézium-szulfáton. 20-30 perces várakozás után szűrjük ki a szárítószeret és rotációs vákuumbepárlón távolítsuk el az extrahálószeret.

*Hidrazonképzés:*

100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba tegyünk 20 cm<sup>3</sup> 2,4-dinitro-fenil-hidrazin reagensoldatot. A mágneses keverővel kevertetett reagenshez pipetából csepegtessük hozzá az előzőekben nyert diklór-metán-mentes reakcióelegyet. Szűrjük ki a kivált színes szilárd anyagot, és mossuk meg vízzel. Az oxoszármazék mennyisége kb. 0,2 g. Szárítás után ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1) és határozzuk meg az olvadás-pontját!

**(2,4-Dinitrofenil)-hidrazin reagens készítése:** 50 g 2,4-dinitro-fenil-hidrazint oldjunk fel 100 cm<sup>3</sup> cc. sósavoldatban, és adjunk hozzá 900 cm<sup>3</sup> metanolt.

*A preparátum kémcsőváltozata:*

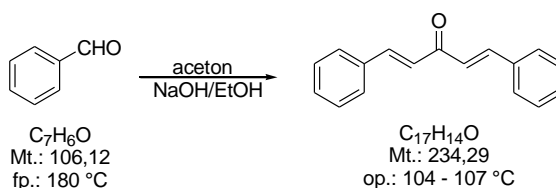
Kémcsőben keverjük össze 0,2 cm<sup>3</sup> ciklohexanolt és 0,5 cm<sup>3</sup> ecetsavat. Az oldathoz 10 perc alatt részletekben rázogatós közben adjunk 5 cm<sup>3</sup> háztartási hypót, majd 20 percen át szobahőmérsékleten hagyjuk állni. A képződő folyékony halmazállapotú ciklohexanont 2,4-dinitro-fenil-hidrazon formájában izoláljuk. Adjunk a reakcióelegyhez 2 cm<sup>3</sup> diklór-metánt, és jól rázzuk össze. Rövid állás után a kémcső tartalma két fázisra válik szét. Az alsó, diklór-metános fázis tartalmazza a ciklohexanont, amit Pasteur-pipetta segítségével vigyünk át egy másik kémcsőbe. A ciklohexanon oldathoz adjunk 4 cm<sup>3</sup> 2,4-dinitro-fenil-hidrazin reagenst. Szűrjük ki a terméket, és mossuk meg vízzel. Szárítás után ellenőrizzük a tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1) és olvadáspont méréssel!

*Kérdések:*

1. Milyen reagensekkel oxidálhatók az alkoholok, hogyan befolyásolja az alkohol szerkezet az oxidálhatóságot?
2. Milyen egyéb oxoreagenseket ismer?

### 6.1.11. 1,5-DIFENIL-1,4-PENTADIÉN-3-ON (DIBENZILIDÉN-ACETON)

*Aldol kondenzáció; Claisen-Schmidt-reakció*



Felhasznált anyagok:	benzaldehyd	4,3 cm <sup>3</sup>
	acetone	1,6 cm <sup>3</sup>
	nátrium-hidroxid	4,17 g
	96 %-os etanol	32 cm <sup>3</sup>

Csepegtető tölcserrel, mechanikus keverővel és hőmérővel ellátott háromnyakú lombikban 4,17 g nátrium-hidroxid 42 cm<sup>3</sup> vízzel és 32 cm<sup>3</sup> 96 %-os etanollal készült oldatához erőteljes keverés mellett csepegtessük hozzá 4,3 cm<sup>3</sup> benzaldehyd és 1,6 cm<sup>3</sup> acetone elegyének egyik felét. A becsepegtetés közben hűtsük a lombikot jeges vizes fürdővel, és az adagolást olyan ütemben végezzük, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne emelkedjen 20 °C fölé. Az első részlet beadagolása után kevertessük 15 percig, majd csepegtessük be a benzaldehyd-acetone keverék másik felét is. További 30 perces kevertetés után szűrjük le a kivált szilárd anyagot. Hideg vízzel mossuk semlegesre, majd szárítás után mérjük meg a tömegét. Kristályosítsuk át a nyerstermék metanolból. Ellenőrizzük a nyerstermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az átkristályosított anyag olvadáspontját!

*A preparátum kémcsőváltozata:*

Keverjük össze kémcsőben 0,4 cm<sup>3</sup> benzaldehydet és 0,15 cm<sup>3</sup> acetone, majd adjunk az elegyhez 5 cm<sup>3</sup> előre elkészített katalizátor oldatot (0,28 g nátrium-hidroxid 3,0 cm<sup>3</sup> vízben és 2 cm<sup>3</sup> 96 %-os etil-alkoholban oldva). A reakcióelegyet jól rázzuk össze, és üvegbottal végzett gyakori kevergetés mellett 30 percig hagyjuk állni szobahőmérsékleten. A kivált sárga kristályos terméket vákuumban szűrjük ki, és mossuk meg 2x2 cm<sup>3</sup> vízzel. Szobahőmérsékleten szárítsuk meg, majd ellenőrizzük a termék tisztaságát vékonyrétegekromatográfias módszerrel (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve olvadáspont meghatározással!

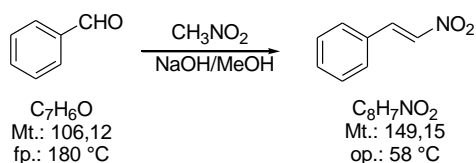
*Kérdések:*

1. Az addíciós lépést követő vízelimináció nem mindig játszódik le. Melyek azok a szerkezeti sajátosságok, amelyek a kettős kötés kialakulását elősegítik?
2. A két különböző alifás aldehyd vagy ketone között lejátszódó reakciónak nincsen számottevő preparatív jelentősége. Miért?
3. Milyen hasonló mechanizmus szerint lejátszódó báziskatalizált kondenzációs reakciókat ismer?



### 6.1.12. *transz*-1-FENIL-2-NITRO-ETÉN ( $\beta$ -NITRO-SZTIROL)

*Aldol kondenzáció; Claisen-Schmidt-reakció*



Felhasznált anyagok:	benzaldehyd	5,1 cm <sup>3</sup>
	nitro-metán	2,7 cm <sup>3</sup>
	nátrium-hidroxid	2,1 g
	metanol	10 cm <sup>3</sup>
	4 M sósavoldat	25 cm <sup>3</sup>

Csepegtető tölcserrel, mechanikus keverővel és hőmérővel ellátott háromnyakú lombikban külső vizes hűtés mellett kevertessük 2,7 cm<sup>3</sup> nitro-metán, 5,1 cm<sup>3</sup> benzaldehyd és 10 cm<sup>3</sup> metanol elegyét! Csepegtessük hozzá 2,1 g nátrium-hidroxid 8 cm<sup>3</sup> vízzel készült oldatát olyan ütemben, hogy a reakcióelegy hőmérséklete ne emelkedjen 20 °C fölé (15-20 perc)! *(Az első néhány cm<sup>3</sup> lúgoldat adagolását lassan végezzük, mivel egy rövid indukciós periódus után a hőmérséklet megugorhat. Ilyen esetben kevés tört jég hozzáadásával csökkenthetjük a hőmérsékletet.)* Az adagolás befejezése után hagyjuk állni 15 percig a reakcióelegyet. Kémcsőbe vegyünk ki egy kis mintát és adjunk hozzá vizet. Amennyiben zavarosodás nélkül tisztán oldódik, feldolgozhatjuk az elegyet. Feldolgozásként adjunk kb. 35-40 cm<sup>3</sup> jeges vizet a kevertetett szuszpenzióhoz, a hőmérsékletet tartjuk 5 °C körül. A kapott hideg oldatot csorgassuk lassan, folytonos keverés közben főzőpohárba helyezett 25 cm<sup>3</sup> 4 mól/dm<sup>3</sup> töménységű sósav-oldathoz. A sárgásfehér kiválást annak leülepedése után szűrjük le és vízzel mossuk savmentesre. Szárítás után mérjük meg a szilárd anyag tömegét, a nyerstermékot kristályosítsuk át kevés metanolból. Ellenőrizzük a nyerstermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve határozzuk meg az átkristályosított anyag olvadáspontját!

*A preparátum kémcsőváltozata:*

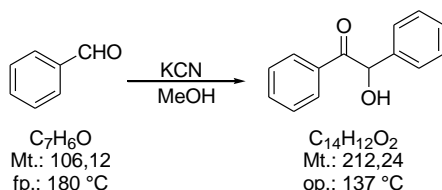
Tegyünk kémcsőbe 2 cm<sup>3</sup> metanol, adjunk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup> nitro-metánt és 1,0 cm<sup>3</sup> benzaldehydet. A kémcsövet állítsuk jeges vízbe és lehülés után adjuk hozzá az előre elkészített és lehűtött nátrium-hidroxid oldatot (0,4 g NaOH 0,6 cm<sup>3</sup> vízben oldva). Fehér csapadék válik le, melyet kevergetés közben 15 percig hagyjunk állni a hűtőfürdőben. Ezután adjunk hozzá 7 cm<sup>3</sup> vizet és az így kapott oldatot hűtés közben öntsük hozzá 5 cm<sup>3</sup> 1:1 hígítású sósavoldathoz. Sárga, olajos csapadék válik le, amiről az anyalúgot leöntjük (dekantáljuk). A csapadékot még kétszer 5 cm<sup>3</sup> vízzel eldörzsöljük és dekantáljuk. A maradékhoz 1 cm<sup>3</sup> etanolt adva az olajos csapadék szűrhetővé válik. Szűrjük ki az anyagot és levegőn szobahőmérsékleten szárítsuk meg! Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével, illetve olvadáspont meghatározással!

*Kérdések:*

1. A nitrocsoport helyén milyen más funkciós csoporto(ka)t tartalmazó vegyületek adnak hasonló reakciót?
2. Hogyan megy végbe a savas dehidratálás?
3. Értelmezze az  $\alpha$ -hidrogént tartalmazó alifás nitrovegyületek savasságát!

### 6.1.13. BENZOIN

*Aciloin dimerizáció*



Felhasznált anyagok:    benzaldehid                    1,0 cm<sup>3</sup>  
                                   katalizátoroldat                    5,0 cm<sup>3</sup>

**FÜLKE** alatt egy 25 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba mérjük be 1,0 cm<sup>3</sup> frissen desztillált benzaldehidet és 5,0 cm<sup>3</sup> előre elkészített katalizátoroldatot. A reakcióelegyet forraljuk 15 percig vízfürdön visszafolyós hűtő alatt, majd hűtjük le szobahőmérsékletre. Szűrjük ki a nyersterméket és kristályosítsuk át metanolból. Ellenőrizzük a nyers termék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve határozzuk meg az átkristályosított anyag olvadáspontját!

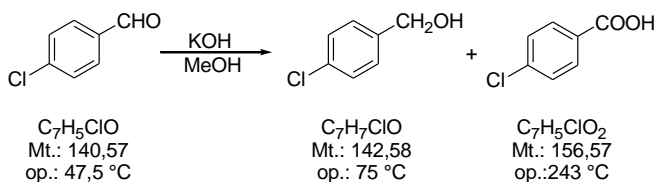
**Katalizátor oldat készítése:** 1,0 g kálium-cianidot feloldunk 10 cm<sup>3</sup> vízben és hozzáadunk 15 cm<sup>3</sup> etil-alkoholt. **VIGYÁZAT! A kálium-cianid erős mérég!**

*Kérdések:*

1. Mi a katalizátor szerepe?
2. Mi képződik a formaldehid aciloin típusú reakciójában?
3. Milyen oxovegyületek adják az aciloin dimerizációt?

### 6.1.14. 4-KLÓRBENZOESAV ÉS 4-KLÓR-BENZIL-ALKOHOL

*Cannizzaro-reakció*





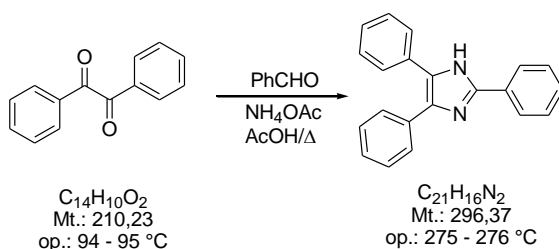
az elegyet 1 órán keresztül, majd öntsük 20 cm<sup>3</sup> jeges vízbe. Szűrjük meg a reakcióelegyet redős szűrőn, majd a szűrletet hűtés közben ammónia-oldattal lúgosítsuk meg (a pH-t ellenőrizzük!). A kivált terméket szűrjük ki és mossuk meg vízzel. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatószer: toluol/etilacetát/ecetsav = 8:2:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Mi hexametilén-tetramin szerepe, írja fel a bomlási reakcióját!
2. Milyen gyűrűszerkezete van a hexametilén-tetraminnak?
3. Jellemezze az imidazol sav-bázis sajátosságait!

### 6.1.16. 2,4,5-TRIFENILIMIDAZOL

*Nukleofil addíció gyűrűzárással*



Felhasznált anyagok:	benzil	0,4 g
	benzaldehyd	0,2 g
	NH <sub>4</sub> OAc	1,2 g
	jégecet	10 cm <sup>3</sup>

Tegyünk egy 25 cm<sup>3</sup>-es visszafolyós hűtővel ellátott gömblombikba 0,4 g benzilt, 0,2 g benzaldehydet, 1,2 g ammónium-acetátot és 10 cm<sup>3</sup> jegécezet. Forraljuk az elegyet 1 órán keresztül, majd öntsük 20 cm<sup>3</sup> jeges vízbe. A termék kristályos formában kiválik. Szűrjük meg és mossuk meg 3 x 2cm<sup>3</sup> vízzel. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatószer: toluol/etilacetát/ecetsav = 8:2:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

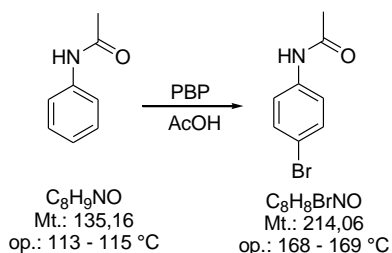
*Kérdések:*

1. Mi a reakció mechanizmusa?
2. Milyen biológiai szerepük van az imidazoltartalmú vegyületeknek?

## 6.2. MIKRO LÉPTÉKŰ ÉS KÉMCSŐPREPARÁTUMOK

### 6.2.1. 4-BRÓM-ACETANILID

*Aromás elektrofil szubsztitúció*



Felhasznált anyagok:	acetanilid	0,5 g
	jégecet	4,0 cm <sup>3</sup>
	piridínium-bromid-perbromid	1,6 g
	telített nátrium-hidrogén-szulfid-oldat	2 cm <sup>3</sup>

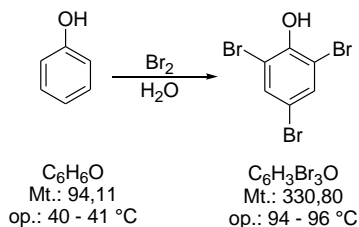
Egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban 4 cm<sup>3</sup> jégecetben feloldunk 0,5 g acetanilidet, hozzáadjuk az 1,6 g piridínium-bromid-perbromid (PBP) reagenst, majd **fülke alatt** 10 percre 60 °C-os vízfürdőbe helyezzük. Időnként keverjük meg üvegbottal a reakcióelegyet. Ezután adjuk hozzá 15 cm<sup>3</sup> víz és 2 cm<sup>3</sup> telített nátrium-hidrogénszulfid-oldat keverékét, és 5 percre tegyük jeges vizes fürdőbe. A kristályok leválása után a terméket szűrjük, vízzel mossuk, majd szárítjuk. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: etil-acetát/ toluol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Miért csak monoszubsztituált termék képződik a fenti reakcióban?
2. Mi a nátrium-hidrogénszulfid szerepe?

### 6.2.2. 2,4,6-TRIBRÓM-FENOL

*Aromás elektrofil szubsztitúció*

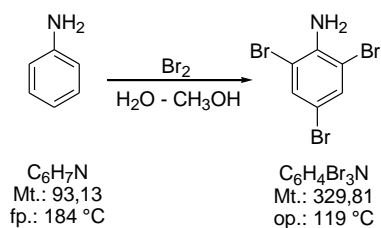


Felhasznált anyagok:	fenol	0,1 g
	kálium-bromidos brómoldat	



#### 6.2.4. 2,4,6-TRIBRÓMANILIN

Aromás elektrofil szubsztitúció



Felhasznált anyagok: anilin 0,1 cm<sup>3</sup>  
tömény sósav 0,1 cm<sup>3</sup>  
jégecetes brómoldat

Mérjük ki a kémcsőbe 0,1 cm<sup>3</sup> anilint és adjunk hozzá 5 cm<sup>3</sup> vizet, majd 0,1 cm<sup>3</sup> tömény sósavat. Összerázás után homogén oldatot kapunk. Állítsuk a kémcsövet hideg vízbe és **fülke alatt, gumikesztyűben** adjunk hozzá 10 csepp jégecetes brómoldatot. A szürkésfehér csapadékot szűrjük ki, vízzel kétszer mossuk meg, majd szárítsuk. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

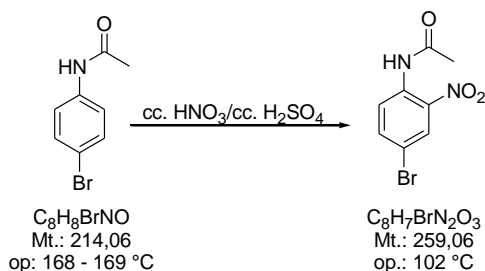
**Jégecetes Br<sub>2</sub>-oldat készítése:** Oldjunk fel 5 cm<sup>3</sup> jégecetben 2,5 cm<sup>3</sup> brómot (**fülke, gumikesztyű!**).

*Kérdések:*

1. Hogyan befolyásolja az aminocsoport az elektrofil szubsztitúciós reakciót?
2. Miért nem oldódik sósavban a termék?

#### 6.2.5. 4-BRÓM-2-NITROACETANILID

Aromás elektrofil szubsztitúció



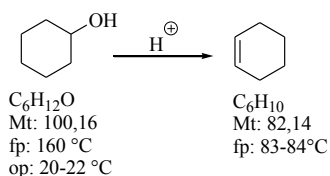
Felhasznált anyagok: 4-bróm-acetanilid 0,3 g  
cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4,5 cm<sup>3</sup>  
nitráló elegy (10 csepp cc. HNO<sub>3</sub>+15 csepp cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)





## 6.2.7. CIKLOHEXÉN

Elimináció, alkoholok savkatalizált dehidratálása



Felhasznált anyagok:      ciklohexanol                      0,5 cm<sup>3</sup>  
   85 %-os foszforsav                      1,0 cm<sup>3</sup>

Hickman-feltéttel ellátott 5 cm<sup>3</sup>-es lombikba helyezzünk 0,5 cm<sup>3</sup> ciklohexanolt, 1 cm<sup>3</sup> foszforsavat (és forrkövet). Homokfürdön 15-20 percen át melegítsük 150 °C-on. Lehűlés után *Pasteur*-pipetta segítségével vigyük át kémcsőbe a Hickman-feltét gallérjában összegyűlő terméket.

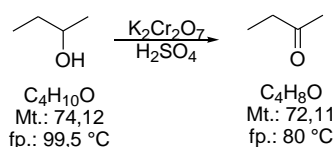
Mérjük meg a kapott anyag forráspontját, és mutassuk ki a kettőskötés jelenlétét brómmal, illetve *Baeyer*-próbával. Egy-egy kémcsőben készítsünk oldatot a kapott termékből oly módon, hogy 2 csepp anyagot oldunk 0,5 cm<sup>3</sup> diklór-metánban, illetve 0,5 cm<sup>3</sup> acetonban. Az egyikhez adjunk 4 csepp 2 %-os diklór-metános brómdidot (fülke alatt!), a másikhoz pedig 1 csepp 1 %-os kálium-permanganát oldatot.

*Kérdések:*

1. Milyen más reakcióval állítható elő a termék?
2. Milyen vegyületek keletkeznek a kettőskötés kimutatásakor?

## 6.2.8. BUTÁN-2-ON

Alkohol oxidációja



Felhasznált anyagok:      2-butanol                      1,5 cm<sup>3</sup>  
   cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>                      2,2 cm<sup>3</sup>  
   kálium-dikromát                      1,2 g

Egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikban oldjunk fel 1,2 g kálium-dikromátot 3 cm<sup>3</sup> vízben és az oldathoz külső hűtés mellett csepegtessünk hozzá 2,2 cm<sup>3</sup> cc. kénsavat. Egy 10 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba tegyünk 1,5 cm<sup>3</sup> 2-butanol és 2 cm<sup>3</sup> vizet. Ezután óvatosan, kevergetés közben *Pasteur*-pipettával adjuk hozzá az előzőleg elkészített savas dikromát-oldatot. A becsepegtetést követően tegyünk Hickman-feltétet a lombikra és 100°C-os homokfürdön melegítsük a reakcióelegyet. A képződő 2-butanon kidesztillál a

reakcióelegyből és összegyűlik a feltét gallérjában, ahonnan Pasteur pipetta segítségével vigyük át egy kémcsőbe. Adjunk a termékhez 2,4-dinitro-fenil-hidrazin reagenst, szűrjük ki a képződött hidrazonszármazékot és határozzuk meg az olvadáspontját.

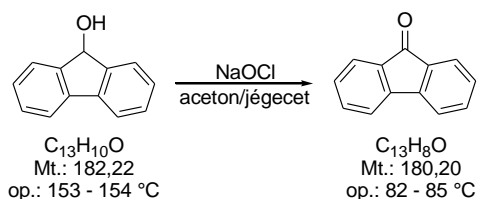
**2,4-Dinitro-fenil-hidrazin reagens készítése:** 5,0 g 2,4-dinitro-fenil-hidrazint oldjunk fel 10 cm<sup>3</sup> cc. sósavoldatban, és adjunk hozzá 90 cm<sup>3</sup> metanolt.

*Kérdések:*

1. Milyen más módszerrel lehet ketonokat előállítani?
2. Milyen termékek képződnének savas kálium-permanganátos oxidáció esetén?

### 6.2.9. 9-FLUORENON

*Alkohol oxidációja*



Felhasznált anyagok:	9-fluorenone	0,1 g
	jégecet	0,4 cm <sup>3</sup>
	aceton	6,0 cm <sup>3</sup>
	5%-os nátrium-hipoklorit-oldat	2,5 cm <sup>3</sup>
	hexán	9,0 cm <sup>3</sup>
	5%-os nátrium-hidrogén-karbonát-oldat	3 cm <sup>3</sup>

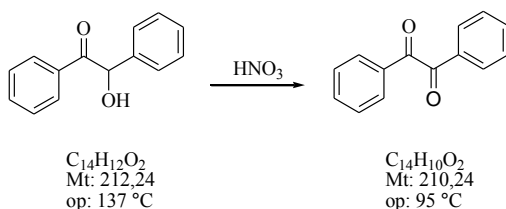
Egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban oldjunk fel 0,1 g 9-fluorenone-t 6,0 cm<sup>3</sup> acetonban, adjunk hozzá 0,4 cm<sup>3</sup> jégecet, majd három részletben összesen 2,5 cm<sup>3</sup> 5%-os nátrium-hipoklorit-oldatot. A beadagolások között öt-öt percig kevertessük a reakcióelegyet, majd extraháljuk 3x3 cm<sup>3</sup> hexánnal. A hexános fázist mossuk 3 cm<sup>3</sup> 5%-os nátrium-hidrogénkarbonát-oldattal, majd 3 cm<sup>3</sup> vízzel és szárítsuk meg nátrium-szulfáton. Bepárlás után sárga kristályos terméket nyerünk. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy : toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen egyszerű kémcsőpróbával igazolható a reakció végbemenetele?
2. Milyen más oxidálószer alkalmasak szekunder alkoholok oxidációjára?

## 6.2.10. BENZIL

### Alkohol oxidációja



Felhasznált anyagok: benzoin 0,5 g  
cc. salétromsav 1,0 cm<sup>3</sup>

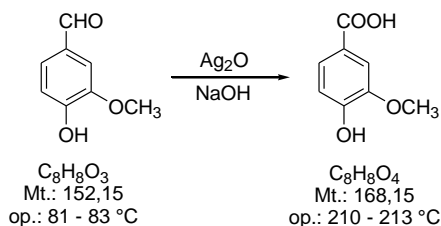
10 cm<sup>3</sup>-es gömlombikban 1 cm<sup>3</sup> cc. salétromsavban oldjunk fel 0,5 g benzoint. Visszafolyós hűtő alatt másfél órán keresztül melegítsük forró vízfürdőn, majd higítsuk meg 5 cm<sup>3</sup> vízzel. Szűrjük ki a szilárd kiválást, mossuk vízzel és levegőn szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

#### Kérdések:

1. Milyen termékek képződnek a különböző rendű alkoholok oxidációjában?
2. Milyen más szintetikus eljárásokat ismer  $\alpha$ -diketonok előállítására?

## 6.2.11. 4-HIDROXI-3-METOXIBENZOESAV (VANILLINSAV)

### Aldehyd oxidációja



Felhasznált anyagok: vanillin 0,15 g  
ezüst-nitrát 0,17 g  
2,5 mól/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat 3,0 cm<sup>3</sup>  
cc. HCl-oldat

Oldjunk fel kémcsőben 0,17 g ezüst-nitrátot 1 cm<sup>3</sup> vízben és kevergetés közben cseppenként adjunk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup> 2,5 mólos nátrium-hidroxid-oldatot. További 5 percig kevergessük az elegyet, majd hagyjuk az ezüst-oxidot leülepedni a kémcső aljára. Pasteur-pipetta segítségével távolítsuk el az oldatot a az ezüst-oxid csapadékról, majd 3 x 1 cm<sup>3</sup> vízzel mossuk át az anyagot. Az így elkészített oxidálószerhez adjunk 2,5 cm<sup>3</sup> 2,5 mólos

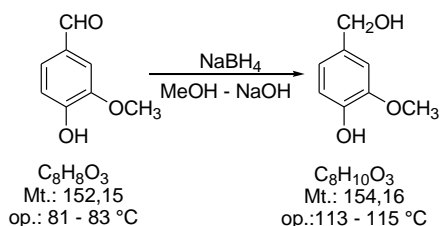
nátrium-hidroxid-oldatot és helyezzük 55-60 °C-os vízfürdőbe. Üvegbottal történő kevergetés közben adjunk az elegyhez 3 részletben összesen 0,15 g vanillint. Tartsuk ezen a hőfokon 15 percig a reakcióelegyet, miközben fém ezüst kiválását tapasztalunk. Hűtsük le az elegyet, redős szűrőn szűrjük ki a csapadékot és mossuk át vízzel. A sárgás szűrletet savanyítsuk meg pár csepp cc. sósavval. A kristályos vanillinsav leválását jeges vizet hűtéssel segíthetjük. Szűrjük ki a terméket és levegőn szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen más oxidálószer alkalmazható az aldehidek karbonsavvá alakításához?
2. Hogyan tudná egyszerű kémcsőreakcióval igazolni a reakció végbemenetelét?

### 6.2.12. 4-HIDROXI-3-METOXI-BENZIL-ALKOHOL (VANILLIL-ALKOHOL)

*Aldehid redukciója*



Felhasznált anyagok: vanillin 0,38 g  
 nátrium-tetrahidrido-borát 75 mg  
 4%-os nátrium-hidroxid-oldat  
 10%-os sósavoldat

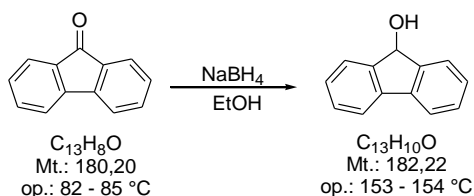
Kémcsőben 0,38 g vanillint oldjunk fel 2,5 cm<sup>3</sup> 4%-os nátrium-hidroxid-oldatban. A kapott sárga színű oldatot jeges vízzel hűtsük le 10-12 °C-ra és rázogatás közben 3-4 részletben 3 perc alatt adjunk hozzá 75 mg nátrium-tetrahidrido-borátot. (A nátrium-tetrahidrido-borát gázfejlődés közben oldódik és reagál.) Az adagolás befejezte után 30 percig hagyjuk szobahőmérsékleten állni, majd cseppenként adagolt 10%-os sósavoldattal savanyítsuk meg. (Ellenőrizzük a pH-t!) Szűrjük ki a kivált csapadékot, vízzel mossuk savmentesre és levegőn szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy : toluol/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Hogyan igazolható kémcsőkísérlettel, hogy a termék nem tartalmaz oxocsoportot, hogyan mutatható ki az alkoholos és a fenolos hidroxilcsoport?
2. Milyen egyéb módszerekkel redukálhatók az oxovegyületek alkoholokká?

### 6.2.13. 9-FLUORENOL

Keton redukciója



Felhasznált anyagok:

9-fluorenon	0,5 g
nátrium-tetrahidrido-borát	40 mg
etanol	3,0 cm <sup>3</sup>
0,1 mol/dm <sup>3</sup> sósavoldat	

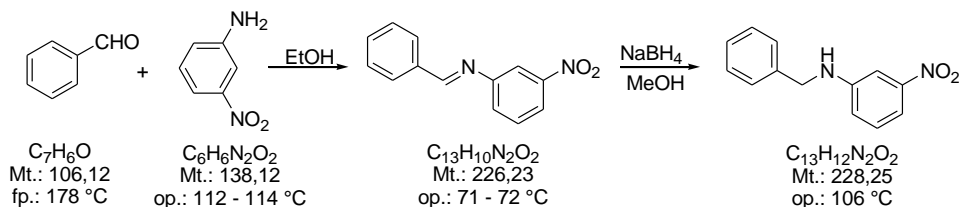
Egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikban oldjunk fel 0,5 g 9-fluorenot 3,0 cm<sup>3</sup> etanolban. Helyezzük a lombikot 90 °C-os vízfürdőbe és 5 perc alatt kis részletekben adjuk hozzá a szilárd nátrium-tetrahidrido-borátot és hagyjuk állni 15 percig. (Eltérően a 6.2.12. kísérlettől etanolos oldatban gyakorlatilag nincsen gázfejlődés.) Ha az oldat sárgás színe nem tűnik el, akkor adjunk hozzá további nátrium-tetrahidrido-borátot. Ezután hígítsuk meg 5 cm<sup>3</sup> vízzel, majd semlegesítsük 0,1 mólus sósavoldattal. A képződött fehér kristályos terméket szűrjük le, mossuk 5 cm<sup>3</sup> vízzel és szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen egyéb redukciós módszereket ismer?
2. Hogyan állíthatók elő alkoholok?

### 6.2.14. N-BENZILIDÉN-3-NITRO-ANILIN ÉS N-BENZIL-3-NITRO-ANILIN

*Schiff-bázis képzés (nukleofil addíció és elimináció) és redukció*



Felhasznált anyagok:

3-nitro-anilin	0,4 g
benzaldehyd	0,8 cm <sup>3</sup>
etanol	4,0 cm <sup>3</sup>
nátrium-tetrahidrido-borát	0,2 g
metanol	6,0 cm <sup>3</sup>

Egy kémcsőben oldjunk fel 0,4 g 3-nitro-anilint és 0,8 cm<sup>3</sup> frissen desztillált benzaldehydet 4,0 cm<sup>3</sup> etil-alkoholban, a reakcióelegyet hagyjuk 15-20 percig állni, jeges vizes hűtés

mellett. A kristályokat szűrjük ki és szárítsuk meg infralámpa alatt. Mérjük meg a képződött Schiff-bázis tömegét és olvadáspontját.

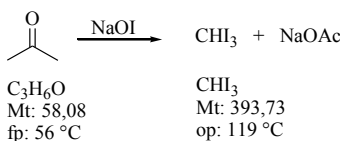
A közbenső termékből tegyünk 0,4 g-ot 150 cm<sup>3</sup>-es gömblobbikba és oldjuk fel 6,0 cm<sup>3</sup> metanolban. Az oldathoz 10 perc alatt kis részletekben adjunk hozzá 0,2 g nátrium-tetrahidrido-borátot. A beadagolást élénk pezsgés kíséri. Ezt követően vízfürdön visszafolyós hűtő alatt forraljuk 15 percig a reakcióelegyet, majd hűtsük le és öntsük 12 cm<sup>3</sup> vízre. A kivált kristályokat szűrjük le és kristályosítsuk át etanoltól (kb. 5 cm<sup>3</sup>). Ellenőrizzük a Schiff-bázis és a redukált termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen kondenzációs reakciók jellemzők az oxovegyületekre?
2. Milyen módszerek alkalmasak kettőskötés telítésére?

### 6.2.15. JODOFORM

*Haloform reakció*



Felhasznált anyagok:	jód	1,0 g
	aceton	0,5 cm <sup>3</sup>
	10 %-os nátrium-hidroxid	5 cm <sup>3</sup>

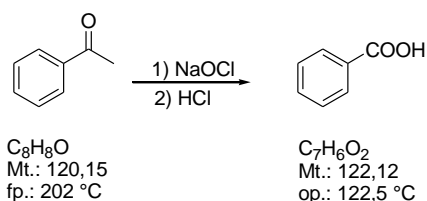
Mérjük ki a kémcsőbe 1,0 g jódot és tegyünk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup> acetont. Állítsuk a kémcsövet hideg vízbe és kis részletekben (0,5-1 cm<sup>3</sup>) adjunk hozzá összesen 5 cm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldatot. A beadagolás közben jól rázzuk össze a kémcső tartalmát. A termék sárga csapadék formájában válik ki, miközben a jód teljesen feloldódik. A lúg beadagolása után 5 perc múlva szűrjük ki a terméket. A kristályokat először hideg vízzel, majd 0,5 cm<sup>3</sup> etanollal mossuk meg és szobahőmérsékleten szárítsuk. Mérjük meg a termék olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen analitikai jelentősége van a reakciónak?
2. Milyen analitikai jelentősége van a reakciónak?
3. Mit tapasztalna dietil-ke-ton esetében hasonló körülmények között?

## 6.2.16. BENZOESAV

### *Haloform reakció*



Felhasznált anyagok: acetofenon 0,2 cm<sup>3</sup>  
háztartási HYPO 7 cm<sup>3</sup>  
10 %-os sósav

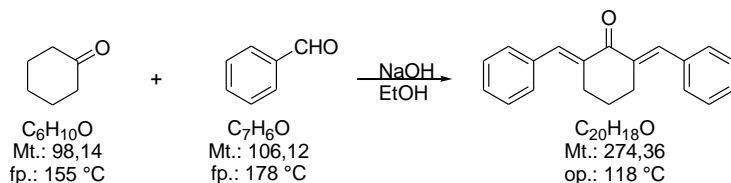
Keverjük össze egy kémcsőben 0,2 cm<sup>3</sup> acetofenont és 7 cm<sup>3</sup> 5 %-os nátrium-hipoklorit-oldatot (háztartási HYPO). Az acetofenon a lúgos-vizes oldat tetején helyezkedik el. A reakcióelegyet helyezzük 50 °C-os vízfürdőbe és gyakori rázogatós és kevergetés közben 30 percig hagyjuk állni. A reakció végbemenetelét jelzi, hogy a képződő kloroform összegyűlik a kémcső alján. Hűtsük le a reakcióelegyet és Pasteur-pipetta segítségével távolítsuk el a kloroformos fázist. A képződött benzoészav nátriumsó formájában a vizes-lúgos oldatban marad. Hűtés közben 10 %-os sósavoldattal savanyítsuk meg az oldatot és a kivált fehér kristályos anyagot szűrjük ki, mossuk 2x3 cm<sup>3</sup> hideg vízzel és szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: hexán/acetón = 7:3), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

### *Kérdések:*

1. Hogyan képződik a halogénező ágens a HYPO-ból?
2. Az 1-fenil-etanolból ugyanez a termék képződik hasonló reakciókörülmények között. Miért?

## 6.2.17. 2,6-DIBENZILIDÉN-CIKLOHEXANON

### *Claisen-Schmidt kondenzáció*



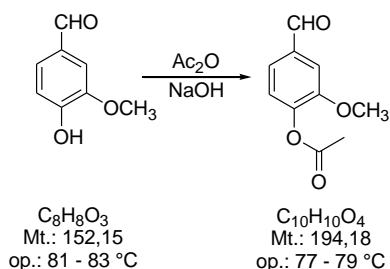
Felhasznált anyagok: ciklohexanon 0,1 g  
benzaldehyd 0,22 g  
etanol 1,0 cm<sup>3</sup>  
5 mól/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat 0,1 cm<sup>3</sup>





### 6.2.19. (4-FORMIL-2-METOXIFENIL)-ACETÁT (VANILLIN-ACETÁT)

Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; észterképződés



Felhasznált anyagok:	vanillin	0,3 g
	ecetsavanhidrid	0,8 cm <sup>3</sup>
	10 %-os NaOH-oldat	5,0 cm <sup>3</sup>

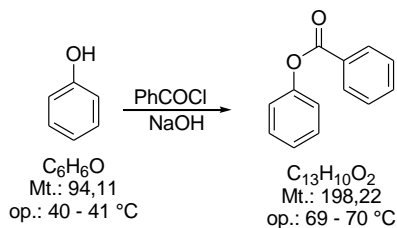
Egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikban oldjunk fel 0,3 g vanillint 5,0 cm<sup>3</sup> 10 %-os NaOH-oldatban. Adjunk hozzá 6 g tört jeget és 0,8 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidridet. Dugaszoljuk be a lombikot és rázogassuk 15 percig. A vanillin-acetát kristályosan leválik. Szűrjük ki a terméket és mossuk meg 3x1 cm<sup>3</sup> vízzel. Levegőn szárítsuk meg az anyagot. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját! A reakció végbemenetelét vas(III)-kloridos próbával is ellenőrizhetjük.

*Kérdések:*

1. Milyen funkciós csoportot lehet kimutatni a vas(III)-kloridos próbával?
2. Milyen egyéb reagensek alkalmazhatók acetilezésre?
3. Mi a nátrium-hidroxi szerepe a reakcióban?

### 6.2.20. FENIL-BENZOÁT

Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; észterképződés



Felhasznált anyagok:	fenol	1,0 g
	benzoi-klorid	1,0 cm <sup>3</sup>
	5%-os nátrium-hidroxid	5,0 cm <sup>3</sup>

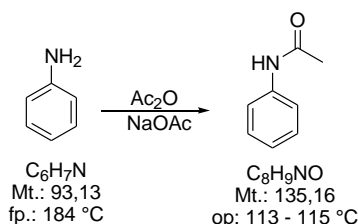
Kémcsőben oldjunk fel 1,0 g fenolt 5,0 cm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid-oldat és 2,0 cm<sup>3</sup> víz elegyében (**fülke alatt, gumikesztyűben**). Az oldatot hűtsük le a kémcső jeges vízbe helyezésével és adjunk hozzá 1,0 cm<sup>3</sup> benzoil-kloridot. Dugaszoljuk be a kémcsövet és néhány pecig erőteljesen rázogassuk. A kiváló szilárd anyagot szűrjük ki, mossuk 2x2 cm<sup>3</sup> vízzel. Szárítsuk meg az anyagot szobahőmérsékleten. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen módszerekkel lehet észtereket előállítani?
2. Miért acilezhetünk aromás savhalogenidekkel vizes lúgok jelenlétében (*Schotten-Baumann*-acilezés) és miért nem lehet alifás savhalogenidekkel?

### 6.2.21. ACETANILID

*Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; amidképződés*



Felhasznált anyagok:	anilin	0,5 cm <sup>3</sup>
	ecetsavanhidrid	1,0 cm <sup>3</sup>
	NaOAc.3H <sub>2</sub> O	0,75 g
	cc. sósavoldat	0,5 cm <sup>3</sup>

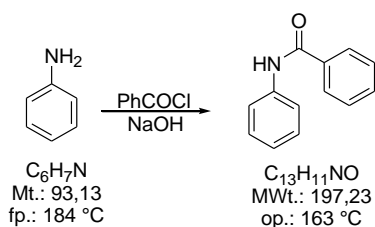
Mérjük ki egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba 0,5 cm<sup>3</sup> anilint, adjunk hozzá 6 cm<sup>3</sup> vizet, majd 0,5 cm<sup>3</sup> tömény sósavoldatot. Rázogassuk, míg fel nem oldódik, ezután jeges vízbe állítva hűtsük le az elegyet. Eközben egy másik Erlenmeyer-lombikban oldjuk fel a kristályos nátrium-acetátot 2 cm<sup>3</sup> vízben és adjunk hozzá 1,0 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidridet. A jeges vízbe állított anilines oldathoz öntsük hozzá a reagenst. Az oldatból kevergetés közben fehér, pelyhes, fényes csapadék formájában kiválik az acetanilid. Szűrjük ki és mossuk jeges vízzel. Kristályosítsuk át a nyerterméket vízből! Ellenőrizzük a nyertermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Hogyan állíthatunk elő savamidokat?
2. Milyen esetekben szükséges az aminocsoport védelme?

## 6.2.22. BENZANILID

Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; amidképződés



Felhasznált anyagok:	anilin	0,5 cm <sup>3</sup>
	benzoil-klorid	1,0 cm <sup>3</sup>
	5 %-os nátrium-hidroxid	5,0 cm <sup>3</sup>

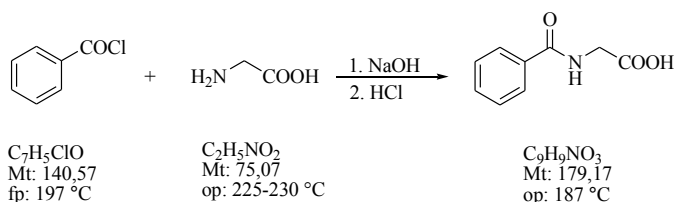
Tegyünk egy kémcsőbe 0,5 cm<sup>3</sup> anilint és 5,0 cm<sup>3</sup> 5 % nátrium-hidroxid-oldatot. Az elegyhez adjunk 1,0 cm<sup>3</sup> benzoil-kloridot és a bedugaszolt kémcsövet rázogassuk néhány percig. Óvatosan szagoljuk meg a kémcső tartalmát. Ha már nem érezzük a savklorid szagát, akkor adjunk a reakcióelegyhez 4 cm<sup>3</sup> vizet és a kivált terméket szűrjük ki és mossuk meg 2x2 cm<sup>3</sup> vízzel. Szobahőmérsékleten szárítsuk meg. Kristályosítsuk át a nyersteméket metanolból. Ellenőrizzük a nyerstermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Mi a szerepe a nátrium-hidroxidnak?
2. Mivel magyarázza a savhalogenidek reakciókészségét?
3. Milyen jelentősége van a savszármazékok egymásba történő alakításának?

## 6.2.23. BENZOIL-GLICIN (HIPPURSAV)

Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; amidképződés



Felhasznált anyagok:	glicin	0,5 g
	benzoil-klorid	0,9 cm <sup>3</sup>
	10%-os NaOH-oldat	5,0 cm <sup>3</sup>
	cc. HCl	

Tegyünk egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba 0,5 g glicint és oldjuk fel 5,0 cm<sup>3</sup> 10%-os NaOH-oldatban. Kevergetés közben csepegtessünk az oldatba 0,9 cm<sup>3</sup> benzoil-

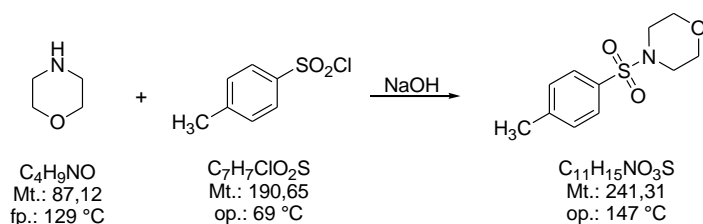
kloridot. Hagyjuk 20 percig szobahőmérsékleten állni az elegyet, miközben időnként megkevergetjük. Ezután állítsuk jeges vízbe az oldatot és savanyítsuk meg cc. HCl-val. A csapadékot szűrjük ki és mossuk meg 3x3 cm<sup>3</sup> vízzel. A terméket kristályosítsuk át vízből. Ellenőrizzük a nyerstermék és az átkristályosított anyag tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/etil-acetát/hangyasav = 5:4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Jellemezze az aminosavak sav-bázis sajátosságait!
2. Milyen melléktermék keletkezhet a fenti reakcióban?

### 6.2.24. *p*-TOLUOL-SZULFONSAV-MORFOLINID (MORFOLIN-TOZILÁT)

*Nukleofil szubsztitúció szulfonil kénatomon; szulfonamidképződés*



Felhasznált anyagok:	morfolin	0,5 cm <sup>3</sup>
	<i>p</i> -toluolszulfonsav-klorid	1,0 g
	10 %-os nátrium-hidroxid	1,8 cm <sup>3</sup>

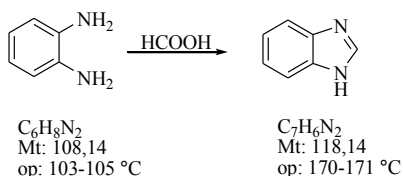
Mérjük ki kémcsőbe 0,5 cm<sup>3</sup> morfolint és adjunk hozzá 1,8 cm<sup>3</sup> 10 % nátrium-hidroxid-oldatot és az előre kimért 1,0 g *p*-toluolszulfonsav-klorid egyharmad részét. Jól keverjük össze a kémcső tartalmát üvegbottal és **fülke** alatt nyílt lángon óvatosan melegítsük forrásig. Ezután adjuk hozzá a maradék tozil-kloridot és üvegbottal kevergessük ismét össze. A termék azonnal kiválik fehér csapadék formájában. Állítsuk a kémcsövet hideg vízbe és adjunk hozzá kb. 5 cm<sup>3</sup> vizet, hogy könnyebben szűrhető legyen. Szűrjük ki az anyagot és mossuk meg 2x2 cm<sup>3</sup> vízzel. Levegőn szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: toluol/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Miért nem oldódik a termék a lúgos oldatban?
2. Hogyan használná fel a fenti reakciót az aminok rendűségének meghatározására?

## 6.2.25. BENZIMIDAZOL

Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; gyűrűzárás



Felhasznált anyagok: *o*-fenilén-diamin 0,54 g  
98%-os hangyasav 2,0 cm<sup>3</sup>  
10%-os nátrium-hidroxid-oldat

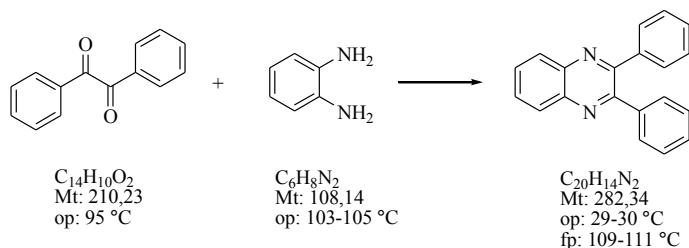
Visszafolyós hűtővel ellátott 5 cm<sup>3</sup>-es mikrolombikban oldjunk fel 0,54 g *o*-fenilén-diamint 2,0 cm<sup>3</sup> 98%-os hangyasavban és az elegyet homokfürdőn enyhén forraljuk 1 órán át. Hűtsük le, higítsuk meg 20 cm<sup>3</sup> vízzel és enyhén lúgosítsuk meg 10%-os nátrium-hidroxid-oldattal. A kiváló szilárd anyagot szűrjük ki, mossuk kevés hideg vízzel. Szárítsuk meg a terméket infralámpa alatt. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: kloroform/metanol = 9:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

Kérdés:

1. Mi a lúgosítás szerepe a reakcióelegy feldolgozásában?

## 6.2.26. 2,3-DIFENILKINOXALIN

Nukleofil szubsztitúció acil szénatomon; gyűrűzárás



Felhasznált anyagok: benzil 0,27 g  
*o*-fenilén-diamin 0,14 g  
96%-os etanol 4,0 cm<sup>3</sup>

Visszafolyós hűtővel ellátott 5 cm<sup>3</sup>-es mikrolombikban melegítés közben oldjunk fel 0,27 g benzilt 1,0 cm<sup>3</sup> 96%-os etanolban. A forró oldathoz adjuk hozzá 0,14 g *o*-fenilén-diamin 1,0 cm<sup>3</sup> 96%-os etanolla készült oldatát és a keveréket 30 percen át forraljuk kb. 100 °C-os homokfürdőn. Hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, majd a kivált terméket szűrjük le, mossuk 1-2 cm<sup>3</sup> hideg etanollal és infralámpa alatt szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék

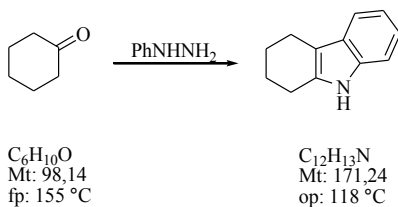
tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: kloroform/metanol = 9:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen módszereket ismer heterogyűrűk kialakítására?
2. Milyen elemi lépésekre bontható a terméket eredményező ciklokondenzációs folyamat?

### 6.2.27. TETRAHIDROKARBAZOL

*Nukleofil addíció és elimináció, majd Fischer-féle indolszintézis*



Felhasznált anyagok:	ciklohexanon	0,35 cm <sup>3</sup>
	fenil-hidrazin	0,30 cm <sup>3</sup>
	ecetsav (jégecet)	3,0 cm <sup>3</sup>
	96%-os etanol	1,0 cm <sup>3</sup>

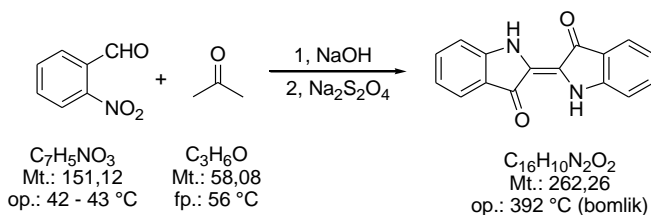
Visszafolyós hűtővel ellátott 5 cm<sup>3</sup>-es gömblombikban tegyük 0,35 cm<sup>3</sup> ciklohexanont és adjuk hozzá 0,3 cm<sup>3</sup> fenil-hidrazin 3,0 cm<sup>3</sup> jégecettel készült oldatát. Forraljuk 10 percig, majd hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni. A kivált terméket szűrjük le, mossuk 2x1 cm<sup>3</sup> etanol-víz (1:1) eleggyel és infralámpa alatt szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: kloroform/metanol = 9:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen termék keletkezik a reakció első lépésében, milyen más oxoreagenseket ismer?
2. Milyen célokra használják az aldehidek/ketonok és a (szubsztituált) fenil-hidrazinok reakcióját?

## 6.2.28. INDIGÓ

Claisen-Schmidt kondenzáció, majd gyűrűzárás és oxidáció



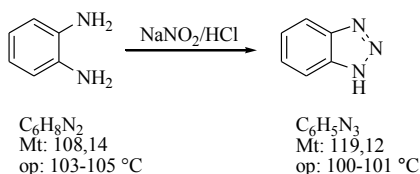
Felhasznált anyagok :    2-nitro-benzaldehid                    0,1 g  
                                  aceton                                        1,0 cm<sup>3</sup>  
                                  nátrium-hidroxid  
                                  nátrium-ditionit

Kémcsőben 1,0 cm<sup>3</sup> acetonabn oldjunk fel 0,1 g 2-nitro-benzaldehidet. Adjunk az oldathoz 1,0 cm<sup>3</sup> vizet, majd rázogatas közben *Pasteur*-pipetta segítségével cseppenként 0,5 cm<sup>3</sup> 10%-os nátrium-hidroxid-oldatot. A reakcióelegy gyorsan sötétedik, enyhén melegszik és a falon észlelhető a kék színű indigó kristályok megjelenése. Öt perces állás után szűrjük ki a kivált szilárd anyagot, mossuk 2x1 cm<sup>3</sup> vízzel és szárítsuk meg.

*A csávafestés szemléltetése:* Az előzőek szerint készített indigót tegyük kémcsőbe, adjunk hozzá 10 cm<sup>3</sup> vizet és 0,5 g nátrium-hidroxidot. Forró hozzáadása után melegítsük forrásig az oldatot és folyamatos rázogatas közben csepegtessünk hozzá annyi 10%-os nátrium-ditionit-oldatot, hogy az teljesen elszíntelenedjen. Az így kapott leukoindigó-oldatot öntsük főzőpohárban 100 cm<sup>3</sup> vízre és helyezzünk bele vászondarabot. Indóként forgassuk meg és hagyjuk 5 percig ázni a fürdőben, majd *csipesszel* vegyük ki és hagyjuk lecsöpögni, megszáradni. Figyeljük a színváltozást! Száradas után mossuk át vízzel a textíliát.

## 6.2.29. BENZTRIAZOL

Diazotálás és a diazóniumsó intramolekuláris kapcsolása



Felhasznált anyagok:    o-fenilén-diamin                    0,54 g  
                                  nátrium-nitrit                        0,35 g  
                                  ecetsav (jégecet)                1,2 cm<sup>3</sup>  
                                  nátrium-hidroxid

Kémcsőben oldjunk fel 0,54 g *o*-fenilén-diamint 1,2 cm<sup>3</sup> jégcet és 2,5 cm<sup>3</sup> víz elegyében és a kémcsövet állítsuk jeges-vizes hűtőfürdőbe. Ha 5 °C alá hűlt, további hűtés és folyamatos rázogatós közben részletekben adjuk hozzá 0,35 g nátrium-nitrit 1 cm<sup>3</sup> vízzel készült, előzetesen lehűtött oldatát. Az adagolás végén már csak cseppenként adjuk a reagenst. Hagyjuk 5 percig állni, majd a hűtést fenntartva 25%-os nátrium-hidroxid-oldat cseppenként való hozzáadásával **semlegítsük** az elegyet (pH ellenőrzés!). A kiválást szűrjük ki, mossuk vízzel és levegőn szárítsuk meg. Ellenőrizzük a termék tisztaságát VRK segítségével (futtatóelegy: kloroform/metanol = 4:1), illetve mérjük meg az olvadáspontját!

*Kérdések:*

1. Milyen szintetikus szempontból fontos reakcióit ismeri a diazóniumsóknak?
2. Mi a sav szerepe a diazotálási reakcióban?
3. Mik az azoszinezékek, mi a felhasználási területük?



### 6.3. TERMÉSZETES ANYAGOK IZOLÁLÁSA ÉS ÁTALAKÍTÁSA

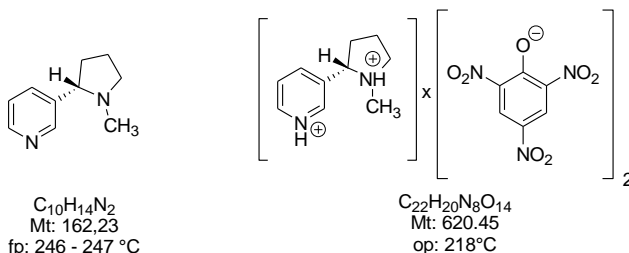
A növények és állatok életük során bonyolult anyagcsere folyamatokban a sejtjeikben szintetizált vegyületek egy részét közvetlenül felhasználják a szervezetük felépítésére és működtetésére (elsődleges anyagok), más részüket pedig kiürítik, vagy felhalmozzák (másodlagos anyagok). A növényekben felhalmozott anyagok nemcsak kifogyhatatlan tápanyagforrást jelentenek az emberiségnek, hanem évezredek óta gyógyszerként és fűszerként is nélkülözhetetlenné váltak.

A gyógyszeripar nagymennyiségű növényi és állati nyersanyagot használ fel a természetes hatóanyagok kivonása, illetve a kivont anyagok továbbalakítása céljából. A természetes nyersanyagból (*drogból*) leggyakrabban extrakcióval, préseléssel, vagy vízgőzdesztillációval nyerik ki a hatóanyagot. A kinyert anyag a legritkább esetben tiszta és egységes, legtöbbször sokkomponensű keverékekről van szó. Ebből a keverékekből újabb elválasztási és tisztítási folyamatok után lehet a tiszta anyagot kinyerni. Az elválasztási műveletek során kihasználják az adott vegyület sav-bázis tulajdonságait és más egyéb kémiai és fizikai tulajdonságait.

A következőkben néhány egyszerű példán bemutatjuk a természetes anyagok izolálásának, tisztításának és kémiai átalakításának lehetőségeit. A felhasznált alapanyagok többsége ismert gyógy- és fűszernövény. Az izolált anyagok között találunk alkaloidokat, terpéneket, szteroidokat, flavonoidokat, fenil-propán vázas vegyületeket és glicerideket. A gyakorlatok többségében az izolált természetes anyagot, vagy anyagkeveréket valamilyen kémiai reakcióval egységes jól azonosítható vegyületté alakítjuk. Így az izolációs és tisztítási módszerek mellett a szerves kémiai alapreakciók gyakorlására is lehetőséget ad a gyakorlatok elvégzése.

### 6.3.1. A NIKOTIN KINYERÉSE DOHÁNYLEVÉLBŐL

A nikotin a dohány (*Nicotiana tabacum*) fő alkaloidja. Frissen desztillálva szintelen, nagyon mérgező olaj. Vízben oldódó közepesen erős bázis, vízgőzzel illékony, 2 molekula pikrinsavval alkotott sója jól kristályosodik, és vízben gyengén oldódik.



A dohánylevélben a nikotin almasavval képezett sója formájában fordul elő. A száraz dohánylevél átlagosan 1-5 % nikotint tartalmaz.

*Az izolálás elve:*

A nikotin almasavas sóját vízzel kioldjuk a dohánylevélből, majd lúg hozzáadásával felszabadítjuk a nikotin bázist. A vizes oldatból vízgőzdesztillációval különítjük el a nikotint, amit a desztillátumból pikrinsavval leválasztott kristályos só formájában szűrünk ki.

*A gyakorlat kivitelezése*

Felhasznált anyagok:	szárított dohánylevél	5 g
	nátrium-klorid	25 g
	magnézium-oxid	1 g
	pikrinsav	0,6 g

Tegyünk 5 g elporított dohánylevelet egy 250 cm<sup>3</sup>-es, széles szájú gömblombikba és adjunk hozzá 75 cm<sup>3</sup> vizet és 25 g nátrium-kloridot. 30 percig hagyjuk állni, miközben időnként összerázzuk. Ez idő alatt célszerű a vízgőzdesztilláló készüléket összeállítani és elkezdni a kazán felfűtését. A félóra elteltével hozzáadunk 1 g magnézium-oxid és 25 cm<sup>3</sup> víz szuszpenzióját, majd a lombikot a vízgőzdesztilláló készülékhez csatlakoztatjuk és a desztilláció beindulása után 100 cm<sup>3</sup> párlatot gyűjtünk össze. A vizes párlat tartalmazza a nikotin bázist, melyhez hozzáadunk 0,6 g pikrinsav 50 cm<sup>3</sup> vízben készült oldatát. A sárga színű nikotin-dipikrát azonnal kristályosan leválik. A lombikot helyezzük rövid időre jégszekrénybe, vagy jeges vízbe, hogy a csapadék leválását teljessé tegyük. Szűrjük ki vákuumban a csapadékot és mossuk meg 2 x 2 cm<sup>3</sup> hideg vízzel. Infralámpa alatt szárítsuk meg a terméket. Mérjük meg a tömegét és számítsuk ki a dohánylevél nikotintartalmát.

Mérjük meg a termék olvadáspontját és ellenőrizzük a tisztaságát vékonyrétegkromatográfias módszerrel a következő módon: oldjunk fel egy spatulahegynyi dipikrátot kémcsőben forró vízben és lúgosítsuk meg az oldatot ammónia oldattal. Hűtsük le a kémcső tartalmát és adjunk az oldathoz 1 cm<sup>3</sup> dietil-étert és jól rázzuk össze. A fázisok szétválasztása után cseppentsünk fel

az éteres fázisból és toluol/metanol = 8/2 oldószerkeletben futtassuk meg. Az alkaloidok detektálására Dragendorff-reagenst használjunk.

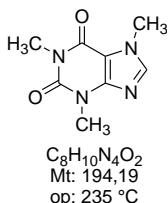
*Kérdések:*

- 1.) Milyen vegyületeket sorolunk az alkaloidok közé?
- 2.) Milyen fiziológiai hatása van a nikotinnak?
- 3.) A nikotin két nitrogénatomja közül melyik a bázikusabb?
- 4.) Mi a pikrinsav szerkezete és miért erős sav?
- 5.) Határozza meg a nikotin kiralitás centrumának abszolút konfigurációját *C.I.P.* nomenklatúrával!

### 6.3.2. A KOFFEIN KINYERÉSE TEALEVÉLBŐL

A koffein a tea (*Camellia sinensis*) fő alkaloidja, a szárított tealevél 2-5 % koffeint tartalmaz. Ennél kisebb mennyiségben előfordul még a kávéban és a kóladióban is. Jellegzetes fiziológiai hatással rendelkezik, egyrészt izgatja a központi idegrendszert, ezért élénkítőként használják, másrészt hatékony diuretikum (vizelethajtó). A kereskedelemben az elkészítési módtól függően többféle teát különböztetünk meg. A *zöld teát* a frissen szedett levelek gömbökbé sodrása, majd szárítása után kapják. A *fekete teát* úgy készítik, hogy a leveleket füllesztik, majd tekercsekbe sodorják. A füllesztés alatt a klorofill elbomlik és a cserzőanyagokból fekete színanyag képződik.

A koffein purinvázis vegyület, vízben oldódik és bázikus kémhatású.



*Az izolálás elve:*

A tealevél a koffeinen kívül cellulózt és tannint is tartalmaz. A cellulóz nem oldódik vízben. A tannin (savas tulajdonságú, színes, nagy molekulású fenolszármazék, ld. cseresavak) oldódik vízben, de a vizes oldatban alkáli lúgokkal sót képez és mellőle a koffein szerves oldószerrel kiextrahálható.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok: tealevél (filteres) 2 zacskó kb. 3,0 g  
nátrium-karbonát 2,0 g  
diklórmetán 40 cm<sup>3</sup>

Melegítsünk 100 cm<sup>3</sup> vizet forrásig és tegyünk bele 2 zacskó teát. 10 percig hagyjuk állni, miközben időnként megkavarjuk. Távolítsuk el a kiextrahált tealeveleket (szükség esetén szűrjük meg) és hűtsük le szobahőmérsékletre (állítsuk jeges vízbe). Adjunk a vizes oldathoz 2 g vízmentes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ot és óvatosan extraháljuk ki 2 x 20 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal. A diklórmetános oldatot szárítsuk meg MgSO<sub>4</sub>-on, majd rotadeszten pároljuk be.

Mérjük meg az anyag tömegét és számítsuk ki a tea koffeintartalmát.

Mérjük meg a termék olvadáspontját és ellenőrizzük a tisztaságát vékonyrétegekromatográfiás módszerrel. Futtatószer: toluol/metanol = 8/2, detektálás: UV fényben. A nyers koffein szublimációval tisztítható.

*Kérdések:*

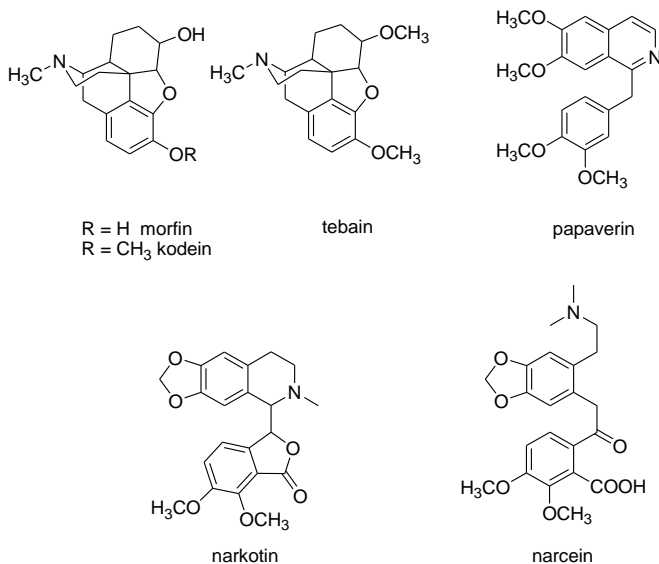
- 1.) A teában kis mennyiségben teofillin (1,3-dimetil-xantin) is előfordul. Hasonlítsa össze a koffein és a teofillin sav-bázis sajátosságait!
- 2.) Milyen más biológiailag fontos vegyületekben találunk purinvázat?

### 6.3.3. A MÁKGUBÓ ALKALOID TARTALMÁNAK VIZSGÁLATA

A máknövény (*Papaver somniferum*) éretlen gubójának bemetszésekor kifolyó tejnedv (latex) beszáritott formáját ópiumnak nevezik. Az ópium sok egyéb anyag mellett 10-20 % alkaloidot tartalmaz különböző savakkal (mekonsav, tejsav) képzett só formájában. A növény alkaloid tartalma erősen függ a fajtától és a termesztési helytől.

A mák fő alkaloidja a morfinán vázat tartalmazó morfin, mellette többek között a kodein, tebain, illetve a benzil-izokinolinvázas papaverin és a ftalid-izokinolinvázas narkotin és narcein érdemel említést.

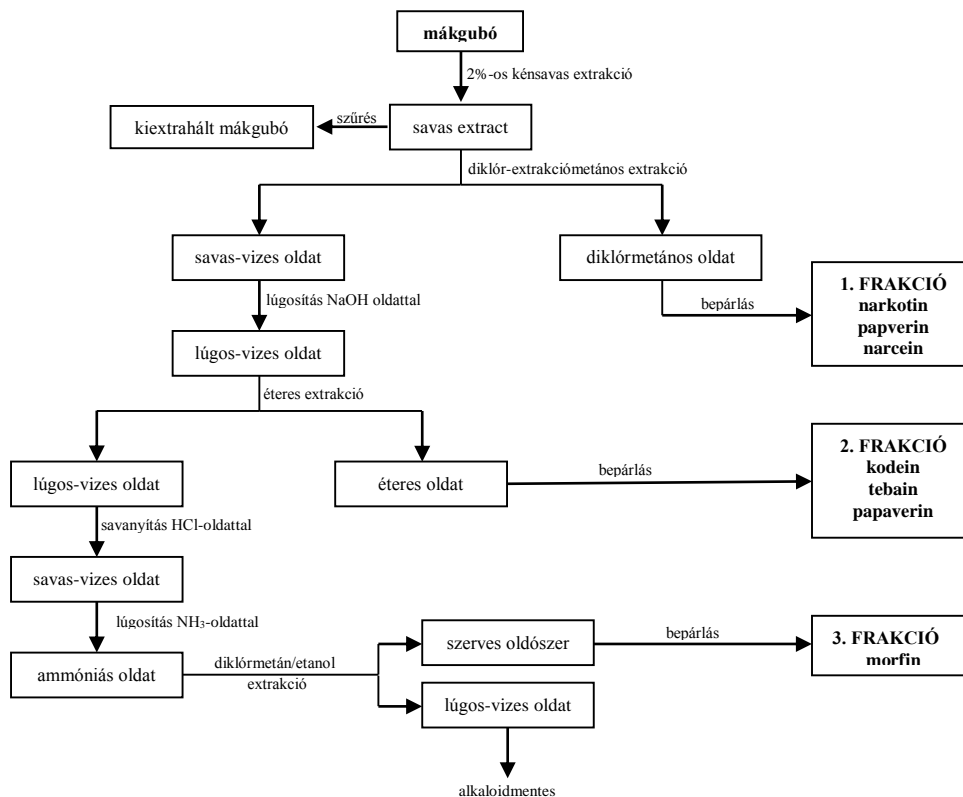
Magyarországon a mákalkaloidokat nem ópiumból, hanem a száraz, kicsépeelt mákgubóból, illetve mákszalmából nyerik ki Kabay János eljárásával.



*A gyakorlat célja:*

Az elporított máktokból savas extrakcióval kivonjuk az alkaloidok keverékét, majd eltérő bázikusságuk alapján folyadék-folyadék extrakcióval három frakcióra bontjuk. Az extraktumból először a gyengén bázikus narkotint, papaverint és narceint különítjük el, majd az erősen bázikus kodeint és tebaint, végül az amfoter morfint.

A kivonás és elválasztás vázlatja:



A gyakorlat kivitelezése:

Felhasznált anyagok:	száraz mákgubó	5 g
	2 %-os H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - oldat	2,0 g
	diklórmetán	50 cm <sup>3</sup>
	1 mólos NaOH oldat	~20 cm <sup>3</sup>
	éter	50 cm <sup>3</sup>
	vízmentes MgSO <sub>4</sub>	
	10 %-os HCl-oldat	~20 cm <sup>3</sup>
	25 %-os NH <sub>3</sub> -oldat	~20 cm <sup>3</sup>
	diklórmetán : etanol = 9:1 elegy	50 cm <sup>3</sup>

5 g Darált máktokot Erlenmeyer lombikban 100 cm<sup>3</sup> 2 %-os H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-val 2 percig forralunk, majd lehűtjük az oldatot és redős szűrőn megsűrjük. A szűrletet 2 x 25 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat MgSO<sub>4</sub>-on megszáritjuk, szűrjük és bepároljuk rotációs vákuum bepárlón 2 cm<sup>3</sup>-re → **1. frakció.**

Az eredeti savas-vizes oldatot 1 mólos NaOH oldattal pH=12-re állítjuk és 2 x 25 cm<sup>3</sup> éterrel kiextraháljuk. Az éteres fázisokat egyesítjük és MgSO<sub>4</sub>-on megszáritjuk, szűrjük és bepároljuk 2 cm<sup>3</sup>-re → **2. frakció.**

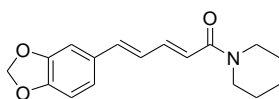
A lúgos vizes oldatot 10 %-os HCl-oldattal savanyítjuk, majd ammónia-oldattal pH=9-re állítjuk a kémhatását. Kiextraháljuk 2 x 25 cm<sup>3</sup> diklórmétán:etanol = 9:1 eleggyel, majd az egyesített szerves fázisokat MgSO<sub>4</sub>-on szárítjuk, szűrjük és bepároljuk 2 cm<sup>3</sup>-re →**3. frakció**. Az 1, 2 és 3 frakciókat ellenőrizzük VRK segítségével, kifejlesztő elegy: aceton / 25 %-os NH<sub>3</sub> oldat = 8/2. Előhívás: Dragendorff reagens.

*Kérdések:*

- 1.) A fenti kísérlet milyen bizonyítékot szolgáltat a morfin amfoter tulajdonságára?
- 2.) Hogyan tudná egyszerű kémcsőkísérlettel kimutatni valamely frakció morfintartalmát vagy morfin mentességét?
- 3.) Milyen gyógyászati felhasználása van a mákalkaloidoknak?

### 6.3.4. A PIPERIN IZOLÁLÁSA FEKETEBORESBÓL

A feketeborsból (*Piper nigrum*) 1819-ben izolálták a piperint, ami az ún. protoalkaloidok közé sorolható. A piperin gyengén csípős ízű, etanolból kristályosítható vegyület. A bors csípős ízet a *cisz-cisz* módosulata - a kavicin okozza.

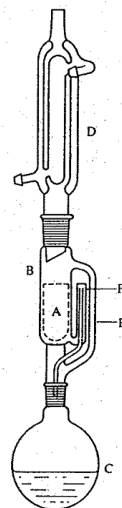


C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>  
Mt: 285,34  
op: 130 - 132 °C

*Az izolálás elve:*

A piperint alkoholos extrakcióval nyerjük ki az őrölt feketeborsból. A kivonásra az ún. Soxhlet-extraktort használjuk.

*Működése:* Az alsó lombikba (C) helyezük az extraháló szert és a forrkövet. A középső részben egy papír vagy textil zacskóban (A) van az extrahálendő anyag. Felül egy visszafolyós hűtő (D) csatlakozik az extraktorhoz. Az extrahálószer forralásával a visszacsepegő forró oldószer megtölti a középső edényt, majd a hozzá csatlakozó szivonya (F) segítségével a hatóanyagot tartalmazó oldat szakaszosan visszafolyik az alsó lombikba. A folyamat automatikusan ismétlődik mindaddig, amíg a kívánt anyag tökéletesen ki nem oldódik.



*A gyakorlat kivitelezése:*

„A” módszer – Soxhlet extraktor

Felhasznált anyagok: őrölt feketebors 10 g  
etanol 100 cm<sup>3</sup>

10 g őrölt borsot extraháljunk 100 cm<sup>3</sup> etanollal 1,5 órán keresztül Soxhlet-extraktorban. Ezután az alkoholos oldatot rotációs vákuumbepárló készüléken pároljuk be. Kb. 5 cm<sup>3</sup> párlatmaradékot hagyjunk, amihez adjunk annyi vizet, hogy a piperin sárga csapadék alakjában leváljon. Szűrjük ki az anyagot és szárítsuk meg levegőn.

Ellenőrizzük a tisztaságát vékonyrétegekromatográfiás módszerrel (futtatószer: toluol/metanol = 8/2), valamint olvadáspont méréssel. Számítsuk ki a bors piperintartalmát.

„B”. módszer (egyszerű extrakció forralással)

Felhasznált anyagok:	őrölt bors	10 g
	diklórmetán	30 cm <sup>3</sup>
	dietil-éter	10 cm <sup>3</sup>

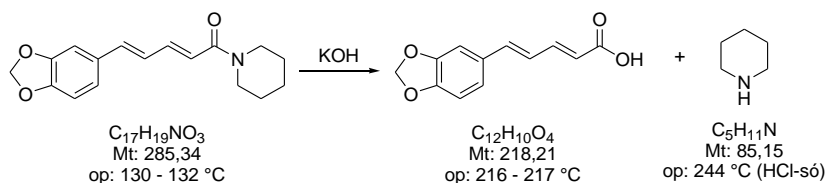
10 g őrölt borsot és 25 cm<sup>3</sup> diklórmetánt visszafolyós hűtő alatt forraljunk 20 percen át. A lehűtött elegyből szűrjük ki a borsot és 5 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal mossuk át. A szűrletet pároljuk be rotadeszten és a párlatmaradékhoz adjunk 5 cm<sup>3</sup> étert. Ismét pároljuk be az elegyet. (Az éter lepárlásával a diklórmetán maradékot is eltávolítjuk). A párlatmaradékot végül 5 cm<sup>3</sup> éterrel dörzsöljük el és a kivált sárga kristályos piperint szűrjük ki. Ellenőrizzük az anyag tisztaságát és számítsuk ki a bors piperintartalmát.

*Kérdések:*

- 1.) Mi a különbség a valódi alkaloidok és a protoalkaloidok között?
- 2.) Miért veszi el a csípős ízet hosszabb állás után a fekete bors?

### 6.3.5. A PIPERIN LÚGOS LEBONTÁSA

A piperin lúgos hidrolízise piperidint és piperinsavat eredményez.



*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	piperin	1,0 g
	10 %-os alkoholos KOH oldat	10,0 cm <sup>3</sup>
	cc. HCl	

1,0 g piperint és 10 cm<sup>3</sup> 10 %-os alkoholos KOH oldatot forraljunk visszafolyós hűtő alatt 1 órán keresztül. Az alkoholos oldatot normál desztilláló készüléken szárazra pároljuk úgy, hogy az alkoholos párlatot jeges vízzel hűtött szedőlombikban összegyűjtjük. Az alkoholos oldat tartalmazza a piperidint, míg a piperinsav káliumsója szilárd formában a lombikban marad. Ez utóbbit 20 cm<sup>3</sup> forró vízben szuszpendáljuk, majd cc. HCl oldattal megsavanyítjuk és a kivált piperinsavat kiszűrjük.

A piperint tartalmazó etanolos oldatot cc. HCl-val megsavanyítjuk (1-2 csepp!), majd rotadeszten szárazra pároljuk. A piperidin sósavas sója kristályos formában a lombikban marad. Mérjük meg mindkét anyag olvadáspontját.

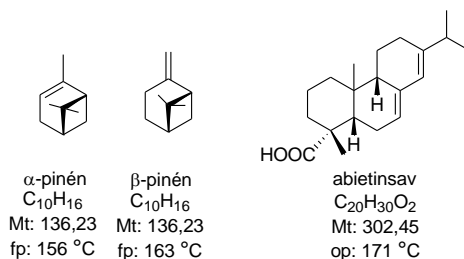
*Kérdések:*

- 1.) Hasonlítsa össze a piperin és a piperidin sav-bázis tulajdonságait!
- 2.) A piperinsav lúgos permanganátos oxidációja piperonilsavat eredményez. Írja fel az utóbbi vegyület képletét!

### 6.3.6. A FENYŐGYANTA VIZSGÁLATA

A hosszútűs fenyők (*Pinus-fajok*) megsebzett kérgéből kifolyó ún. fenyőbalzsam (latinul: Terbentinum) túlnyomórészt izoprénvázas vegyületek keverékéből áll. A fenyőbalzsam vízgőzzel illékony komponensét terpentinolajnak nevezik, amiben különböző biciklusos monoterpének találhatók, köztük legnagyobb mennyiségben az  $\alpha$ -pinén és kisebb mennyiségben a  $\beta$ -pinén.

A vízgőzzel nem illó maradékot kolofóniumnak nevezik. Ez a kristályos gyanta különböző gyantasavak (diterpén karbonsavak) keverékéből áll, fő komponense az abietinsav:



A frissen gyűjtött, még folyékony fenyőbalzsam több illékony komponenst tartalmaz, míg az elgyantásodott kevesebbet.

*A gyakorlat célja:*

Vízgőzdesztillációval elkülönítjük a fenyőbalzsam (gyanta) illékony komponenseit és kémcső reakcióval kimutatjuk azok telítetlen jellegét. A maradék kolofóniumból pedig izoláljuk a gyantasavakat Na-só, illetve szabad sav formában.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	fenyőbalzsam, vagy gyanta	5 g
	kloroformos $Br_2$ -oldat	1 cm <sup>3</sup>
	diklórmetán	5 cm <sup>3</sup>
	10 %-os NaOH oldat	10 cm <sup>3</sup>
	cc. HCl-oldat	5 cm <sup>3</sup>

Tegyünk a vízgőzdesztilláló lombikba 5 g fenyőgyantát és 25 cm<sup>3</sup> vizet. Indítsuk meg a desztillációt és kb. 50 cm<sup>3</sup> párlatot gyűjtsünk. A párlatból választó tölcserben különítsük el a terpentinolajat. Néhány csepp terpentint oldjunk fel 1 cm<sup>3</sup> diklórmetánban vizsgáljuk meg reakcióját kloroformos  $Br_2$ -oldattal. Ha nagyon kevés terpentint tartalmaz a gyanta, akkor a desztillátumot 5 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal extraháljuk ki - ekkor a diklórmetános oldatot azonnal használhatjuk a telítetlenség kimutatására. A desztilláló lombik lehűlése után a megszilárduló



gyantáról öntsük le a vizet és adjunk hozzá  $10\text{ cm}^3$  10 %-os NaOH oldatot és  $50\text{ cm}^3$  vizet. Melegítés közben oldjuk fel a gyantát, majd szűrjük meg az oldatot redős szűrőpapíron. Lehűlés után az oldatot savanyítsuk meg cc. HCl-val és a kivált gyantasavat szűrjük ki.

*Kérdések:*

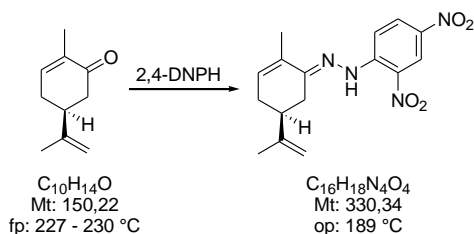
- 1.) Mit nevezünk illóolajnak?
- 2.) Mit nevezünk monoterpénnek, illetve diterpénnek?
- 3.) Milyen természetes anyagokban találunk izoprénvázas vegyületeket?

### 6.3.7. A KARVON KIVONÁSA KÖMÉNYSZEMENYBŐL

A kömény (*Carum carvi*) Eurázsiai őshonos, a hazai nedves réteken és hegyi kaszálókon is vadon termő kétéves, ernyős virágzatú drog- és fűszernövény. Illóolaj tartalmú ikerkaszat termését, a "köménymagot" a Biblia is említi és ma is a világ legerősebb fűszereinek egyike. A kellemes aromát és ízt adó hatóanyaga az illóolajban levő karvon.

Felhasználják az élelmiszeriparban, a likőriparban, valamint a gyógyászatban, mint emésztést javító illetve szélhajtó teakeverékek alkotórésze.

A köménymag 3-7% illóolajat tartalmaz, aminek fő komponense (50-60%) a d-karvon, emellett 10-20% zsíros olaj, 20% fehérje és cserzőanyag is található benne. A karvon aszimmetriás térszerkezetű, a köménymag illóolajában a jobbra forgató izomer található, míg a másik izomer a fodormenta illóolajának fő komponense.



*A gyakorlat célja:*

A köménymagból vízgőzdesztillációval kivonjuk az illóolajat, majd (2,4-dinitrofenil)-hidrazon származéka formájában kristályosan izoláljuk.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	köménymag	25 g
	diklórmetán	60 cm <sup>3</sup>
	(2,4-dinitrofenil)-hidrazin	0,2 g
	85% -os foszforsav	2,5 cm <sup>3</sup>
	95% -os etanol	4 cm <sup>3</sup>

a.) Az illóolaj kinyerése:

25 g őrölt köménymagot és 100 cm<sup>3</sup> vizet tegyünk a vízgőzdesztilláló berendezés gömblobbikjába. Kb. 150 cm<sup>3</sup> párlatot gyűjtünk. A párlatot extraháljuk ki 3 x 20 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal. Az egyesített szerves oldatot szárítsuk meg MgSO<sub>4</sub>-on, majd pároljuk oldószermentesre.

b.) Származékképzés:

*(2,4-dinitrofenil)-hidrazin reagens készítése:*

2,5 cm<sup>3</sup> 85% -os foszforsavban gőzfürdön oldjunk fel 0,2 g (2,4-dinitrofenil)-hidrazint, majd hígítsuk meg 1,5 cm<sup>3</sup> 95% -os etanollal.

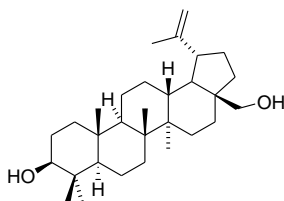
A kinyert illóolajból 0,3 g-hoz adjunk 2,5 cm<sup>3</sup> etanolt. Ehhez hozzáadva a (2,4-dinitrofenil)-hidrazin reagenst, leválik egy vörös színű csapadék [karvon-(2,4-dinitrofenil)-hidrazon]. A csapadékot szűrjük ki, mossuk egy kevés vízzel. Ellenőrizzük az anyag tisztaságát olvadáspont méréssel és optikai forgatóképesség meghatározással.

*Kérdések:*

- 1.) Hogyan döntené el, hogy az izolált karvon milyen növényből származik?

### 6.3.8. BETULIN KINYERÉSE NYÍRFÁKÉREGBŐL

A betulin az egyik legbőségesebben előforduló triterpén. A nyírfa (*Betula alba*) külső papírszerű kérge 10-20 % betulint tartalmaz.



20(29)-lupen-3β-28-diol  
 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>  
 Mt: 442,72  
 op: 251 °C  
 [α]<sub>D</sub> = + 20

*Izolálás elve:*

A nyírfakérget először forró Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldattal extraháljuk a savas és fenolos anyagok eltávolítása céljából. Ezután forró metanollal extraháljuk a fakérget és a metanos oldat bepárlása után kristályosan kiválik a betulin.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	nyírfakéreg	5 g
	2 %-os Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> oldat	50 cm <sup>3</sup>
	metanol	50 cm <sup>3</sup>

5 g nyírfakérget vágjunk apró darabokra és tegyük egy széles szájú 250 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba. Adjunk hozzá 50 cm<sup>3</sup> 2 %-os Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oldatot és melegítsük forrásig. A meleg főzetet

szűrjük meg szűrőpapír nélküli Büchner-tölcsérben. A fakérget tegyük vissza az Erlenmeyer-lombikba és kétszer egymás után forraljuk fel 50 cm<sup>3</sup> vízzel és szűrjük ki.

A kimosott fakérget szárítsuk meg levegőn, majd tegyük 200 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba, adjunk hozzá 50 cm<sup>3</sup> metanolt és visszafolyós hűtő alatt vízfürdőn forraljuk 2 órán keresztül. Szűrjük meg a meleg extraktumot redős szűrőn és a drogot mossuk át 10 cm<sup>3</sup> metanollal.

Az egyesített metanolos oldatot vákuumban pároljuk be kezdődő kristály kiválásig. Lehűlés után szűrjük ki a nyers betulint. Levegőn szárítsuk meg a nyersterméket, majd etil-alkoholból (0.5 g-ot 20 cm<sup>3</sup>-ből) kristályosítsuk át.

Mérjük meg a termék tömegét és számítsuk ki a nyírfakéreg betulin tartalmát. Határozzuk meg az olvadáspontot és ellenőrizzük az anyag tisztaságát VRK segítségével. Kifejlesztés: kloroform/metanol = 10/1 elegyben.

Előhívás: jódgőzben

*Kérdések:*

- 1.) Mi a különbség a ciklikus triterpének és a szteroidok között?
- 2.) Milyen savak és fenolok fordulhatnak elő a nyírfakéregben?
- 3.) Hány királis C-atom található a betulinban? Milyen a kapcsolódó gyűrűk anellációja?

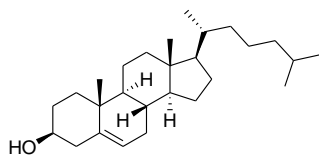
### **6.3.9. KOLESZTERIN KINYERÉSE EPEKÖBŐL**

A szteroidok csoportjába tartozó koleszterin az ember és a magasabb rendű állatok (gerincesek) szervezetének jellegzetes, minden szövetben megtalálható szterinje. A legtöbb szövet 0,05-5% koleszterint tartalmaz, legnagyobb a velőállomány koleszterintartalma (szárazanyagra számítva csaknem 10%), az epekőnek pedig fő alkotórésze a koleszterin. A vegyület neve is innen származik: görögül kholé = epe, sztereos = szilárd.

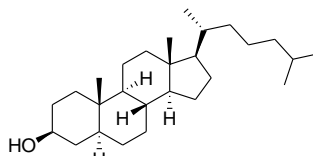
A koleszterin gyakorlati szempontból is igen jelentős vegyület, mert a gyógyszeripar egyik fontos alapanyaga, amelyből mesterséges úton ivarhormonok, mellékvesekéreg-hormonok készíthetők el. Az epekőből vagy testszövetekből kivont koleszterin kis mennyiségben (0,1-3%) még a következő kísérő anyagokat tartalmazza: kolesztanol, 7-dehidro-koleszterin,  $\Delta^7$ -kolesztén-3 $\beta$ -ol.

*A gyakorlat célja:*

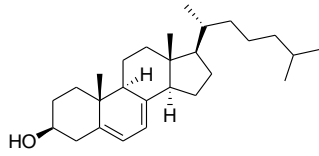
Szilárd-folyadék extrakcióval az epekőből kivonjuk a koleszterint. Az így nyert koleszterin még tartalmaz olyan kísérőanyagokat, amelyek oldékonysága annyira hasonlít a koleszterinéhez, hogy átkristályosítással nem távolíthatók el. A rosszul oldódó dibrom-koleszterin előállításával, ill. az azt követő debrómozással a tiszta koleszterin kinyerhető.



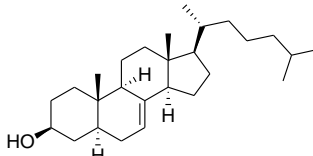
koleszterin



kolesztanol



7-dehidrokoleszterin  
(D<sub>3</sub>-provitamin)



Δ<sup>7</sup>-kolesztén-3-β-ol

### A gyakorlat kivitelezése:

Felhasznált anyagok:	epekő	2 g
	dioxán	10 cm <sup>3</sup>
	metanol	20 cm <sup>3</sup>
	éter	7 cm <sup>3</sup>
	Br <sub>2</sub>	0,3 cm <sup>3</sup>
	ecetsav	12,5 cm <sup>3</sup>
	NaOAc (vízmentes)	0,08 g
	Zn por	0,043 g
	10% -os NaOH oldat	
	telített NaCl oldat	

#### a.) A koleszterin kivonása epekből:

2 g darabokra tört epekövet és 10 cm<sup>3</sup> dioxánt egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikban melegítsünk, amíg az epekődarabkák szétesnek, és a koleszterin oldódik. Az oldatot még melegen szűrjük meg, a szűrletet hígítsuk 10 cm<sup>3</sup> metanollal. Melegítsük néhány percre egy kevés aktív szénrel, aztán szűrjük le egy vízfürdőn előmelegített szűrőn. A szűrletet melegítsük ismét forrásig, kis részletekben adjunk hozzá vizet, míg az oldat forráspontján telítetté válik, majd hagyjuk állni, hogy a termék kikristályosodjon. A kristályokat szűrjük le, kevés metanollal mossuk, majd szárítsuk, mérjük meg a termék olvadáspontját. Határozzuk meg az epekő koleszterintartalmát.

#### b.) Koleszterin brómozása:

Egy 25 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikban oldjunk fel 2 cm<sup>3</sup> éterben élénk forralással 200 mg koleszterint. **Fülke** alatt adjunk hozzá 1 cm<sup>3</sup>-t a nátrium-acetátot tartalmazó ecetsavas brómoldatból.

*Oldatkészítés:* 0,3 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> + 10 cm<sup>3</sup> ecetsav + 0,08 g NaOAc (vízm.).

A dibrom-koleszterin egy-két perc múlva kristályosodni kezd, a lombikot hűtsük le jeges vízben és a kristályos masszát kevergessük üveggöbttel kb. 10 percre, hogy a koleszterin teljesen kikristályosodjon.

Egy másik lombikban ez alatt hűtsünk le 0,6 cm<sup>3</sup> éter és 1,4 cm<sup>3</sup> ecetsav elegyét. A kristályokat szűrjük le egy kis Büchner-tölcséren és a jéghideg éteres ecetsavval mossuk ki belőle a zöld színű anyalúgot. Mossuk meg végül egy kevés metanollal és szívassuk le jól. Határozzuk meg a dibrómszármazék op.-ját.

c.) *Debrómozás:*

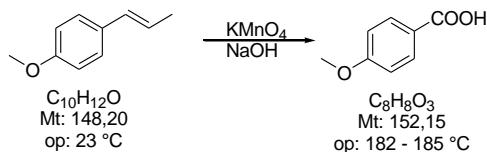
A kapott fehér kristályos anyagot tegyük egy 50 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba, adjunk hozzá 4,4 cm<sup>3</sup> étert, 1,1 cm<sup>3</sup> ecetsavat és 0,043 g Zn port és rázogassuk. Kb. 3 perc múlva a dibrómkoleszterin feloldódik, 5-10 perc rázogatós után pedig cink-acetát válik le fehér massa alakjában. Még öt percig tovább rázogatós a lombikot, majd cseppenként annyi vizet adunk a reakcióelegyhez, hogy a csapadék feloldódjon, és tiszta oldat keletkezzék. Öntsük le az oldatot a maradék cinkporról egy választótölcsérbe. Válasszuk el az éteres fázist és mossuk meg kétszer vízzel, majd egyszer 10%-os NaOH oldattal (az ecetsavnyomok eltávolítására), végül rázzuk össze az éteres oldatot egyenlő térfogatú telített nátrium-klorid oldattal, hogy víztartalmát csökkentjük. Szárítsuk meg vízmentes nátrium-szulfáttal, majd a leszűrt oldathoz adjunk 10 cm<sup>3</sup> metanolt és rotadeszten pároljuk be. Az éter lepárlása közben a koleszterin kristályosan kiválik az oldatból. Szűrjük ki a terméket és mossuk meg kevés hideg metanollal. Mérjük meg a termék olvadáspontját.

*Kérdések:*

- 1.) Hány kiralitás centrum található a koleszterinben és hány izomer írható fel?
- 2.) Milyen növényekben fordul elő szteránvázis vegyület?

### 6.3.10. AZ ANETOL KIVONÁSA ÁNIZSBÓL ÉS ÁTALAKÍTÁSA ÁNIZSSAVVÁ

Az ánizs (*Pimpinella anisum*) hazánkban is termesztett fűszer, illetve gyógynövény. A növény magja 2-5 % illóolajat tartalmaz, melynek fő komponense az anetol (4-metoxi-1-propenil-benzol). Az ánizsolajat az édesipar, likőripar és a kozmetikai ipar nagy mennyiségben használja fel és a gyógyászat is alkalmazza (étvágyjavító, szélhajtó, görcsoldó hatású). Az illóolaj az anetol mellett ánizsaldehidet és ánizssavat is tartalmaz, melyek az anetolból oxidatív átalakulással képződnek. Az ánizssav laboratóriumi körülmények között is könnyen előállítható az anetol lúgos közegben végrehajtott KMnO<sub>4</sub>-os oxidációjával.



*A gyakorlat célja:*

Az ánizsmagból vízgőzdesztillációval elkülönítjük az ánizsolajat. Az illóolajból oxidációval ánizssavat állítunk elő.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok: ánizsmag 20 g

diklórmetán	60 cm <sup>3</sup>
KMnO <sub>4</sub>	0,5 g
5 %-os KOH-oldat	1 cm <sup>3</sup>
10 %-os HCl-oldat	~1 cm <sup>3</sup>

a.) *Az ánizsolaj kinyerése:*

20 g elporított ánizsmagot és 100 cm<sup>3</sup> vizet tegyünk egy széles szájú gömblombikba és csatlakoztassuk a vízgőzdesztilláló berendezéshez. Kb. 200 cm<sup>3</sup> párlatot gyűjtünk össze. A desztilláció folyamán időnként zárjuk el a hűtővizet, ugyanis az ánizsolaj nagy anetol tartalma miatt 15 °C alatt megdermed és kiválhat a hűtő falán. A párlatot ezután jeges vízfürdőben hűtjük le és extraháljuk ki 3 x 20 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal. Az egyesített szerves oldatot szárítjuk meg MgSO<sub>4</sub> segítségével, majd rotadeszten pároljuk oldószermentesre. Kb. 0,5 g olajos terméket nyerünk.

b.) *Oxidáció:*

Oldjunk fel 0,5 g KMnO<sub>4</sub>-ot 6 cm<sup>3</sup> vízben és tegyük az oldatot egy mágneses keverővel ellátott 50 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba. Az ánizsolajhoz adjunk 1 cm<sup>3</sup> 5 %-os KOH oldatot és az emulziót keverés közben öntsük a permanganát oldathoz. Kevertessük az elegyet 10 percig, miközben az elegy hőmérséklete magától felmelegszik kb. 50 °C-ra és MnO<sub>2</sub> kiválása tapasztalható. Az oxidáció végbemenetelét jelzi az ibolyaszín eltűnése is. Ezután hűtjük le az oldatot és szűrjük ki a csapadékot. A lúgos oldat tartalmazza az ánizssav Na-sóját, amiből 10 %-os HCl hozzáadására fehér csapadékként kiválik az ánizssav. Szűrjük ki a terméket, szárítjuk meg szobahőmérsékleten. Ellenőrizzük az anyag tisztaságát op. méréssel és VRK-val. Futtatószer: toluol, detektálás UV fényben.

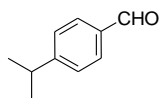
*Kérdések:*

- 1.) Az élő szervezetben milyen úton képződnek a fenilpropánok?
- 2.) Hogyan befolyásolják az aromás karbonsavak savasságát az aromás gyűrű szubsztituensei?

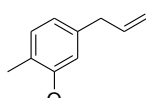
### 6.3.11. A FAHÉJALDEHID KIVONÁSA FAHÉJBÓL ÉS ÁTALAKÍTÁSA FAHÉJSAVVÁ

A háztartásokban gyakran használt fahéj a *Cinnamomum Cassia Blume* nevű, Ázsiában és Dél-Amerikában honos örökzöld fa kérge. A növény minden része tartalmaz illóolajat, a fahéj vízgőzdesztillációjával nyerhető barnás-vörös olajat kasszia-olajnak nevezik, amit a csemege és édesipar, valamint az illatszeripar és gyógyszeripar is felhasznál.

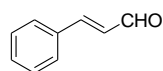
A drog 1-2% illóolajat tartalmaz, aminek fő komponense a fahéjaldehid (60-80%), ezenkívül tartalmaz benzaldehidet, eugenolt, kuminált, fahéjsavat stb.



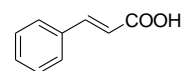
kuminál



eugenol



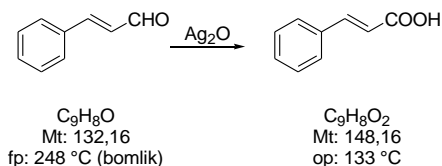
fahéjaldehid



fahéjsav

*A gyakorlat célja:*

Az illóolajat vízgőzdesztillációval kivonjuk a fahéjból, majd a fahéjaldehydet  $\text{Ag}_2\text{O}$ -al oxidálva fahéjsavvá alakítjuk.



*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	fahéj	20 g
	diklórmetán	60 cm <sup>3</sup>
	AgNO <sub>3</sub>	170 mg
	2,5M NaOH oldat	3 cm <sup>3</sup>

*a.) A fahéj olaj kinyerése:*

20 g elporított fahéjat és 100 cm<sup>3</sup> vizet tegyünk a vízgőzdesztilláló berendezés gömblombikjába és kb. 150 cm<sup>3</sup> párlatot gyűjtünk. Eleinte tejszerű fehér párlat jön, ha ez kitisztul a desztillációt fejezzük be. A párlatot extraháljuk ki 3 x 20 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal. Az egyesített szerves oldatot szárítsuk meg  $\text{MgSO}_4$ -on, majd pároljuk oldószermentesre.

*b.) Oxidáció:*

170 mg AgNO<sub>3</sub>-ot oldjunk fel 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O-ben és tegyük az oldatot mágneses keverővel ellátott 50 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba. Állandó keverés közben adjunk hozzá 0,5 cm<sup>3</sup> 2,5M NaOH oldatot. 5 percig kevertessük, majd ülepedés után szűrjük ki a csapadékot, kevés vízzel mossuk meg.

Adjunk a csapadékhhoz 2,5 cm<sup>3</sup> 2,5 mólos NaOH oldatot, és 50-60 °C-on három részletben adagoljuk az elegyhez a fahéjaldehydet tartalmazó illóolajat.

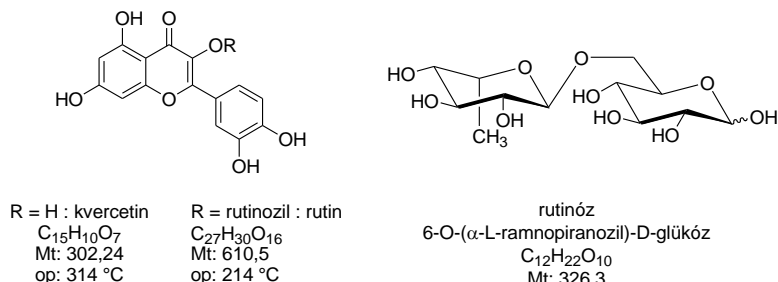
15 perces 50-60°C-on végzett keverés után szűrjük ki a csapadékot. A lúgos oldat tartalmazza a fahéjsav Na-sóját, amiből néhány csepp cc. HCl hatására sárga csapadékként kiválik a fahéjsav. A terméket szűrjük ki, szárítsuk meg szobahőmérsékleten. Az anyag tisztaságát ellenőrizzük op. méréssel és VRK-val. Futtatószer: toluol, detektálás: UV fényben

*Kérdések:*

- 1.) Miért nem alkalmas a permanganát a fenti oxidáció végrehajtására?
- 2.) Hogyan állítana elő fahéjsavat?

### 6.3.12. RUTIN IZOLÁLÁSA JAPÁN AKÁCVIRÁGBÓL ÉS ÁTALAKÍTÁSA KVERCETINÉ

A legelterjedtebb sárga növényi pigment a kvercetin (3,5,7,3',4'-pentahidroxi flavon), ami növényekben glikozidjai formájában fordul elő. A hazánkban is gyakori díszfa, a japán akác (*Sophora japonica*) virága, különösen annak bimbója közel 30 % rutint tartalmaz, ami a kvercetin és a rutinóz nevű diszaharid glikozidja.



A rutin P-vitamin hatású, azaz a hajszálerek vérzékenységét csökkenti. A gyógyászatban is alkalmazzák, mint pl. a Rutascorbin nevű tablettá egyik komponensét.

*Az izolálás elve:*

A japán akácvirágból 80 %-os etanollal forrón kioldjuk a rutint, ami az etanol bepárlása után kristályosan kiválik. A glikozidból az aglikont (kvercetin) savas hidrolízissel állítjuk elő.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:

japán akác virág	2,0 g
80 %-os etanol	25,0 cm <sup>3</sup>
96 %-os etanol	10,0 cm <sup>3</sup>
cc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2 cm <sup>3</sup>

*a.) A rutin izolálása:*

Egy 50 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba tegyünk 2 g japán akácvirágot (szárított bimbó) és adjunk hozzá 20 cm<sup>3</sup> 80 %-os etanolt. Vízfürdőn, visszafolyós hűtő alatt forraljuk 30 percig az elegyet, majd melegen redős szűrőpapíron szűrjük meg. A szűrőpapíron maradó kiextrahált növényi anyagot mossuk át 5 cm<sup>3</sup> meleg 80 %-os etanollal. Az alkoholos oldatot forgó bepárlón pároljuk be egytized részére, és annyi vizet adjunk hozzá, hogy meginduljon a rutin kristályosodása. Az anyagot szűrjük ki vákuumban, szárítsuk meg infralámpa alatt. Mérjük meg a rutin olvadáspontját és számítsuk ki a japán akácvirág rutintartalmát.

*b.) A kvercetin előállítása:*

Egy 50 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba tegyünk 0,1 g rutint és adjunk hozzá 10 cm<sup>3</sup> 96 %-os etanolt és 0,2 cm<sup>3</sup> tömény H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-at. Vízfürdőn, visszafolyós hűtő alatt forraljuk az elegyet 1 óra hosszat, majd lehűlés után adjunk hozzá 40 cm<sup>3</sup> desztillált vizet. A kvercetin sárga kristály formájában kiválik. Szűrjük ki az anyagot és infralámpa alatt szárítsuk meg. Mérjük meg a termék tömegét és ellenőrizzük a glikozid és az aglikon tisztaságát vékonyrétegkromatog-ráfias módszerrel. Futtatószer: benzol/etanol /hangyasav = 5/4/1 elegy. A monoszacharidok kimutatását ld. a 129. oldalon!



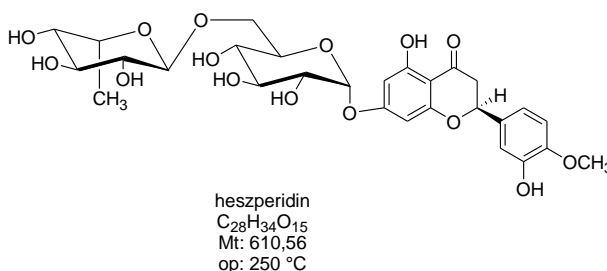
*Kérdések:*

- 1.) Milyen gyűrűrendszert tartalmaznak a flavonoidok?
- 2.) A diszaharidok mely csoportjába tartozik a rutinóz?
- 3.) Miért színes a kvercetin?

### 6.3.13. A HESZPERIDIN IZOLÁLÁSA NARANCSHÉJBÓL ÉS ÁTALAKÍTÁSA HESZPERETINNÉ

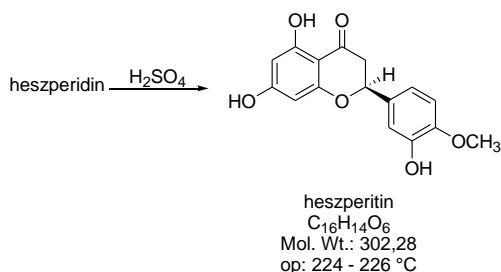
A heszperidin (7-( $\beta$ -rutinozil)-heszperetin) a citrus fajok héjában előforduló flavanon-glikozid. A szárított narancshéj kb. 2 % heszperidint tartalmaz.

A heszperidin savas hidrolízissel ramnózra, glükózra és a heszperetin nevű aglikonra bomlik. A glikozid csökkenti a hajszálerek vérzékenységét (P-vitamin hatás) hasonlóan a rutinhoz.



*Az izolálás elve:*

A szárított narancshéjból  $Ca(OH)_2$ -dal kioldjuk a heszperidint, amit a lúgos oldat savanyítása után szilárd formában izolálunk. A glikozid savas hidrolízisével előállítjuk az aglikont (heszperetin).



*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	szárított narancshéj	50 g
	$Ca(OH)_2$ (meszes víz)	200 cm <sup>3</sup>
	cc. HCl	~ 0,1 cm <sup>3</sup>
	etilén-glikol	10 cm <sup>3</sup>
	cc. $H_2SO_4$	0,5 cm <sup>3</sup>

*a.) A heszperidin izolálása:*

Tegyünk 50 g elporított száraz narancshéjat egy 500 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba és adjunk hozzá 200 cm<sup>3</sup> telített meszes vizet. Alaposan keverjük össze és ellenőrizzük az elegy kémhatását, ha szükséges akkor további meszes víz adagolással állítsuk be pH = 8-9-re.

Hagyjuk a keveréket 24 órán keresztül állni, majd nagyméretű Büchner-tölcséren szűrjük meg. A sárga színű szűrletet cc. HCl-val óvatosan savanyítsuk meg pH = 4-5-ig. A heszperidin amorf porként leválik. Ha nem válik le a termék, akkor rotadeszten pároljuk be az oldatot. A nyers heszperidint szűrjük ki, szobahőmérsékleten szárítsuk meg és mérjük meg az olvadáspontját.

b.) *A heszperidin savas hidrolízise:*

0,5 g heszperidinhez adjunk 10 cm<sup>3</sup> etilén-glikolt és 0,5 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-at és 30 percen át tartjuk 100 °C-os vízfürdőn. Ezután öntsük az elegyet 25 cm<sup>3</sup> vízre és a kivált heszperetint szűrjük ki és mossuk meg vízzel. Ellenőrizzük a glikozid és az aglikon tisztaságát vékonyréteg-kromatográfiai módszerrel. Futtatószer: benzol/etanol/hangyasav = 5/4/1 elegy.

Detektálás: UV-fényben.

c.) *A szénhidrátok kromatográfiai kimutatása:*

A heszperetin kiszűrése után nyert savas oldatot ammónia-oldattal semlegesítsük, majd rotadeszten pároljuk be szirup sűrűségűre. A cukrok kimutatására körpapír-kromatográfiai módszert alkalmazunk. Futtatószer: n-butanol/ecetsav/víz = 4/1/5 elegy. Detektálás: A kifejlesztett kromatogramot szárítsuk meg, majd permetezzük le a következő reagensek egyikével:

- a.) egyenlő térfogatú 0,1M AgNO<sub>3</sub>-oldat és 5M NH<sub>3</sub>-oldat keveréke
- b.) 0,5 cm<sup>3</sup> ánizsaldehyd, 9 cm<sup>3</sup> etanol, 0,5 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és 0,1 cm<sup>3</sup> ecetsav elegye

A lepermetezést követően tegyük a kromatogramot 5 percre 105°C-os szárítószekrénybe.

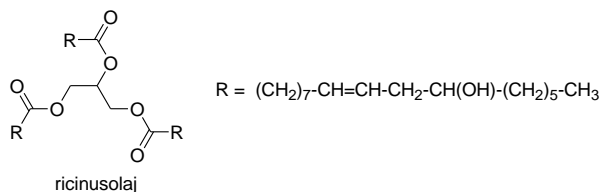
cukor	R <sub>f</sub> - érték	szín	
		a.	b.
glükóz	0,29	barna	kék
ramnóz	0,48	barna	zöld

*Kérdések:*

1.) Milyen különbségek vannak a kvercetin és a heszperetin alapváza között?

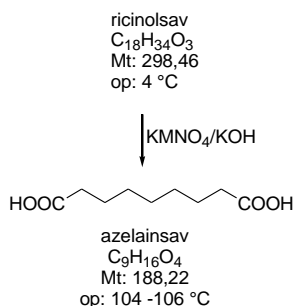
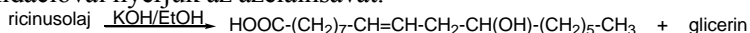
### 6.3.14. AZ AZELAINSAV ELŐÁLLÍTÁSA RICINUSOLAJBÓL

A hazánkban dísznövényként is ismert ricinus (*Ricinus communis*) magja közismerten erős méreg. A magból préssel nyerhető ricinusolaj már nem mérgező - a gyógyászatban hashajtóként, az iparban pedig kenőolajként használják. A ricinusolaj fő komponense a ricinolsav gliceridje. A ricinolsav az egyetlen természetben gliceridként előforduló telítetlen hidroxikarbonsav, melynek oxidációjával az azelainsav (heptán-dikarbonsav) állítható elő.



*Az előállítás elve:*

A ricinusolaj lúgos hidrolízisével ricinolsavat állítunk elő, amiből lúgos közegben végzett  $\text{KMnO}_4$ -os oxidációval nyerjük az azelainsavat.



*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	ricinusolaj	5 g
	KOH	6,3 g
	95 %-os etanol	10 cm <sup>3</sup>
	$\text{KMnO}_4$	13 g
	50 %-os $\text{H}_2\text{SO}_4$	6,0 cm <sup>3</sup>
	25 %-os $\text{H}_2\text{SO}_4$	30 cm <sup>3</sup>

5 g ricinusolajat hozzáadunk 5 g KOH és 10 cm<sup>3</sup> 95 %-os etanol elegyéhez és visszafolyós hűtő alatt 1 órán keresztül forraljuk. Ezután az oldatot vízre öntjük és 50 %-os  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldattal megsavanyítjuk. A ricinolsav a savas vizes oldat tetején gyűlik össze olajos formában. Öntjük az elegyet választótölcsérbe, a ricinolsavat válasszuk el a savas vizes oldattól és mossuk meg kétszer 3 cm<sup>3</sup> meleg vízzel. A ricinolsavat oldjuk fel 1,3 g KOH és 32 cm<sup>3</sup> víz elegyében. Egy 250 cm<sup>3</sup>-es háromnyakú lombikba tegyünk 13 g  $\text{KMnO}_4$ -ot és 150 cm<sup>3</sup> vizet és kevertessük, amíg a permanganát feloldódik. Az oldódást enyhe melegítéssel (~ 35 °C) segítjük elő. Ezután öntsük a ricinolsav lúgos oldatát egyszerre a permanganát oldatba keverés közben. Az elegy hőmérséklete kb. 70 °C-ra emelkedik. Kevertessük 30 percig az elegyet mialatt az oldat ibolya színe eltűnik. Ezután csepegtessünk az oldatba óvatosan 30 cm<sup>3</sup> 25 %-os  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatot, majd 100 °C-os vízfürdőn további 15 percig kevertessük. A forró oldatot szűrjük meg redős szűrőn, majd a kiszűrt  $\text{MnO}_2$ -ot 20 cm<sup>3</sup> forró vízzel mossuk át. Az egyesített vizes oldatokat rotadeszten pároljuk be 1/3 térfogatra, majd tegyük jeges vízbe. Az azelainsav fehér kristályos formában válik ki. Mérjük meg a tömegét és az olvadáspontját.

*Kérdések:*

- 1.) Hasonlítsa össze a mono- és dikarbonsavak savi erősségét!
- 2.) Hogyan tudná kimutatni a növényi olajok telítetlenségét?

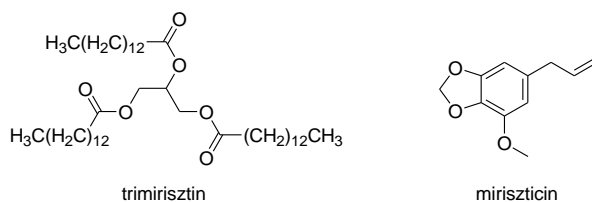
### 6.3.15. A SZERECSENDIÓ GLICERIDJÉNEK IZOLÁLÁSA ÉS ELSZAPPANOSÍTÁSA

A szerecsendió (*Myristica fragrans*) a Maluku szigeteken honos 6-10 m-re növény őrzőld fa. A trópusokon mindenütt termesztik, az Indonéziai szigetvilágban és Ceylonban, valamint Új-Guineában is.

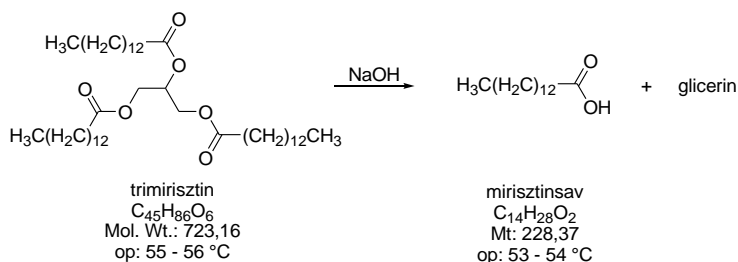
A szerecsendiót (muskátdiót) elsősorban fűszernek használható magja miatt termelik, de a korábbi századokban a muskátdiót Európában is nagy becsben tartották gyógyszerként: gyomorerősítő szerként, bőrbetegségek, rüh és bőrküütések ellenszereként. A szerecsendió hallucinogén hatással is rendelkezik, ezért kábítószeres kiegészítéseként, illetve pótszerként is felhasználják. E hatás fő hordozója a miriszticin, amelyről ismert, hogy a szervezetben meszkalinszerű amin származékká alakul át.

A drogban (magbél) 35-40% zsíros olaj van, ami préseléssel kivonható. Ennek fő komponense (75%) a mirisztinsav trigliceridje. A szerecsendió illóolajat is tartalmaz, melynek jellemző komponense a miriszticin (4-allil-6-metoxi-1,2-metiléndioxi-benzol), ez toxikus fenil-propán származék.

A maglepelben (Macis) illóolaj (75%), zsíros olaj (20%), valamint amilo-dextrin van.



A zsíros olajat éterrel kiextraháljuk, aceton hozzáadásával leválasztjuk a gliceridet (trimirisztin), ezt pedig NaOH-dal elszappanosítjuk.



*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	szerecsendió	5 g
	éter	50 cm <sup>3</sup>
	aceton	10 cm <sup>3</sup>
	6 mólus NaOH oldat	10 cm <sup>3</sup>
	etanol	10 cm <sup>3</sup>
	cc. HCl	7 cm <sup>3</sup>

*a.) A zsíros olaj kinyerése:*

5 g szerecsendiót porítsunk el kávédarálóval és tegyük 250 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer-lombikba. **Fülke** alatt adjunk hozzá 50 cm<sup>3</sup> étert és mágneses keverővel kevertessük 10 percig. Szűrjük le, a szűrletet rotadeszten pároljuk be. Az így nyert olajhoz adjunk 5-10 cm<sup>3</sup> acetont, míg fehér kristályos anyag nem kezd leválni. Hűtőszekrényben hűtsük le, majd szűrjük ki a fehér kristályos anyagot, a trimirisztint. Levegőn szárítsuk meg a terméket, mérjük meg a tömegét és számítsuk ki a szerecsendió gliceridtartalmát.

*b.) Elszappanosítás:*

A trimirisztinből mérjük ki 0,3 g-ot. Ehhez adjunk 10 cm<sup>3</sup> 6 mólus NaOH oldatot és 10 cm<sup>3</sup> etanolt. Az elegyet forraljuk vízfürdőn 1 órán keresztül. Forralás után öntsük 100 cm<sup>3</sup> vízbe, savanyítsuk meg 7 cm<sup>3</sup> cc. HCl-val. A kivált csapadékot szűrjük ki, mossuk egy kevés vízzel. Ellenőrizzük az anyag tisztaságát VRK-val. Futtatószer: benzol/etanol = 9/1, detektálás: jódgőzben.

*Kérdések:*

- 1.) Mit nevezünk szappannak ?
- 2.) A miriszticin permanganátos oxidációja miriszticinsavat eredményez. Írja fel a reakcióegyenletet!

### **6.3.16. PAPRIKASZÍNEZÉKEK OSZLOPKROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSA**

A paprikaextrakt általában karotinoidokat, kapszantint, kapszorubint, kriptoxantint, flavonoid-glikozidokat stb. tartalmaz.

*A gyakorlat kivitelezése:*

Felhasznált anyagok:	paprika őrlemények	0,5 g
	diklórmetán	50 cm <sup>3</sup>
	szilikagél	5 g

0,5 g Őrölt paprikát jól rázzunk össze 10 cm<sup>3</sup> diklórmetánnal, majd szűrjük meg az elegyet. Vékonyrétegekromatográfias módszerrel vizsgáljuk meg az oldat összetételét (futtatószer: diklórmetán, detektálás: UV- ill. látható fényben). Ezután pároljuk be a paprika extraktot. Készítsünk 5 g szilikagélből diklórmetán segítségével nedvesen töltött oszlopot, és vigyük fel a minta oldatát a töltetre. Diklórmetánnal végezzük az eluálást és a lecsepegő oldatot válasszuk 2-2 cm<sup>3</sup>-es frakciókra. Vizsgáljuk meg valamennyi frakció összetételét VRK segítségével.